

dungen haben wir Cyclohexylhydrazin (85 %), n-Propylhydrazin (88 %), Isopropylhydrazin (95 %) und Benzylhydrazin (85 %) hergestellt. Auch Phenyl-magnesiumbromid reagiert mit Ib unter Diaziridin-Bildung. Eingegangen am 13. Februar 1961 [Z 51]

¹⁾ E. Schmitz, *Angew. Chem.* 73, 23 [1961].

Reaktion von N-Nitroso-N-methyl-acetamid mit Li-organischen Verbindungen

Von Dr. H. REIMLINGER

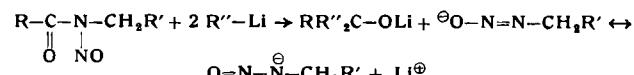
European Research Associates Brüssel

Die Reaktionsfähigkeit der N-Nitroso-N-alkyl-acetamide gegenüber Grignard-Verbindungen wurde von K. Heyns und W. v. Bebenburg¹⁾ gezeigt. Der Reaktionsablauf blieb jedoch ungeklärt. Wir untersuchten die Reaktion von Phenyl-lithium bzw. Methyl-lithium mit N-Nitroso-N-methyl-acetamid.

Die ätherischen Lösungen von 2 Mol der Li-organischen Verbindungen wurden bei -20 °C während 30 min in die Ätherlösung der Nitroso-Verbindung eingetropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Liebermann-Test auf Nitroso-Gruppen war nach Zugabe der Li-organischen Verbindun-

gen negativ. Der während der Reaktion entstandene Niederschlag wurde von der ätherischen Phase abgetrennt. Bei dessen Hydrolyse entstand Diazomethan neben Diphenyl-methyl-carbinol bzw. tert. Butanol. Geringe Mengen an Diazomethan und tert. Alkohol wurden bei der Aufarbeitung der ätherischen Phase isoliert. Die Gesamtausbeuten sowohl an Diazomethan als auch an Carbinol betrugen ungefähr 80 % d. Th.

Der Angriff der Li-organischen Verbindung erfolgt demnach an der Carbonyl-Gruppe, was im Einklang steht mit der von R. Huisgen²⁾ gezeigten hohen acylierenden Aktivität der Nitroso-acyl-amine.



Das in Äther unlösliche Gemisch aus Lithium-methyl-diazotat und Carbinolat liefert bei der Hydrolyse den Alkohol und Diazomethan.

Über weitere Reaktionen der Nitroso-acylamine mit Grignard-Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 24. Februar 1961 [Z 61]

¹⁾ *Chem. Ber.* 86, 278 [1953] - ²⁾ *Liebigs Ann. Chem.* 573, 163 [1951]; mit J. Reinertshofer, ebenda 575, 174 [1952].

Versammlungsberichte

Kolloquium im Chemischen Institut der Universität Bonn

am 17. Januar 1961

E. W. BECKER, Karlsruhe: Erzeugung und Verwendung kondensierter Molekularstrahlen.

Vortr. zeigte, welche Vorteile sich bei der Verwendung von Düsen für die Erzeugung von gewöhnlichen Molekularstrahlen erzielen lassen: Durch die adiabatische Expansion des Gases in der Düse bzw. im Raum vor der Düsenmündung wird der Wärmeinhalt des Gases zu einem erheblichen Teil in geordnete Bewegungsenergie umgesetzt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße der Teilchen untereinander auf ihrem Weg durch das Hochvakuum erheblich vermindert. Der Erfolg ist eine beträchtliche Steigerung der im Hochvakuum aufrecht erhaltbaren Strahlintensität. Bringt man die Düse auf eine Temperatur, die in der Nähe der Siedetemperatur des zur Strahlerzeugung benutzten Gases liegt, so kann durch die adiabatische Expansion des Gases eine teilweise Kondensation erreicht werden. Die kondensierten Bereiche des Strahles lassen sich teilweise in das Hochvakuum überführen und bilden einen „kondensierten Molekularstrahl“. Da die kondensierten Bereiche des Strahles wegen ihrer großen effektiven Masse und der damit verbundenen geringen ungeordneten Geschwindigkeit eine wesentlich größere effektive Mach-Zahl haben als die nichtkondensierten Teilchen, lassen sich mit „kondensierten Molekularstrahlen“ um Größenordnungen höhere Teilchenstromdichten im Hochvakuum aufrecht erhalten als mit nichtkondensierten Molekularstrahlen. Es wurden Möglichkeiten diskutiert, solche kondensierten Molekularstrahlen für die Injektion von Kernbrennstoffen in Kernfusionsapparaturen zu verwenden. Als Strahlgas ist dabei Deuterium oder ein Gemisch aus Deuterium und Tritium vorgesehen. Die Düse wird in diesem Falle zweckmäßig mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlt. Für bestimmte Probleme der Grundlagenforschung sind auch Strahlen aus kondensiertem ⁴He und ³He von Interesse, die sich durch Vorkühlen der Düse mit flüssigem Helium erzeugen lassen. [VB 433]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 17. Januar 1961

H. H. SCHLUBACH, Starnberg: Die löslichen Kohlehydrate unserer Brotgetreide und ihre Biogenese.

Es wurde zusammenfassend über den Kohlehydratstoffwechsel im Roggen¹⁾ und im Weizen²⁾ berichtet. In der Gerste vollzieht er sich anscheinend analog. Im Hafer nähert er sich dagegen demjenigen in den Gräsern³⁾, denn es wurden nur wenig oder garnicht verzweigte Oligo- und Polysaccharide vom Phlein-Typ gefunden. Im Hafer findet ihr Aufbau auch auf der Neokestose statt, einem Trisaccharid, das durch Anlagerung eines Fructosylrestes an die Glucoseshälfte der Saccharose entstanden ist und bereits im Weizen³⁾ nachgewiesen wurde.

¹⁾ H. H. Schlubach u. H. O. A. Koehn, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 126 [1958].

²⁾ H. H. Schlubach u. F. Lederer, ebenda 635, 154 [1960].

³⁾ H. H. Schlubach, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* [Wien] 15, 1 [1958].

Die beiden in *Aspergillus niger* aufgefundenen Transfructosidase⁴⁾ konnten auch im Hefeninvertin nachgewiesen werden. Während aber in *Aspergillus niger* die Inulase überwiegt, herrscht im Hefeninvertin die Phleinase weitgehend vor. Dementsprechend wurden auch von Barker und Mitarb.⁵⁾ bei der Einwirkung von *Aspergillus niger*-Enzym auf eine konzentrierte Saccharoselösung die Isokestose mit den (2-1)-Bindungen des Inulintyps gefunden, von Bell und Mitarb.⁶⁾ mit Hefeninvertin die Kestose mit den 2-6-Bindungen des Phleinintyps. In *Inula helenium* und den anderen inulinbildenden Pflanzen ist nur Inulase enthalten, in den Gräsern nur die Phleinase. In den Getreidearten sind beide Enzymarten konkurrierend unter Bildung von verzweigten Oligo- und Polysacchariden wirksam, die zugleich 2-1- und 2-6-Bindungen der Fructosylreste aufweisen, in den Halmen überwiegend die Phleinasen, in den Ähren die Inulasen.

Die Annahme von C. S. Hudson und Mitarb.⁷⁾, daß die Inulase von der Saccharose und verwandte Oligosaccharide spaltenden β -Fructofuranosidase verschieden ist, wurde bestätigt, die Verschiedenheit der letzteren auch von der Phleinase für wahrscheinlich gehalten. Die Mißerfolge, eine reine Saccharase zu isolieren, sind deshalb möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Inulase und die Phleinase bei der Konzentrierung der Saccharase mitgeschleppt wurden. [VB 431]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 9. Februar 1961

D. DIETRICH BRAUN, Darmstadt und Mainz: Stereospezifische Polymerisation mit alkalimetallorganischen Verbindungen.

Bei der Polymerisation von Styrol mit Alkynatrium-Verbindungen erhält man in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei etwa -20 bis -30 °C taktisches Polystyrol, das in seinen Eigenschaften dem mit Ziegler-Katalysatoren hergestellten entspricht. Ähnlich liefern auch die Kaliumalkyle taktische Polymerivate. Der Alkylrest kann sehr variiert werden; er kann sowohl linear als auch verzweigt sein oder aliphatisch. Die als Katalysatoren wirksamen Verbindungen werden entweder aus den betreffenden Alkylhalogeniden mit Natrium- oder Kalium-Pulver oder durch Spaltung von aliphatischen Äthern mit Natrium oder aus Dialkylquecksilber und Natrium erhalten. Daraus ergibt sich, daß für die stereospezifische Polymerisation mit Alkalimetallalkylen die Anwesenheit anorganischer Salze wie Natriumchlorid nicht erforderlich ist, was im Gegensatz zu den Befunden bei den sonst in mancher Hinsicht ähnlichen Alfin-Katalysatoren steht. Die Polymerisation verläuft heterogen an der Oberfläche der festen Katalysatoren, die Taktizität der erhaltenen Polymeren steigt mit fallender Polymerisationsgeschwindigkeit an.

Im Gegensatz zu den heterogenen Natrium- und Kaliumalkylen sind die entspr. Lithium-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen

⁴⁾ H. H. Schlubach, G. Hohn u. K. Repenning, *Liebigs Ann. Chem.* 627, 123 [1959].

⁵⁾ S. A. Barker, E. J. Bourne u. T. R. Carrington, *J. chem. Soc. [London]* 1954, 2125.

⁶⁾ D. Gross, P. H. Blanchard u. D. J. Bell, ebenda 1954, 1727.

⁷⁾ M. Adams, N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 1369 [1943].

löslich. Sie initiieren die Polymerisation von Styrol im homogenen Medium, wobei vermutlich Assoziate der lithiumorganischen Verbindungen die stereospezifische Polymerisation starten, während die nicht assoziierten Anteile nur ataktische Polymere liefern, die von den taktischen mit den bekannten Methoden abgetrennt werden müssen. Die Stabilität der sterischen Konfiguration des taktischen Polystyrols ist erstaunlich groß; so tritt z. B. mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 50 °C zwar starker Abbau des Polystyrols ein, ohne daß jedoch die Taktizität verloren geht. Dagegen wird optisch aktives 2-Phenylbutan als Modellverbindung unter den gleichen Bedingungen sehr rasch racemisiert. Auch der Ersatz des α -Wasserstoffatoms im Polystyrol durch Kalium hat keinen Einfluß auf die Taktizität des Polymeren, da anschließend durch Hydrolyse unverändert taktisches Polystyrol zurück erhalten wird; dabei tritt nur sehr geringer Kettenabbau ein.

Die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat mit alkalimetallorganischen Initiatoren ist stark vom Lösungsmittel abhängig; in polaren Medien wie Dimethoxyäthan bilden sich Polymerate mit vorzugsweise syndiotaktischer Anordnung, in apolaren Systemen wie Toluol vornehmlich solche mit isotaktischer Struktur. Die Polymerisationstemperatur hat dabei nur relativ geringen Einfluß auf die Art der Anordnung der Monomerbausteine. Der Taktizitätsgrad kann mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz bestimmt werden. [VB 434]

GDCh-Ortsverband Harz

Clausthal-Zellerfeld, am 3. Februar 1961

G. REHAGE, Aachen: Diffusion in Gelen und konzentrierten hochmolekularen Lösungen.

Von unvernetztem, löslichem Polystyrol wurde der Diffusionskoeffizient in Toluol und Cyclohexan zwischen 30 °C und 50 °C bis zu einem Polystyrol-Gehalt von 30 Gew.-% interferometrisch ermittelt.

Im System Polystyrol-Toluol nahm der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration des Polymerats zu. Der Diffusionskoeffizient wurde in einen hydrodynamischen und einen thermodynamischen Faktor zerlegt, wobei der thermodynamische Faktor mit Hilfe früher ausgeführter osmotischer Messungen bestimmt wurde¹⁾. Der hydrodynamische Faktor ließ sich durch die Beweglichkeit, den Reibungskoeffizienten oder den Sedimentationskoeffizienten ausdrücken. Somit war auch der Konzentrationsverlauf dieser Größen ohne direkte Messung bekannt.

Die Aktivierungsenergien der Diffusion stimmten bis zu einer Konzentration von 15 % Polystyrol gut mit den früher aus Viscositätsmessungen ermittelten Aktivierungsenergien überein²⁾.

Im System Polystyrol-Cyclohexan trat im Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten bei einem Polystyrol-Gehalt von ca. 8 % ein deutliches Minimum auf. Es wurde gezeigt, daß dieses Minimum wegen der in diesem System unterhalb 30 °C stattfindenden Entmischung auftreten muß.

Von vernetztem Polystyrol wurde der Diffusionskoeffizient in Chloroform, Chlorbenzol, Toluol und Cyclohexan bei 30 °C im gesamten Bereich bis zur Sättigungskonzentration gemessen. Die Mischphasen stellen hier Gele dar. In allen Fällen wächst der Diffusionskoeffizient, bei der Sättigungskonzentration beginnend, mit steigender Konzentration des Polymerats, durchläuft ein Maximum, fällt anschließend um mehrere Zehnerpotenzen ab und wird dann im Glasbereich nahezu konstant. Mit Hilfe allgemeiner

¹⁾ G. Rehage u. H. Meys, J. Polym. Sci. 30, 271 [1958].

²⁾ E. Jenckel u. G. Rehage, Makromolekulare Chem. 6, 243 [1951].

thermodynamischer Überlegungen konnte gezeigt werden, daß in vernetzten Systemen ein Maximum auftreten muß.

Die pro Zeiteinheit vom Polymerat aufgenommene Lösungsmittelmenge wächst proportional \sqrt{t} (t = Zeit). Der Anstieg ist um so größer, je „besser“ das Lösungsmittel ist, d. h. je mehr Lösungsmittel vom (vernetzten) Polymerat maximal aufgenommen werden kann. [VB 440]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 24. Januar 1961

G.-M. SCHWAB, München: Der elektronische Faktor in der Kontakt-Katalyse.

Die Bedeutung von Elektronenübertragungen für katalytische Reaktionen ging ursprünglich aus Messungen an Legierungen her vor, wobei sich Donator- und Acceptorreaktionen unterscheiden ließen. Die Ergebnisse ließen sich dann auf Halbleiter übertragen, wobei eine p- oder n-Dotierung die Aktivierungsenergie beeinflußt. Neue Ergebnisse liegen insbesondere für den Träger-Effekt vor, wo eine Dotierung eines halbleitenden Trägers die Aktivierungsenergie an dem auf ihm aufgetragenen Metall verändert. Während z. B. das Kalium in dem technischen Ammoniak-Kontakt als Dotierung des Aluminiumoxyds die dehydrierende Wirkung des Eisens erheblich erhöht, ist ein vergleichbarer Effekt bei der Ammoniak-Synthese selbst nicht vorhanden, die offenbar keine Donator-Reaktion ist. Hingegen konnten bei der Äthylen-Hydrierung an Nickel auf Zinkoxyd Dotierungs-Effekte gefunden werden. Diese wurden über größere Temperaturgebiete verfolgt und Adsorptions- und Aktivierungsenergien kinetisch gemessen. Eine Dotierung mit Galliumoxyd z. B. erhöht die Aktivierungsenergie und erniedrigt die Adsorptionsenergie so stark, daß bei keiner Temperatur mehr die Desorption des Äthylenes die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kompensiert, das übliche Temperaturmaximum also verschwindet. Theoretisch werden die gefundenen Effekte der Träger-Dotierung auf eine Gleichterichterwirkung zurückgeführt, die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Elektronendichte und dem Fermi-Niveau dagegen auf eine Beeinflussung der Adsorptionsenergie des Übergangszustandes. [VB 429]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 31. Januar 1961

HERBERT ARNOLD, Brackwede i. W.: Über strukturchemische Einflüsse auf die cytostatische Wirkung in der Reihe der N-Lost-phosphamidester.

Der hydrolytische Abbau des hexacyclischen N-Lost-phosphamidesters, der die wirksamste Verbindung dieser Substanzklasse ist, ermöglicht Einblicke in die chemische Umwandlung dieses Präparats in vivo. Er wird im Organismus aus einer inaktiven Form zu einer aktiven Form abgebaut, indem der als zytostatische Wirkgruppe im Molekül in N-phosphorylierter Form vorliegende Bis(β -chloräthyl)-amin-Rest in Abhängigkeit von Temperatur und pH langsam entacyliert und als freie Base abgespalten wird. Durch die Wiederherstellung der basischen Funktion werden die beiden β -ständigen Chloratome stark reaktiv, so daß der bekannte zytostatische Effekt zur Auswirkung kommt. An Hand von Vergleichen mit im Phosphamidester-Teil des Moleküls variierten Analoga konnte bei experimentellen Tiertumoren festgestellt werden, daß das hexacyclische N-Lost-phosphamidester-Derivat bei guter Verträglichkeit die besten curativen Eigenschaften besitzt, die nicht nur im Tierversuch, sondern auch in der Humanmedizin bei der chemotherapeutischen Behandlung von Tumorkranken zu beobachten sind. [VB 423]

Rundschau

Die Abtrennung des Yttrium-90 von Strontium-90 und die Bestimmung von Spuren ^{90}Sr in ^{90}Y beschreiben R. F. Doering, W. D. Tucker und L. G. Stang jr. Zur Trennung bindet man das ^{90}Y -haltige ^{90}Sr an Kationenaustauscher Dowex-50 und eluiert mit 0,5-proz. Citronensäure-Lösung, die auf pH = 5,5 eingestellt ist. ^{90}Y wird als Citrat-Komplex in 98 % Ausb. eluiert, das Verhältnis $^{90}\text{Sr} : ^{90}\text{Y}$ ist $< 10^{-8}$. Auf diese Weise kann man das u. a. in der Krebstherapie erfolgversprechende ^{90}Y im Bedarfsfall rasch und sauber von seiner Muttersubstanz abtrennen. Zur Bestimmung von Spuren ^{90}Sr in der gewonnenen Lösung versetzt man mit inaktivem Y und Sr als Träger und läßt die citronensäurehaltige Lösung durch eine Anionenaustauscher-(Dowex-1X10)-Säule (OH^- -Form) laufen. Y wird als Citrat-Komplex größtenteils zurückgehalten. Das Eluat wird eingedampft und die Aktivität ohne und mit Aluminium-Absorber (220 mg/cm², zur Bestimmung

des restlichen ^{90}Y) gemessen. Noch 0,02 μC ^{90}Sr bei Gegenwart von 100 μC ^{90}Y lassen sich erfassen. (J. inorg. nucl. Chem. 15, 215 [1960]). — Ko. (Rd 577)

Alkali- und Erdalkalithiosilicate stellten A. Weiss und G. Rocktaschel dar. Eine zweiteilige, evakuierte Ampulle enthält auf der einen Seite Alkali- bzw. Erdalkalisisolid, auf der anderen Schwefel. Beide Ampullenzenzen lassen sich unabhängig voneinander heizen. Das Silicid wurde tagelang auf 300 bis 680 °C erhitzt, der Schwefeldampfdruck durch die Temperatur der Schwefelzone der Ampulle (um 450 °C) eingestellt. Dargestellt wurden u. a. Ca_2Si_4 , weißes, an der Luft zersetzliches Pulver, das orthorhombisch kristallisiert und isolierte SiS_4 -Tetraeder enthält, ferner CaSi_3S_5 und CaSi_3S_3 ; Li_2SiS_3 , farblos, enthält eindimensionale unendliche Kettenanionen $(\text{SiS}_3^{2-})_\infty$, und Li_4SiS_4 , weiß. Analog