

wirklichkeit einer RC-Methode durch R. Bertram⁵) auf Grund der früher vorgeschlagenen Methode der RC-Titration.). Man arbeitet zunächst mit einem Elektrodenystem mit galvanischem Kontakt mit dem Meßgut, eine Methode, bei der Leitfähigkeitsänderungen von 10^{-11} bis $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an einer Frequenzwanderung eines Generators von 0–10 MHz direkt abgelesen werden können, wobei Leitfähigkeit und Frequenz über den gesamten Bereich einander proportional sind. Die hohe Meßempfindlichkeit dieser Methode wurde an Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril demonstriert. [VB 437]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld

am 8. Februar 1961

L. HORNER, Mainz: *Präparative und analytische Bedeutung phosphor-organischer Verbindungen.*

Polarität und Sauerstoffaffinität sind zwei wesentliche Schlüssel zum Verständnis des reaktiven Verhaltens des dreibindigen Phosphors. Diese Eigenschaften wurden an Beispielen belegt⁶). Ausgehend von den klassischen Untersuchungen von H. Staudinger und Mitarbb. über Phosphenimine und Phosphinylen (1919) wurden Umfang und Grenzen der Olefinierung mit Ylidien nach Wittig und mit metallierten Phosphinoxyden, Phosphen- und Phosphonsäureestern diskutiert. Neu ist die Autoxydation der drei zuletzt genannten Verbindungstypen, die in guter Ausbeute zu Olefinen führt. Beispiel: Metalliertes Diphenylbenzyl-phosphinoxyd liefert in 86 % Ausbeute Stilben. Stilbene entstehen auch bei der Behandlung von Aldehyden mit Alkalosalzen der Diphenylphosphinogen Säure, welche durch Spaltung von Triphenyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid gewonnen werden können. α -Diazo-phosphinoxyde sind über die α -Amino-phosphinoxyde und anschließende Diazotierung zugänglich. Durch die Darstellung optisch aktiver tert. Phosphine (Methyl-n-propyl-phenylphosphin I $[\alpha]_D = +14,9^\circ$, Methyl-allyl-phenylphosphin II $[\alpha]_D \sim -10^\circ$) eröffnet sich ein wertvoller Einblick in die räumliche Struktur der tert. Phosphine: das Phosphoratom steht an der Spitze einer schlanken, starren Pyramide. I behält in siedendem Toluol über 3 h seine Drehung fast unverändert bei, racemisiert aber bei der Destillation unter Normaldruck (ca. 230 °C).

Durch Alkylierung erhält man aus I bzw. II andere optisch aktive Phosphoniumsalze; durch Alkalibehandlung der optisch aktiven Phosphoniumsalze bzw. durch direkte Oxydation von I können die enantiomorphen Formen des Phosphinoxyds von I dargestellt werden. An diesen Arbeiten waren beteiligt die Herren H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck.

[VB 435]

⁵) R. Bertram, unveröffentl. Versuche.

⁶) R. Huber u. K. Cruse, Angew. Chem. 68, 178 [1956].

⁷) Vgl. Angew. Chem. 68, 473 [1956].

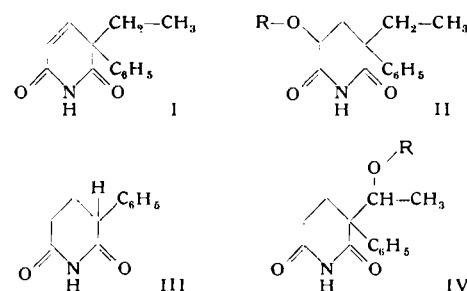
Gemeinsame Tagung der deutschen, französischen und schweizerischen Biochemiker

Zürich, 10. bis 12. Oktober 1960

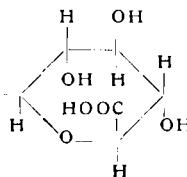
J. KEBRLE, W. RIESS, KARL HOFFMANN, J. P. VUILLEMIER und K. BERNHARD, Basel: Über den Metabolismus von α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid.

Dieser Vortrag ist, Angew. Chem. 73, 43 [1961], unkorrekt referiert worden, weshalb der Inhalt nochmals wie folgt wiedergegeben sei:

Nach der Verfütterung von racemischem α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid an Hunde lassen sich aus dem Urin vier Metaboliten isolieren, denen die Formeln I–IV zukommen:



II und IV sind Glucuronide, d. h. R bedeutet:



Die Vermutung, daß die Abbauprodukte paarweise zusammengehören und spezifisch aus den beiden optischen Antipoden des Phenyl-äthyl-glutarimids entstanden sein könnten, wurde nach Verfütterung der reinen optischen Antipoden bestätigt. Die (+)-Verbindung wird im Glutarimid-Ring, die (-)-Verbindung in der Äthyl-Seitenkette hydroxyliert und in Form der Glucuronide ausgeschieden. Der pharmakologisch interessante Befund, daß rechtsdrehendes α -Phenyl- α -äthyl-glutarimid im Test ca. dreimal so wirksam ist wie linksdrehendes, dürfte hinsichtlich des Zusammenhangs von chemischem Aufbau und pharmakologischer Wirkung der Substanz interessante theoretische Probleme aufwerfen.

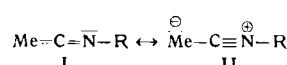
[VB 444]

Rundschau

Mikro-Analysatoren mit Elektronen-Sonde beschreibt H. Birks. In der von R. Castaing mitgeteilten Anordnung wird ein Elektronenstrahl von 10–50 kV bis auf 1μ Durchmesser gebündelt und trifft auf das Untersuchungsobjekt (Metalloberflächen, Gefügebestandteile), wo er je nach Unterlage eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt, die zur quantitativen Bestimmung des Objektes benutzt wird. Da die Röntgenstrahlung nur von einer 1μ dicken Schicht ausgeht, lassen sich Materialmengen bis zu $1 \mu\text{g}$ untersuchen. Die Methode kann für alle festen und leitenden oder leitend gemachten Materialien herangezogen werden. Die untersuchte Fläche läßt sich gleichzeitig visuell mit einem Mikroskop beobachten. Die Empfindlichkeit kommerzieller Geräte liegt für Elemente der Ordnungszahlen 20 bis 92 bei 0,01–0,1 %, für 12 bis 20 bis zu 0,1 %. Für Elemente der Ordnungszahlen unter 12 treten die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei der Fluoreszenz-Röntgenspektroskopie. Der Hauptanwendungsbereich der Methode dürfte in der Metallkunde liegen. In den USA, England, Japan und Frankreich kommerziell erhältliche Geräte kosten von 60000 bis 100000 \$. (Analytic. Chem. 32, No. 9, 19A [1960]). —Se. (Rd 560)

Die Donator-Acceptor-Eigenschaften von Isonitrilen in Metallkomplexen untersuchten F. A. Cotton und F. Zingales an Hand der Frequenzänderungen der C–N-Valenzschwingung bei Änderung des Bindungspartners. Bei reinen Isonitril-Komplexen nullwertiger Metalle (z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C})_6\text{Cr}$) ist die C–N-Valenzschwingungsfrequenz gegenüber dem freien Isonitril um 60 bis 200 cm^{-1} erniedrigt. Dies spricht für eine relativ starke Donatorwirkung des Metalls, d. h. für eine Bevorzugung der Resonanzformel I gegenüber

II. Bei reinen Isonitril-Komplexen ein- und zweiwertiger Metalle (z. B. $(\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C})_4\text{AgClO}_4$) liegen die Frequenzen höher, häufig sogar höher als beim freien Isonitril. Die Donatorwirkung des positiven (elektrophilen) Metalls ist kleiner, Resonanzformel II



stärker bevorzugt. In gemischten Isonitril-carbonylen nullwertiger Metalle liegt die C–N-Valenzschwingung in der Nähe des Wertes für das freie Isonitril; die Acceptorwirkung des Isonitrils ist kleiner als die von CO, die Resonanzformel II daher im Verhältnis zu reinen Isonitril-Me(0)-Komplexen stärker begünstigt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 351 [1961]). —Ko. (Rd 620)

Komplexe Cuprate(III) stellte L. Jenšovský durch anodische Oxydation einer Kupferanode in alkalischer, periodat- oder tellurat-haltiger Lösung dar. Die Stromausbeute in Perjodat-Lösungen ist bei $\text{pH} = 10,2$ maximal; sie erhöht sich mit steigender Temperatur. Bei Tellurat-Lösungen ist die Stromausbeute von der Temperatur praktisch unabhängig. Aus konzentriert alkali-schen Lösungen (6 m KOH) scheidet sich nach einiger Zeit feste $\text{K}_7(\text{Cu}(\text{JO}_4)_2)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ aus. (Z. anorg. allg. Chem. 307, 219 [1961]; vgl. auch 307, 209 [1961]). —Ko. (Rd 617)

Über die kristallographische Untersuchung von Aluminiumthiophosphat berichten A. Weiss und H. Schäfer. AlPS₄, erhalten durch Erhitzen von AlP auf 650 °C in Schwefel-Atmosphäre, ist isoster mit SiS₂, sehr hygroscopisch und zersetzt sich