

Zn, Mn, Cd, Ca] oder bei den Verbindungen vom Eulytin-Typ. Bei den Seleniten vom Typ $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnten die Verbindungen mit $\text{Me} = \text{Mg, Ni, Co, Cu, Zn, Mn}$ in Form von Einkristallen hergestellt werden; die Cu^{2+} -Verbindung kristallisiert rhombisch, während die übrigen Glieder eine trikline Symmetrie besitzen und isostrukturell zueinander sind. Ähnliche Abweichungen gelten auch für MeSeO_3 , $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usw.

Die Farbe wasserfreier und nichtbasischer anorganischer Cu^{2+} -Verbindungen hängt von der Art des Anions ab. Werden H_2O -Moleküle oder OH^- -Ionen in die Koordinationssphäre des Kupfers eingebaut (vorwiegend planare Koordination), dann können Farbänderungen nach grün oder blau auftreten. Die Farbe dunkelblauer Cu^{2+} -Verbindungen mit anorganischen Sauerstoffsäuren läßt sich durch eine unsymmetrische Beeinflussung des planaren Kraftfeldes um das Cu^{2+} (Koordinationszahl: 4 + 1) erklären.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen von $\text{NH}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ und NH_4CuS_4 mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Synthesen ergab, daß im $\text{NII}_4\text{Cu}_2\text{S}_4$ neben den Resten eines aufgeweiteten Kupferritters und eines deformierten NH_4HS -Gitters noch statistisch verteilte Cu-Atome vorliegen. Die Struktur des NH_4CuS_4 dagegen wird von S_2^- -Ketten aufgebaut; dieses steht in qualitativer Übereinstimmung zu den IR- und UV-Untersuchungen.

Die durch Direktkalorimetrie bestimmten Bildungsenthalpien im System Cu-Se zeigen, daß auch in der Thermochemie der Kupferverbindungen Besonderheiten auftreten. [VB 510]

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart, am 20. Juli 1961

K. SCHWABE, Dresden: Über den Lösungsmitteleinfluß bei der Polarographie.

Untersuchungen über den Stromanstieg bei der Verwendung von quartären Ammonium-Verbindungen als polarographische Leitelektrolyte ergaben, daß die Fußpotentiale mit der Größe der Alkyreste im allg. ansteigen, z. B. $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^{\oplus}$ -3,15 V (gegen ges. Kalomel-Elektrode). Dadurch ließ sich u. a. die polarographische Reduktion des Cyanamids und Acetons genauer untersuchen. Cyanamid wird bei -2,33 V (ges. Kalomel-El.) in $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ reduziert. Aus der pH -Abhängigkeit der Stufenhöhe folgt, daß nur das Molekül, nicht das Anion, reduzierbar ist; die kinetische Stufe läßt vermuten, daß die Reduktion über die Diimin-Form erfolgt. Aceton ergibt in $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ ein pH -unabhängiges Halbstufenpotential von -2,56 V. Die Verschiebung der irreversiblen Stufe mit dem Leitelektrolyten macht eine Reduktion durch primär abgeschiedene H-Atome wahrscheinlich, Reduktionsprodukt ist nur Isopropanol. Eine größere Anzahl anderer gesättigter aliphatischer Ketone zeigt etwa das gleiche Halbstufenpotential. Am Beispiel der Trichloressigsäure und des DDT konnte gezeigt werden, daß bei irreversiblen Reduktionen stark adsorbierbare Kationen das Halbstufenpotential nach positiven Werten, stark kapillaraktive Anionen beträchtlich nach negativen Werten verschieben. Die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Leitelektrolytkonzentration und dem Halbstufenpotential weist auf eine starke Veränderung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit hin. p-Chlorphenol-p-chlorbenzolsulfonat (Ovotran) wird nicht in LiCl , dagegen in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^{\oplus} \text{OOC-CH}_3$ bei -1,6 V reduziert und läßt sich neben DDT sowie γ -Hexachlor-cyclohexan polarographisch bestimmen. Organische Lösungsmittel können aus vielen Ursachen auf das Halbstufenpotential einwirken. Bei irreversiblen Reduktionen, aber auch bei manchen reversiblen Prozessen (z. B. $\text{Cd}^{2+}/\text{CdHg}$) negativieren sie beträchtlich. Im Falle der Trichloressigsäure verschiebt sich das Halbstufenpotential exponentiell mit der DK des Lösungsmittelgemisches. Bei der reversiblen Reduktion des Chloranils unter Protonenaufnahme läßt sich die Verschiebung des Halbstufenpotentials durch das Lösungsmittel aus der mit Glaselektrode gemessenen pH -Änderung berechnen. [VB 515]

[VB 515]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 4. Juli 1961

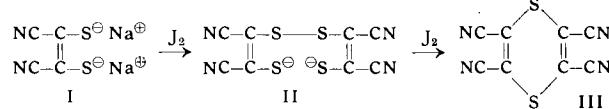
G. BÄHR, Freiburg/Brsg.: Neues aus der Chemie des Schwefelkohlenstoffes¹⁾.

Ergänzend zu früheren Ergebnissen²⁾ wurde gefunden, daß Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiat mit Ausbeuten um 80 % in einer „Eintopfreaktion“ aus Schwefelkohlenstoff, Natriumcyanid und Tetraäthylammoniumbromid in Formamid gewinnbar ist; die Umsetzung verläuft sogar beim Schütteln der Salzkomponenten mit Schwefelkohlenstoff in Wasser. Die wässrige Lösung des

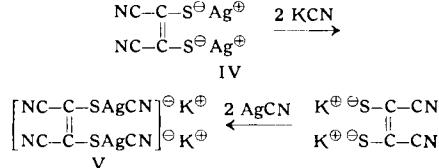
¹⁾ Unter Mitarbeit von W. Bergold, H. Biebling, H. Dame, G. Schleitzer, F. Steiner, E. Stengel und H. Wernet.

²⁾ Angew. Chem. 68, 525 [1956].

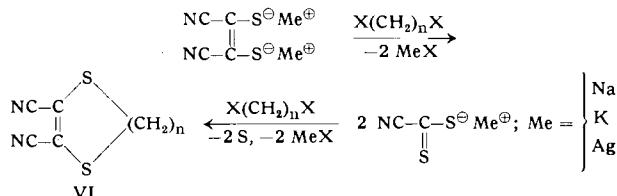
aus Natrium-cyan-dithioformiat unter spontaner Entschwefelung entstehenden Dinatriumsalzes des Dimercapto-maleinsäuredinitrils (I) liefert beim Schütteln mit benzolischer Jodlösung zunächst das Dinatriumsalz eines disulfidischen Anions (II), das weiter zum symmetrisch gebauten Tetracyan-dithiin (III) oxydiert wird:



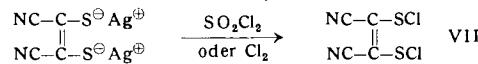
Das sekundäre Bleisalz hingegen wird von Jod in organischen Medien zu einer ringförmigen Verbindung mit einem Schwefel-Atom mehr als III oxydiert. Das rote, schwerlösliche sekundäre „Silbersalz“ (IV) löst sich leicht in Kaliumcyanid-Lösung unter Bildung des eigenartigen Komplexes V, der auch beim Eintragen von Silbercyanid in die Lösung des sekundären Kaliumsalzes entsteht:



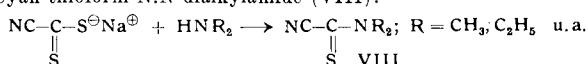
Die cyclischen Produkte VI der Reaktion zwischen den sekundären Salzen und 1,ω-Dihalogenalkanen erhält man auch bei deren Umsetzung mit Cyanidthioformaten unter spontaner Entschwefelung, wobei aber höhermolekulare Nebenprodukte entstehen.



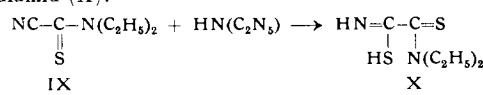
Ähnliche Cyclisierungen gelingen ausgehend von sek. Salzen des Dimercapto-maleinsäuredinitrils, z. B. mit Phosgen, Thiophosgen, Arsentrichlorid, Schwefeldichlorid, Thionylechlorid, nicht aber mit Sulfurylechlorid, das ebenso wie freies Chlor, etwa das Silbersalz (IV) in das auffallend stabile Bis-sulfenylchlorid VII überführt:



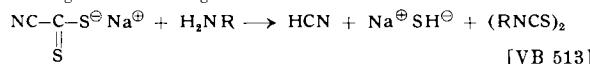
Die Aminolyse von Natrium-cyan-dithioformiat verläuft unterschiedlich. Dimethyl- oder Diäthylamin greift zunächst an der Dithiocarboxyl-Gruppe an unter Bildung der bisher unbekannten Cyan-thioform-N,N-dialkylamide (VIII):



Weiteres Dimethylamin eliminiert den Cyan-Rest, wobei Tetramethyl-thioharnstoff entsteht, während sich Diäthylamin an die Cyan-Gruppe des Cyan-thioform-N,N-diäthylamids (IX) anlagert unter Bildung der Iminothiol-Form von Dithiooxalsäure-N,N-diäthyl-diamid (X):



Aus (X) spaltet basisches Bleicarbonat Schwefelwasserstoff ab unter Rückbildung von IX. Primäre aliphatische Amine entfernen zugleich die SH- und die NC-Gruppen und liefern kristallisierende, orangefarbige Verbindungen von der gleichen Zusammensetzung, aber doppelten Molekulargröße wie Senföle, deren Konstitutionsermittlung noch im Gange ist:



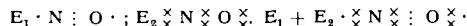
am 11. Juli 1961

J. W. LINNETT, Oxford: A Re-examination of the Lewis-Langmuir-Octet-Rule.

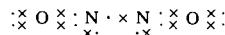
Nach Anschauungen von G. N. Lewis besteht das bei einer Verbindungsbildung angestrebte Oktett aus vier Elektronenpaaren. Vortr. konnte zeigen, daß es sinnvoller ist, einen Aufbau des Oktetts aus zwei „Elektronenquartetts“ E₁ und E₂, anzunehmen. (E₁↑↑↑↑; E₂↓↓↓↓). Dabei stoßen sich die Elektronen mit gleichem Spinzustand mehr ab als die Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spinzustand. Im Molekül ist jeder Kern von zwei Tetraedern umgeben, deren Ecken von den Elektronen je eines Elek-

tronenquartetts gebildet werden. Der Vorteil dieser Vorstellung liegt in der Erklärung von Bindungszuständen, bei denen die Oktaettregel versagt, und in der Möglichkeit der quantitativen Berechnung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe von Wellenfunktionen.

Um eine tetraedrische Verteilung der Elektronen zu erreichen, müssen im NO-Molekül die Elektronen folgendermaßen verteilt sein:



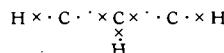
Auf Grund dieser Elektronenverteilung kann auch das Nicht-eintreten der Dimerisation des NO zu $(NO)_2$ gedeutet werden. Aus der Elektronenverteilung des hypothetischen $(NO)_2$



ersieht man, daß das $(NO)_2$ über zehn Bindungselektronen verfügt. Es besteht daher gegenüber den zwei NO-Molekülen mit je fünf Bindungselektronen kein Energiegewinn. Für das O_2 -Molekül kommen folgende Möglichkeiten der Elektronenverteilung in Frage:



Bei der Elektronenverteilung in b) sind im Mittel die Elektronen gleichen Spins in den Tetraedern weiter voneinander entfernt als bei der Elektronenverteilung in a). Diese Anschauung wird durch die Berechnungen des Molecular-Orbital-Verfahrens bestätigt. Für das Allyl-Kation würde sich als Elektronenverteilung ergeben:



Die Berechnung des Überlappungsgrades verschiedener Elektronenverteilungen im Allyl-Kation liefert folgende Werte:

	Elektronenverteilung	Überlappungsgrad
Valence-Bond	$\text{CH} = \text{CH} - \overset{\oplus}{\text{CH}}$	0,929
Molecular-Orbital	$\text{CH} - \overset{\ominus}{\text{CH}} - \text{CH}$	0,969
Non-Pairing	$\text{CH} \doteq \text{CH} \doteq \text{CH}$	0,974
Maximale Überlappung		1,000

511]

GDCh-Ortsverband München

am 28. Juni 1961

H. SCHILDKNECHT, Erlangen: Über Insekten- und Pflanzenabwehrstoffe, ihre Isolierung und Aufklärung.

Die flüchtigen Abwehrstoffe von einem Insekt können zur Identifizierung ausreichen, wenn man sie quantitativ in ein vorgelegtes Lösungsmittel saugt und durch normales Erstarren bzw. durch Eis-Zonenschmelzen ohne Verluste und schonen konzentriert.

So hat die spektroskopische und chromatographische Untersuchung von Tenebrioniden-Extrakten ergeben, daß darin pro Käfer 10 bis 20 µg Chinone enthalten sind. Mit Hilfe der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ließen sich über die bereits veröffentlichten Ergebnisse hinaus als Inhaltsstoffe der Wehrorgane von *Diaperis boleti* Lin., *Helops quisquilius* Strm. und *Opatrium sabulosum* Lin. Toluochinon und Äthylchinon und bei *Scaurus dubius* außerdem p-Benzoquinon nachweisen. Bei *Prionychus ater* Fabr. (Alleculide) kann nur dieses gefunden werden.

Daß auch niedere Tiere Chinone zu ihrer Abwehr produzieren, konnte durch Versuche mit Diplopoden bestätigt werden. Sowohl die einheimischen Arten *Cylindroiulus teutonicus* Pocock und *Brachyiulus unilineatus* Koch als auch vier fremdländische, nicht näher bestimmte *Spirostreptus*- und *Rhinocricus*-Arten drücken aus einem retortenförmigen Reservoir ein flüssiges Gemisch vom Toluchinon und 2-Methyl-3-methoxy-p-benzochinon aus, wenn sie in Schreckstellung übergehen.

Eine große Zahl von Carabiden besitzt am Hinterleib ausmündende Pygidialdrüsen, aus denen sie leicht flüchtige Stoffe absondern. Nach Geruch, Oberflächenaktivität, den hautreizenden Eigenschaften, UV-, IR- und massenspektrometrischen sowie

chromatographischen Untersuchungen besteht der Abwehrstoff von 22 Carabidenarten zu etwa 90 % aus Methacrylsäure und zu 10 % aus Tiglinsäure. In den Pygidialblasen von *Pseudophonus pubescens*, *Ps. griseus* und *Harpalus dimidiatus* Rossi kann dagegen nur 70- bis 75-proz. Ameisensäure nachgewiesen werden. Die gleichen Blasen des in Teichen lebenden Gelbrandkäfers (*Dytiscus marginalis*) enthalten u. a. Benzoesäure und p-Hydroxybenzaldehyd, was vor allem durch eine Mikro-Zonenschmelzanalyse gezeigt werden konnte.

Auch Pflanzen verfügen über flüchtige Abwehrstoffe, die ebenfalls über die Gasphase isoliert und als wässriges Konzentrat untersucht worden sind. Durch Anwendung der angedeuteten Analysentechnik wurde als „Luftphytoncid“ der Traubenkirsche Benzaldehyd und Blausäure gefaßt. Auch die Blätter der Eberesche geben Blausäure ab, wenn man sie zerdrückt. Das gegen Protozoen und Schimmelpilze wirksame Konzentrat von *Robinia pseudacacia* enthält als Wirkstoff den bekannten Blätteraldehyd, das Δ^2 -Hexenal, das auch als Wund- und Wachstumshormon wirksam ist. Bodensträucher geben beim Zerstören des Blattgewebes relativ viel Δ^2 -Hexenal an die Luft ab: Heidelbeere 7,5 mg/kg, Preiselbeere 5,2 mg/kg und Robinie 1,5 mg/kg. Unterirdische Pflanzenteile wurden auf die gleiche Weise untersucht und u. a. gefunden, daß die Meerrettichwurzel (*Cochlearia armoracia*) beim Zerreiben gasförmiges OCS ausscheidet. Das Kohlenoxysulfid wurde gaschromatographisch, durch Schmelzpunkt, Dampfdichte und IR-Spektrum charakterisiert. [VB 517]

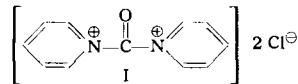
[VB 517]

GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 7. Juli 1961

H. SCHNELL, Krefeld-Uerdingen: *Aus der Chemie der Kohlensäure-Derivate.*

Die Umsetzungen von Phosgen mit aliphatischen Hydroxy-Verbindungen zu Chlorkohlensäureestern oder Dialkylcarbonaten werden im wasserfreien System durch Pyridin oder andere tert. Aminc sehr stark beschleunigt. Dabei wird die CO-Gruppe durch primär gebildete salzartige Addukte vom Typ I eingeführt.



Da die bei der Umsetzung der Addukte mit aliphatischen Hydroxyverbindungen gebildeten Hydrochloride der tert. Amine mit Phosgen nicht wieder in die reaktionsfähigen Addukte übergeführt werden, müssen im Reaktionsgemisch äquimolare Mengen der aliphatischen Hydroxy-Verbindungen und der Addukte vorhanden sein. In Gegenwart von Wasser wird Phosgen weitgehend versiegelt.

Im Gegensatz dazu ist es, wie im Laboratorium des Vortr. gefunden wurde, möglich, die Umsetzung der Alkalosalze aromatischer Mono- oder Polyhydroxy-Verbindungen in wässriger Lösung mit Phosgen durch katalytische Mengen tert. Amine so stark zu beschleunigen, daß bei Raumtemperatur oder niedrigerer Temperatur mit großer Geschwindigkeit Kohlensäure-diester oder Polykohlensäureester hergestellt werden können. Läßt man die Reaktion im zweiphasigen Gemisch in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, das sowohl Phosgen als auch die gebildeten Kohlensäureester zu lösen vermag, ablaufen, so kann die Phosgen-Verseifung praktisch vollständig verhindert werden. Die Reaktion kann nur so verstanden werden, daß Phosgen auf Grund seines organophilen Charakters in dem Zweiphasengemisch sich im organischen Lösungsmittel anreichert und dort mit dem tert. Amin das salzartige N,N-Carbonyl-bis-amin bildet. Dieses wird von der wässrigen Phase extrahiert und setzt sich nun mit dem Alkalosalz der aromatischen Hydroxy-Verbindung unter Bildung der Kohlensäureester, Alkalichlorid und freiem Amin um. Das Letztere kehrt in die organische Phase zurück und bildet erneut mit Phosgen das reaktionsfähige salzartige Addukt.

Die Amin-Katalyse der Umsetzung von Phosgen und Chlor-kohlensäureestern mit den Alkalalisalzen aromatischer Hydroxy-Verbindungen im wässrigen Milieu hat Bedeutung für die Entwicklung wirtschaftlicher technischer Verfahren zur Herstellung von aromatischen Kohlensäureestern und Polycarbonaten.

[VB 502]