

Diese Umsetzungen, die bislang nicht unter Stickstoff durchgeführt wurden, lassen sich so erklären, daß aus I unter Verlust von Stickstoff und Schwefeldioxyd Dehydrobenzol (II) entsteht, das dann in bekannter Weise zu den Produkten weiterreagiert.

Die Reaktionen von I werden weiter untersucht, insbes. im Hinblick auf sein Verhalten im Gaszustand.

Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 90]

¹⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960]. — ²⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, unveröffentlichte Arbeiten. — ³⁾ M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 [1960].

Dünnschichtchromatographie von Nucleinsäure-Derivaten an Anionenaustauscher-Schichten

Von Dr. K. RANDE RATH

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Die Dünnschichtchromatographie¹⁾ läßt sich nicht ohne weiteres auf Nucleinsäure-Derivate übertragen. Da diese stabile Ca-Komplexe bilden, ist vermutlich der in den Schichten enthaltene Gips dafür verantwortlich. Wir haben deshalb gips-freie Kieselgel-Schichten hergestellt, an denen sich auch Nucleosidpolyphosphate chromatographieren lassen. Als Bindemittel hat sich Kollodium bewährt²⁾. Methanol-Ammoniak-Wasser-Gemische sind als Laufmittel brauchbar. Besonders gute Nucleotidtrennungen konnten wir an Schichten aus Ecteola-Cellulose³⁾, einem schwach basischen Anionenaustauscher, erzielen (Bindemittel: Kollodium). Tabelle 1 zeigt R_F -Werte einiger Adenin-Nucleotide (Kapazität des Austauschers 0,41 mÄq N/g; Elutionsmittel 0,15 m NaCl, aufsteigend). Für 10 cm Laufstrecke, die zur Trennung im allgem. ausreicht, werden nur etwa 15 min benötigt. Die chromatographierten Verbindungen lassen sich mit einer UV-Lampe nachweisen. Da die Ecteola-Schicht wesentlich schwächer UV-Licht absorbiert als die Kieselgel-G-Schicht, liegt die Erfassungsgrenze sehr niedrig, für Adenin-Verbindungen bei etwa 10^{-8} Mikromol.

Substanz	R_F -Wert
3'-AMP	0,48
5'-AMP	0,57
ADP	0,36
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -methyl-pyrophosphat ...	0,46
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -phenyl-pyrophosphat ...	0,32
ATP	0,21

Tabelle 1

Auch Nucleobasen und Nucleoside können an der Austauscherschicht mit verd. Salzlösungen getrennt werden. Hier handelt es sich um Adsorptions- bzw. Verteilungsvorgänge. Wir prüfen z. Zt. Schichten aus nicht modifizierter Cellulose auf ihre Verwendbarkeit in der Dünnschichtchromatographie.

Vorteile der Chromatographie an Ionenaustauscher-Schichten sind die Schnelligkeit und die Trennbarkeit geringer Mengen ähn-

licher Verbindungen unter schonenden Bedingungen. Das Hauptanwendungsgebiet dürfte in der Biochemie liegen.

Eingegangen am 5. Juni 1961 [Z 98]

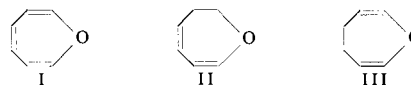
¹⁾ E. Stahl, Chemiker-Z. 82, 323 [1958]. — ²⁾ Vorschlag von Dipl.-Chem. Erika Ehrhardt, Darmstadt. — ³⁾ E. A. Peterson u. H. A. Sober, J. Amer. chem. Soc. 78, 751 [1956].

3-Benzoxepin

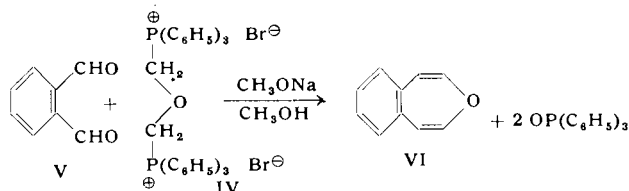
Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. G. POHL

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Oxepin (I), wegen seiner Beziehungen zu Furan, Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen von erheblichem theoretischen Interesse, ist bis heute unbekannt. Den Arbeitskreisen von J. Meinwald¹⁾ und von W. Parkham²⁾ gelang die Synthese von 2,3-Dihydrooxepin (II), uns³⁾ die von 4,5-Dihydrooxepin (III), keinem jedoch die Dehydrierung zum Oxepin I.



Wir konnten jetzt unsubstituiertes⁴⁾ 3-Benzoxepin (VI)⁶⁾ mittels einer modifizierten Wittig-Reaktion⁵⁾, ausgehend von α, α' -Dibrom-dimethyläther und Triphenylphosphin über das krist. Bis-(α, α' -triphenylphosphonium)-dimethyläther-dibromid (IV) vom Fp 292–294 °C und Phthalaldehyd (V) mit Natriummethylat in absol. Methanol erhalten.



3-Benzoxepin kristallisiert in zitronengelben Blättchen vom Fp 84 °C, hat einen dem Naphthalin zum Verwechseln ähnlichen Geruch und ist wie dieses leicht sublimierbar. Gegen verd. Säuren ist es ziemlich stabil; beim Kochen mit konz. alkoholischer Salzsäure entsteht ein ungesättigter Aldehyd, wahrscheinlich Inden-3-aldehyd, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Fp 230 °C) abgefangen werden kann. Die katalytische Hydrierung liefert 1,4-Tetrahydro-3-oxepin. Es ist identisch mit einem von W. Noelle⁷⁾ hergestellten Präparat aus 1,2-Bis-(β -hydroxyäthyl)-benzol und konz. Schwefelsäure.

Eingegangen am 23. Mai 1961 [Z 92]

¹⁾ J. Meinwald, D. W. Dicker u. N. Danieli, J. Amer. chem. Soc. 82, 4087 [1960]. — ²⁾ E. E. Schweizer u. W. E. Parkham, ebenda 82, 4085 [1960]. — ³⁾ K. Dimroth, H. Freyschlag u. G. Pohl, unveröffentl.; Dissertation G. Pohl 1961. — ⁴⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, Angew. Chem. 69, 95 [1957]; Chem. Ber. 90, 1623 [1957]. — ⁵⁾ G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958]. — ⁶⁾ Bezifferung nach „The Ring Index“, 2. Aufl. 1960, Amer. chem. Soc. — ⁷⁾ W. Noelle, Diplomarbeit Marburg 1961.

Versamlungsberichte

Französisch-deutsches Chemiker-Treffen Tübingen-Lyon

4. bis 5. April 1961 in Lyon

W. RÜDORFF und G. PAUSEWANG, Tübingen: Über die Bildung von Cyanwasserstoff bei der Einwirkung von Ammoniak auf kohlenstoff-haltiges Eisen.

Ammoniak reagiert mit in Eisen gelöstem Kohlenstoff unter Bildung von Blausäure. Die Reaktion setzt bei etwa 350 °C ein. Versuche mit einer Eisenlegierung (3,78 % C, Teilchengröße 0,10–0,15 mm) ergaben, daß bei 850 °C 75 % des gebundenen Kohlenstoffs in HCN umgewandelt werden. Neben dieser Hauptreaktion verläuft eine zweite, die eine weitere Entkohlung des Eisens bewirkt. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Bildung von Methan u. a. Kohlenwasserstoffen. An der HCN-Bildung ist nur der im Eisen gelöste bzw. als Zementit gebundene C beteiligt, nicht dagegen graphitischer Kohlenstoff. Wolfram- und Titan-carbid liefern mit Ammoniak unter gleichen Bedingungen nur Spuren von HCN.

S. J. TEICHNER und M. FARON, Lyon: Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten von Neon an Fäden aus Wolfram oder Gold/Palladium-Legierungen in Gegenwart von Wasserstoff.

Die Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten erlaubt die Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Elektronenzustand von Metallen und Legierungen und ihrer Fähigkeit zur Chemisorption elektronenliefernder Gase, z. B. Wasserstoff, in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Oberfläche des Metallfadens muß vor der Untersuchung durch Erhitzen auf Weißglut bei 10^{-10} Torr von adsorbierten Gasen gereinigt werden.

Es zeigte sich, daß der thermische Akkomodationskoeffizient des Neons am W-Faden zunimmt, wenn dessen Oberfläche durch aus der Luft adsorbierte Gase verunreinigt ist. Der Koeffizient ver-

größert sich sprunghaft, wenn H_2 durch Chemisorption an die Oberfläche des Wolframs gebunden ist.

Fäden aus Au/Pd-Legierungen, deren Goldgehalt zwischen 10 und 90 % variiert wurde, sind nach der gleichen Methode untersucht worden. Es zeigte sich, daß die Größe des thermischen Akkommodationskoeffizienten von Unebenheiten der Oberfläche des Fadens und von dem Grad seiner Sauberkeit abhängt.

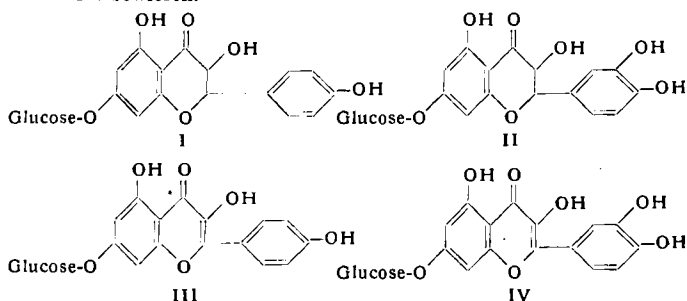
Nur von Legierungen mit weniger als 60 At-% Gold wird molekularer Wasserstoff chemisorbiert, was durch die Existenz von „d-Elektronen-Lücken“ in diesen Legierungen erklärt wird. Die Lücken werden stufenweise von s-Elektronen des Goldes besetzt, wenn dessen Konzentration gleich oder größer als 60 % ist. Daraus folgt, daß bei der Chemisorption von H_2 durch diese Legierungen ein Elektronentransfer vom Gas zu den „d-Lücken“ des Metalls stattfindet.

Der Einfluß des Elektronenzustandes bei der Chemisorption von H_2 durch Übergangsmetalle muß im Zusammenhang mit deren katalytischen Eigenschaften stehen.

H. PACHECO und A. M. GROUILLER, Lyon: Über die Struktur der aus *Prunus Mahaleb* und *Prunus Persica* isolierten Flavanonol-Glucoside.

Zwei neue Flavanonol-Glucoside sind aus dem Holz von *Prunus Mahaleb* und *Prunus Persica* extrahiert worden. Es handelt sich um Aromadendrin-7-glucosid oder 3.5.4'-Trihydroxy-7-(β -D-glucopyranosyloxy)-flavanon (I) und Taxifolin-7-glucosid oder 3.5.3'.4'-Tetrahydroxy-7-(β -D-glucopyranosyloxy)-flavanon (II).

Die Struktur von I wurde durch Dehydrierung zu Kämpferol-7-glucosid (III) und durch Hydroxylierung von Prunin (5.4'-Dihydroxy-flavanon-7-glucosid) mit nachfolgender Dehydrierung zu III bewiesen.



Die Struktur von II konnte durch Dehydrierung zum Quercetin-7-glucosid (IV) bewiesen werden. Die Stellung des Glucose-Restes wurde durch Methylierung, anschließende Hydrolyse des 3.5.3'.4'-Tetramethyl-quercetins und durch Identifizierung des Hydrolyseproduktes mit einem authentischen Syntheseprodukt festgelegt.

G. OPITZ, Tübingen: Alkylierung von Enaminen.

Die aus Carbonyl-Verbindungen und sek. Aminen leicht zugänglichen Enamine können mit Alkylierungsmitteln in dreierlei Weise reagieren.

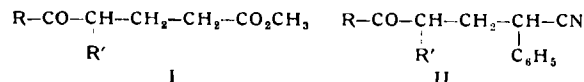
1. Selbstkondensation. Bei den aus Acetaldehyd und mono-substituierten Acetaldehyden erhaltenen α,β -ungesättigten Aminen überwiegt die Selbstkondensation. Unter Abspaltung von sek. Amin, das laufend alkyliert wird, bilden sich Dienamine, Trienamine usw. Methyl- bzw. Äthyljodid reagieren ausschließlich in dieser Weise (die in der Literatur kürzlich beschriebene N-Alkylierung tritt nicht ein). C-Alkylierungen lassen sich nur mit Allylhalogeniden und ähnlich reaktionsfähigen Halogeniden erreichen.

2. N-Alkylierung. Von disubstituierten Acetaldehyden abgeleitete Enamine sind der Selbstkondensation nicht zugänglich. Sie werden durch Methyl- und Äthyljodid zu α,β -ungesättigten Ammoniumsalzen N-alkyliert.

3. C-Alkylierung. Die präparativ wichtige C-Alkylierung hängt stark von der Struktur der Komponenten ab. Enamine cyclischer Ketone liefern je nach Ringgröße unterschiedliche Resultate. Bei den Enaminen mono- und disubstituierter Acetaldehyde gelingt die C-Alkylierung mit besonders reaktionsfähigen Halogeniden. Daraus ergibt sich eine einfache Synthese von trisubstituierten Acetaldehyden. Der Mechanismus der C-Alkylierung konnte weitgehend geklärt werden.

J. DREUX, R. BERTOCCHIO und R. LONGERAY, Lyon: Eigenschaften von δ -Ketosäuren und α -Ketosäureestern.

Die Eigenschaften von δ -Ketosäuren und deren Estern, die durch Michael-Kondensation von Ketonen mit aktiver Methylengruppe mit Acrylsäuremethylester (Typ I) oder mit α -Cyan-styrol (Typ II) dargestellt wurden, wurden beschrieben.



Die Verbindungen vom Typ I werden, nach Verseifung, katalytisch zu δ -Lactonen hydriert. Diese können durch Lithiumaluminiumhydrid zu δ -Glykolen reduziert werden.

Die Verbindungen vom Typ II lassen sich durch Bradshers Reagenz in Säuren umwandeln und ergeben nach Einwirkung von Acetanhydrid ungesättigte δ -Lactone bzw. nach katalytischer Hydrierung des Natriumsalzes gesättigte δ -Lactone.

K. BRODERSEN, Tübingen: Untersuchungen an Iridiumchloriden (Zur Existenz eines Iridium-monochlorides).

Das als rote kristalline Verbindung beschriebene Iridiummonochlorid, $IrCl$, existiert nach unseren Untersuchungen bei Zimmertemperatur nicht als definierte chemische Verbindung. Bei Einhaltung der in der Literatur angegebenen Versuchsbedingungen (Erhitzen im Chlorstrom bei 773 bis 796 °C), die zur Darstellung des $IrCl$ führen sollen, wurden stets Mischungen aus Iridiumtrichlorid und metallischem Iridium erhalten. Je nach den Herstellungsbedingungen fällt das Iridiumtrichlorid gelb bis braunschwarz oder grün an. Nach unseren Untersuchungen existieren mehrere Modifikationen vom $IrCl_3$. Bisher wurden durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen eine gelbe, hexagonal kristallisierende und eine rote, rhombische Modifikation des Iridiumtrichlorides durch Bestimmung der Abmessung der Elementarzellen charakterisiert. Die Gitterkonstanten betragen:

1. hexagonale Modifikation	2. rhombische Modifikation
a = $6,00 \pm 0,02$ Å	a = $6,05 \pm 0,03$ Å
c = $16,98 \pm 0,21$ Å	b = $5,63 \pm 0,02$ Å
	c = $20,50 \pm 0,02$ Å

Y. TRAMBOUZE und R. ANTOLINI, Lyon: Einfluß der Kristallgröße auf die Kinetik der thermischen Zersetzung des Calcits.

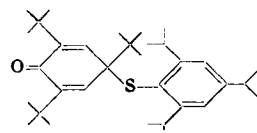
Es wurden Calcitproben präpariert, die aus homogenen Kristallen bestanden, deren Dimensionen zwischen $1 \cdot 10^5$ und $3 \cdot 10^2$ Å variiert wurden.

Aus thermogravimetrischen kinetischen Studien der thermischen Zersetzung ergab sich: 1. Die mittlere Reaktionsordnung ist annähernd 1. – 2. Die kleinen Kristalle zersetzen sich schneller als die großen. – 3. Die Anfangsgeschwindigkeit ist für alle Proben – unabhängig von ihrer Größe – gleich. – 4. Die Aktivierungsenergie sinkt mit zunehmender Oberfläche der Teilchen und ist für die großen Kristalle geringer als die Bildungswärme des Calciumcarbonates. – 5. Der Vergleich von Aktivierungsenergie und Arrhenius-Konstante deutet auf einen Kompensationseffekt hin.

W. RUNDEL, Tübingen: Über Versuche zur Darstellung stabiler Schwefel-Radikale.

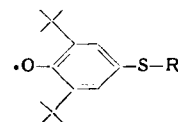
Es wurde versucht „stabile“ Schwefelradikale darzustellen; dabei ließ die empfindliche Elektronenresonanzspektroskopie den Nachweis auch geringer Konzentrationen oder nur bedingt stabiler Radikale erwarten.

Neben anderen wurde das 2.4.6-Tritert.-butylthiophenol synthetisiert. Dessen Dehydrierung lieferte aber in jedem Fall nur das Disulfid. Dieses entsteht sogar bei der Dehydrierung mit blauem Aroxyl, das mit allen anderen analogen Thiophenolen zu chinoliden Derivaten reagiert; z. B.:



Lösungen dieser Stoffe dissoziieren beim Erwärmen unter Disulfid-Bildung. Durch UV-Bestrahlung ist die Reaktion in einzelnen Fällen umkehrbar, jedoch ohne daß bisher ein Nachweis von S-Radikalen gelang.

Um Aufschlüsse über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons am Schwefel zu erhalten, wurden Aroxyle mit S-haltigen Substituenten in 4-Stellung synthetisiert. Daran wurde



in einzelnen Fällen ein Übergreifen des Einzelelektrons auf den Substituenten und möglicherweise eine, wenn auch geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit am S selbst beobachtet. Bei Se-Analogen, wo günstigere Bedingungen herrschen, scheint der direkte Nachweis des Radikalelektrons am Se möglich.

M. HANACK, Tübingen: Umsetzung von Dreiringverbindung mit Fluorwasserstoff.

Es wurde die Spaltung des Dreirings mit Fluorwasserstoff untersucht. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit des Dreirings mit Fluorwasserstoff von Substituenten.

Tricyclen reagiert mit Fluorwasserstoff schon bei -80°C quantitativ unter Bildung von Camphenhydrofluorid und Isobornylfluorid. Die Reaktionsprodukte sind identisch mit denen, die bei der Addition von Fluorwasserstoff an Camphen entstehen. Die Spaltung verläuft im Sinne der Regel von Markownikow; der Dreiring wird zwischen dem niedrigsten und dem am höchsten alkylierten C-Atom gespalten.

Isocyclen reagiert deutlich träger als das Tricyclen unter Spaltung des Dreirings zu mehreren Fluorverbindungen, von denen eine das Epibornylfluorid ist.

Eine Variation der Substituenten am Dreiring ergab: Ersatz der Methylgruppe im Tricyclen durch eine Carboxyl-Gruppe oder Carbmethoxy-Gruppe (Tricyclensäure) verhindert die Spaltung des Dreirings mit Fluorwasserstoff auch unter extremen Bedingungen. Reduktion der Säure zum Tricyclenol ergibt wiederum eine Dreiring-Verbindung, die leicht mit Fluorwasserstoff reagiert. Isocyclenon ist gleichfalls nicht mit Fluorwasserstoff zur Reaktion zu bringen, während das Isocyclenol schon außerordentlich leicht reagiert.

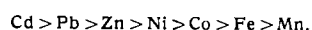
J. C. MERLIN und J. P. ARMANET, Lyon: Untersuchungen der Metallkomplexe von Thioglykolsäure, Methylthioglykolsäure und 2-Mercapto-äthanol.

Nachdem die Votr. die Dissoziationskonstanten der Komplexbildner bei der Ionenstärke Null bestimmten, haben sie Formeln verschiedener Komplexe aufgestellt, die in Lösungen auftreten können. Außerdem wurden dafür auch die Ergebnisse von Variationsuntersuchungen herangezogen: potentiometrische Neutralisationskurven nach der Methode von Chaberek und spektrophotometrische Untersuchung der Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet nach Job.

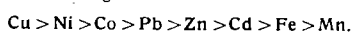
Nach der Aufstellung dieser Formeln wurden die Stabilitätskonstanten potentiometrisch nach Bjerrum, spektrophotometrisch und polarographisch bestimmt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ergab sich:

1. Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe an der SH-Gruppierung verringert die Stabilität der gebildeten Metallkomplexe. Die für die Methylthioglykolsäure-Komplexe gefundenen Werte der Stabilitätskonstanten entsprechen in ihrer Größenordnung den Stabilitätskonstanten von Komplexbildnern, die ein N- oder ein O-Atom enthalten.

2. Wenn der Komplexbildner eine SH-Gruppe enthält, ergibt sich die Stabilitätsreihe



Für Komplexe, in denen kein Schwefel enthalten ist, erhält man die „normale“ Reihenfolge

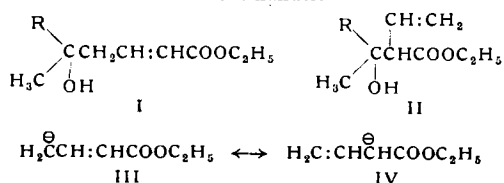


3. Die Komplexe der Thioglykolsäure sind stabiler als die entsprechenden Komplexe des Glycins.

4. Mit 2-Mercapto-äthanol erhält man Komplexe, die weniger stabil als die entsprechenden Komplexe des Glycins sind.

J. COLONGE und J. VARAGNAT, Lyon: „Retro-Allyl“-Umlagerung bei der Reformatzky-Reaktion mit δ -Brom-crotonsäure-äthylester.

Votr. fanden, daß die Reformatzky-Reaktion zwischen Methylketonen und δ -Brom-crotonsäureäthylester normal verläuft, wenn der zweite Rest (R) des Ketons tertiär ist, wie z. B. im Falle des Pinacolins. Dabei erhält man einen Ester vom Typ I. Die Reformatzky-Reaktion verläuft anomal unter Bildung eines Esters vom Typ II, wenn der Rest R primär ist. Bei sekundärem Rest R verlaufen beide Reaktionen nebeneinander.



Die Bildung von Estern des Typs II stellt einen Fall der „Allyl-Propenyl“-Umlagerung dar und wird durch die Bildung der mesomeren Ionen III und IV erklärt. Molekülmodelle zeigen, daß im Falle des Pinacolins das Anion IV infolge sterischer Hinderung nicht mit dem Keton reagieren kann.

W. HÜCKEL, Tübingen: Äquatoriale und axiale Substituenten bei Cyclanolen.

Die Solvolyse der Toluolsulfonate von sek. Cyclanolen mit Fünf- oder Sechsring zeigt nur eine qualitative Analogie bei stereoisomeren Alkoholen mit Nachbarsubstituent; quantitativ besteht dagegen ein recht großer Unterschied. Beim Sechsring liegen die Verhältnisse der Alkoholyse-Konstanten cis:trans zwischen 23 und 230; beim Fünfring ist das Verhältnis mit 7 nahezu konstant. Beim Fehlen eines Nachbarsubstituenten ist das Verhältnis cis:trans beim Sechsring durch die Axial- und Äquatoriallage des veresterten Hydroxyls bestimmt, dagegen sind bei den Alkoholen mit Fünfring die Geschwindigkeitskonstanten fast dieselben.

Cyclohexanol	Methyl-3	Isopropyl-3	tert. Butyl-3	trans- β -Dekalol
$\frac{\text{trans}}{\text{cis}} = \frac{a}{e}$	3,7	3,9	3,7	4,2

Cyclopentanol, Äthanolyse bei 30°C : $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

β -Hydrindanol: cis- β I: 6,26; cis- β II: 4,42; trans- β : 4,15

Was die Reaktionsprodukte der Alkoholyse betrifft, so besteht nur eine Parallele hinsichtlich der Bildung ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus Toluolsulfonaten mit benachbartem cis-Substituenten, welche in der Sechsring- wie in der Fünfringreihe mehr Kohlenwasserstoff liefern als die trans-Isomeren. Im übrigen sind die Ergebnisse recht verschieden. Vor allem zeigt sich der Unterschied bei der anomalen Substitution, die zum tert. Äther führt. So gibt das cis- α -Methylcyclohexanol davon 85 %, das trans- 6 %, während bei den isomeren Cyclopentanol das Verhältnis mit 14:70 gerade umgekehrt liegt.

Bei Abwesenheit eines Nachbarsubstituenten ist die Kohlenwasserstoff-Bildung bei den Cyclopentanol gering; in der Cyclohexan-Reihe hängt sie von der Äquatorial- oder Axial-Lage des veresterten Hydroxyls ab. Sie ist für die letztere größer.

Das β -Indanol verhält sich hinsichtlich der Reaktionsprodukte wie die anderen Cyclopentane, indem es 91 % Methyläther bildet, aber es reagiert sehr viel langsamer. Das β -Tetralol dagegen liefert 30 % Kohlenwasserstoff wie ein äquatoriales Cyclohexanol. Doch ist seine Reaktionsgeschwindigkeit viel größer.

In der Bicycloheptan-Reihe reagieren die exo-Isomeren Toluolsulfonate mit Geschwindigkeiten, die denen von substituierten Cyclopentanol entsprechen. Die endo-Isomeren erinnern an die äquatorialen Cyclohexane, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit merklich geringer, z. B. reagiert das endo-Camphenilol nur mit $1/20$ der Geschwindigkeit des Cyclohexanol-toluolsulfonats.

R. PARIS, Lyon: Über die Fraktionierung von Hochpolymeren

Die klassische Methode der Fraktionierung von Hochpolymeren besteht in der fraktionierten Fällung der Hochpolymeren aus ihren Lösungen.

Bereits seit langer Zeit versucht man, die zahlreichen Mängel dieser Arbeitsweise zu umgehen.

1952 hat der Votr. mit P. Terra den Mechanismus des Lösungsverhaltens eines Hochpolymeren, des Polyvinylchlorids, in binären Gemischen untersucht. Es zeigte sich, daß sich nacheinander zunehmend längere Moleküle des in einem Keton suspendierten Hochpolymeren durch Zugabe wachsender Mengen eines Quellungsmittels, wie Schwefelkohlenstoff oder Perchloräthylen, auflösen. Das Lösungsmittel soll eine Flüssigkeit mit geringem oder ohne Dipolmoment sein. Diese Untersuchungen wurden mit D. Ducarrouge fortgeführt. Es wurde ein neues binäres Gemisch vorgeschlagen, das eine gute Fraktionierung von Polyvinylchlorid durch stufenweise Extraktion gewährleistet.

H. MAUSER, Tübingen: Über eine kalorimetrische Methode zur Bestimmung der freien Mischungsenthalpie kondensierter Mischphasen.

Aus den Aufheizkurven (Enthalpie-Temperatur-Diagramme für konstanter Druck und konstante Bruttozusammensetzung) kondensierter Mehrkomponentensysteme kann die freie Mischungsenthalpie für beliebige Temperaturen berechnet werden, sofern Mischungsenthalpie und freie Mischungsenthalpie bei irgendeiner Temperatur bekannt sind. Bildet ein System bei tiefen Temperaturen keine Mischkristalle, liegen dort vielmehr die reinen festen Komponenten nebeneinander vor, so ist die Mischungsenthalpie wie auch die freie Mischungsenthalpie für alle Temperaturen unterhalb des eutektischen Punktes null. Dann ist aber die freie Mischungsenthalpie für alle Temperaturen aus rein kalorimetrischen Daten zugänglich.

Nach dieser Methode wurde die freie Mischungsenthalpie des Systemes Diphenylamin/Benzophenon gemessen. Die Komponenten bilden eine Molekülverbindung im Molverhältnis 1:1. Daher findet man zunächst die freie Mischungsenthalpie der Teilsysteme Diphenylamin/Molekülverbindung und Benzophenon/Molekülverbindung. Nach einem neuen Verfahren kann aber aus diesen Werten auch die freie Enthalpie des Gesamtsystemes berechnet werden.

EUGEN MÜLLER, Tübingen: *Katalytische Homologisierungen mit aliphatischen Diazoverbindungen.*

Es wurden einige weitere katalysierte Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen gefunden. Alicyclische Ketone, z. B. Cyclo-octanon und -dodecanon lassen sich mit Diazomethan in Anwesenheit von Borfluoridätherat in befriedigenden Ausbeuten in die höheren Homologen überführen.

Andere Lewis-Säuren, beispielsweise Aluminiumchlorid, stellen weit bessere Katalysatoren für diese Reaktion dar. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die anderweitig schwer zugänglichen 9-, 10- und 11-gliedrigen Ringketone in Ausbeuten bis 50 % darzustellen. Dadurch ist ein einfacher Zugang in das Gebiet mittlerer Ringe eröffnet.

Terpenketone, Dekalone, ungesättigte Ketone, wie Cholestenon, offenkettige Ketone und auch β -Ketoester gehen diese Reaktion ebenfalls sehr leicht ein; sie ist mit allen Ketoverbindungen, die die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthalten, möglich. Auch mit Diazo-athan oder Diazoessigester und Aluminiumchlorid als Katalysator sind solche Homologisierungen möglich. So ist z. B. das α -Muscon auf diese Weise vom Cyclooctanon ausgehend leicht zugänglich.

Auch die bekannte, üblicherweise unter Belichtung vorgenommene Synthese von Cycloheptatrien aus Diazomethan und Benzol läßt sich, hier mit Cu(I)-halogeniden katalysiert, mit ausgezeichneten Ausbeuten (86 %) durchführen. Die Übertragung dieser Reaktion auf andere Aromaten (Azulen aus Hydrinden usw.) und ihr Mechanismus wurden diskutiert.

CH. EYRAUD, Lyon: *Untersuchung der physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften eines Adsorbates.*

Die Wasserdampfdurchlässigkeit poröser Wände aus Aluminiumoxyd ist ein Zeichen für die Festigkeit der Adsorption monomolekularer Schichten und für die Fähigkeit, zusätzlichen Wasserdampf passieren zu lassen. Korrosion von Metallen an der Luft bei Berührung mit mikroporösem Aluminiumoxyd tritt dann ein, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes größer ist, als dem Dampfdruck des Wassers in einer monomolekularen Schicht entspricht. Die Korrosion verläuft über die Diffusion von Metallionen in den kondensierten Wasserfilm. Die Analyse gestattet die Annahme der Existenz stöchiometrischer Komplexe zwischen der Oberfläche des Substrates und den Hydroxyden zahlreicher Metalle. Verschiedene solcher Befunde lassen an einen neuen Typ von Brennstoffelementen denken, die mit einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden könnten.

K. SCHEFFLER, Tübingen: *Spinverteilung in Aroxyle.*

Es wurde über Versuche berichtet, mit Hilfe der Elektronenresonanzmethode die Verteilung des freien Elektrons in Aroxyle abzuschätzen. Die Größe der Aufspaltung des Resonanzsignals durch an den aromatischen Kern gebundenen H-Atome (m-Stellung) ist ein Maß für die freie Elektronendichte am bindenden m-Kohlenstoffatom.

Ähnlich lassen sich die Dichten des freien Elektrons in o- und p-Stellung bestimmen, wenn man als Substituenten Gruppen wählt, die eine Aufspaltung des Signals verursachen. Um eine für die Messung ausreichende Stabilität des Radikals zu erreichen, wurden in o- und p-Stellung Diphenylmethyl-Gruppen eingeführt. Das Proton am tert. Kohlenstoff dient hier als „Markierung“ für die o- und p-Stellung; aus seinem Kopplungsfaktor kann auf die Größe der freien Elektronendichte an den entsprechenden Ringkohlenstoffen geschlossen werden.

Um die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Sauerstoff zu bestimmen, wurde das Oxydationsprodukt des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-anilins vermessen, wobei jetzt der Sauerstoff $-\text{O}-$ durch $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ ersetzt

ist. Unter der Voraussetzung, daß die Induktion der Spinpolarisation für $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ und $-\dot{\text{C}}-\text{H}$ eine ähnliche Größe hat, kann die Dichte des freien Elektrons am Stickstoff berechnet werden. Der Ersatz des Sauerstoffs durch die $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ -Gruppe scheint – Vergleich der Aufspaltungen durch die m-Protonen – die Elektronenverteilung im Molekül nicht wesentlich zu verändern, so daß die am N gefundene freie Elektronendichte auch für den Sauerstoff zutreffen dürfte.

Durch Differenzbildung ergibt sich die Dichte in 1-Stellung des Ringes.

U. HEUSCHKE, Basel: *Photochemische Zersetzung von tert. C-Nitroso-Verbindungen und Eigenschaften von N-Nitroso-Verbindungen des Dekalins.*

Die Zersetzung von gelöstem 9-C-Nitrosodekalin und von 9.10-C-Di-nitrosodekalin durch Licht gibt Resultate, die vom Lösungsmittel und der Wellenlänge des Lichts abhängen. Durch Zusatz von Chlorwasserstoff und/oder Stickoxyd, kann man die Geschwindigkeit der Reaktion und ihre Produkte weitgehend beeinflussen. Sie verläuft radikalisch und man beobachtet in bestimmten Fällen einen Angriff der Radikale auf das Lösungsmittel Cyclohexan, während Methanol als Lösungsmittel nicht an der Reaktion teilnimmt.

Stets tritt primär eine Homolyse der C–NO-Bindung in C₉ unter Bildung des Dekalyl- und NO-Radikals ein. Das Dekalyl-Radikal stabilisiert sich entweder unter weiterer Abspaltung eines H-Atoms zum Oktalin-System oder unter Aufnahme eines H-Atoms zum Dekalin-System. Das reaktionsfähige Oktalin-System kann entweder über die durch UV-Licht angeregten Allyl-Stellungen unter Substitution derselben mit reaktionsfähigen Gruppen, oder durch Addition von Chlorwasserstoff oder Wasser an die Doppelbindung weiterreagieren.

Die abgespaltenen NO-Radikale und H-Atome reagieren weiter:

a) Einfluß des Lösungsmittels: Bei Verwendung des polaren Methanols wirken die Homolysenbruchstücke NO und H vorwiegend nitrosierend unter Bildung von Dekalin- und Oktalin-Derivaten wie trans-9-N-Nitroso-N-dekalyldihydroxylamin, α - und β -N-Nitrosohydroxylaminen des Dekalins und α - und β -Oktalinoxim. Beim unpolaren Cyclohexan als Lösungsmittel ist die dehydrierende Wirkung des Stickoxyds stärker ausgeprägt (Bildung von Cyclohexen und Oktalinen) und die Nitrosierung erfolgt unter Übertragung auf das Lösungsmittel, während keine Nitrosierungsprodukte des Dekalins oder Oktalins gefunden werden.

Der Einfluß der Lichtenergie äußert sich in einer vermehrten Bildung des energiereicheren Produkts (Δ 1.9-Oktalin) bei größerer Strahlungsenergie, aber auch in der Zunahme von Sekundärreaktionen, während mit langwelligerem Licht stabilere und energieärmere Produkte überwiegen (Δ 9.10-Oktalin und 9-N-Nitroso-N-dekalyldihydroxylamin) und Nebenreaktionen zurücktreten.

Die sek. und tert. N-Nitroso-N-dekalyldihydroxylamine lassen sich aus den zugehörigen N-Dekalyldihydroxylaminen durch Nitrosierung bei tiefer Temperatur herstellen. Sie sind teilweise sehr unbeständig, insbes. die cis- β - und die 9.10-Di-N-nitroso-Verbindung. Eine photochemische Synthese ist ebenfalls möglich. Es besteht ein reversibles Gleichgewicht zwischen C-Nitroso- und N-Nitroso-Verbindung, dessen beide Richtungen experimentell bestätigt werden konnten.

Die N-Nitroso-Verbindungen des Dekalins zerfallen unter der Wirkung von Wärme, konz. Salpetersäure, oberflächenaktiven Stoffen und bilden unter Abspaltung nitroser Gase die entspr. C-Nitroso-Verbindung, Nitroolefine und Oktaline. Die sterische Konfiguration bleibt bei der C-Nitroso-Verbindung erhalten.

[VB 469]

Symposium über Braunsteine

Am 13. April 1961 fand in Göttingen im Anorganisch-chemischen Institut ein Symposium über Braunsteine statt, an dem sich Interessenten aus Hochschul- und Industriekreisen beteiligten.

O. GLEMSER, Göttingen: *Die künstlichen Braunsteinarten.*

Vortr. berichtete über die Entwicklung dieses komplizierten Teilgebietes anorganischer Oxyde, die zur Entdeckung von bis jetzt 7 Oxydformen α , β , γ , δ , ϵ , η und Ramsdellit führte, wovon nur letztere noch nicht künstlich gewonnen werden konnte. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, unter der Bezeichnung „Braunsteine“ natürliche und künstliche Mangan-Sauerstoff-Verbindungen zu verstehen, die eine Zusammensetzung von $\text{MnO}_{1.7}$ bis $\text{MnO}_{2.0}$ besitzen und bei denen neben einem mehr oder minder hohen Fremdionenanteil auch noch Hydroxylgruppen, H_2O -Molekeln oder eventuell auch H_3O^+ -Ionen im Gitterband vorliegen können. Die Braunsteine kommen in strukturell verschiedenen

Varianten vor, die als „Braunsteinmodifikationen“ oder „Braunsteingruppen“ bezeichnet werden.

G. GATTOW, Göttingen: *Darstellung und Eigenschaften natürlicher und künstlicher Braunsteine.*

Die Untersuchungen an über 2300 Braunsteinpräparaten zeigten folgende Braunsteingruppen: α , β , γ , δ , ϵ_1 , ϵ_2 , η und Ramsdellit; eine weitere Unterteilung ist auf Grund des Ordnungsgrades möglich. – Eine definierte Homogenitätsbreite besitzen lediglich die β -Braunsteine: $\text{MnO}_{1.80}$ bis $\text{MnO}_{2.00}$.

Beim Erhitzen an der Luft wandeln sich die fremdionenfreen δ -, γ -, η -, ϵ -Braunsteine und der Ramsdellit über die Stufe des β - in das β - MnO_2 um. Bei weiterer Temperaturerhöhung (480 bis 620 °C) tritt Sauerstoff-Abgabe unter Bildung von α - Mn_2O_3 ein, aus dem dann die beiden reversibel ineinander übergehenden Mn_2O_4 -Modifikationen entstehen. Beim Tempern unter hydrother-