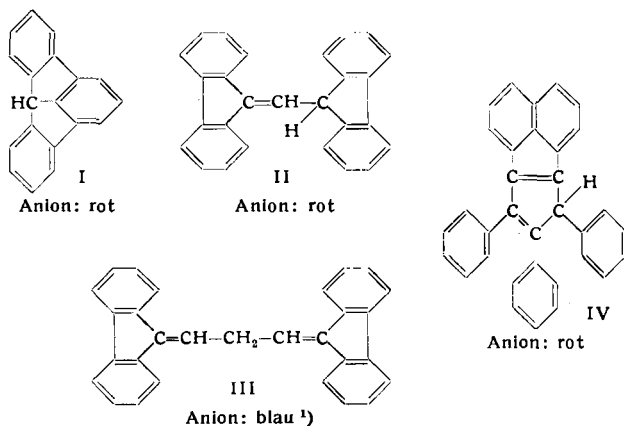


Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

21. Juli 1961

RICHARD KUHN, Heidelberg: Zum 50. Todestag von Jacobus Henricus van't Hoff.

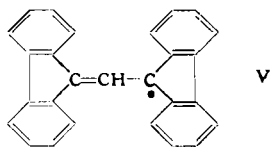
Im Zusammenhang mit einer Würdigung des am 1. März 1911 verstorbenen Begründers der Stereochemie und Mitbegründers der Physikalischen Chemie behandelte der Vortr. die Frage, inwieweit die erstaunliche Acidität des Kohlenwasserstoffs I, der als „eingeebnetes“ Triphenylmethan aufzufassen ist, auf eine Verzerrung des van't Hoff'schen Tetraeders zurückgeführt werden kann. Die Entdeckung von drei weiteren Kohlenwasserstoffen (II, III und IV), die mit Dr. Herbert Fischer, Hans Fischer und Dr. F. A. Neugebauer gelang, und die ebenfalls bereits mit verd. wäßriger Lauge tieffarbige Salze bilden, zeigt, daß die Spannung in I nicht den ausschlaggebenden Faktor darstellen kann; II und III sind spannungsfrei.



Auch die Zahl von $4n + 2$ bevorzugten π -Elektronen (in Anlehnung an E. Hückel) trifft nur für die Anionen von III ($29 + 1 = 4 \cdot 7 + 2$) und IV ($33 + 1 = 4 \cdot 8 + 2$), nicht aber für die Anionen der anderen Kohlenwasserstoffe zu.

Als ausschlaggebend für die Steigerung der Acidität des Triphenylmethans ($K_A = \text{ca. } 10^{-23}$) auf diejenige von I ($K_A = \text{ca. } 10^{-10}$) wird folgendes erachtet: Für das Anion des Triphenylmethans lassen sich in der kanonischen Schreibweise nur solche mesomere Strukturen angeben, in denen die Ladung in einer der 3 p - und einer der 6 o -Stellungen auftritt, während die 6 m -Stellungen „verboten“ sind. Im Anion von I kann dagegen jeder der 19 C-Atome die negative Ladung tragen, ohne daß das Alternieren von Einfach- und Doppelbindungen im übrigen unterbrochen würde. Dasselbe gilt für sämtliche Ring-Kohlenstoffatome in II und III. Sobald die Diphenyl-Bindungen in I, II oder III geöffnet werden, ist die genannte Bedingung nicht mehr erfüllt; im Falle von I sinkt dabei die Säuredissoziationskonstante um ca. 23 Zehnerpotenzen. Dieser Effekt wird Prüfstein einer guten – heute noch ausstehenden – Theorie der aromatischen Verbindungen sein.

Während das rote Anion von I bei der Entladung den dimeren Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{22}$ (beidseitig „eingeebnetes“ Hexaphenyläthan) gibt, der im Gegensatz zum Hexaphenyläthan keine Spur von Dissoziationstendenz zeigt, führt die Entladung des roten Anions von II zu einem dimeren Kohlenwasserstoff $C_{54}H_{34}$, der nahezu farblos kristallisiert und in Lösung teilweise in gelbe Radikale (V) dissoziiert (ERP-Messungen von Doz. Dr. K. H. Haus-



ser). Das Radikal V ist, ähnlich wie das bekannte Bis-diphenylphenylallyl (Formel IV mit C_6H_5 an Stelle von H), gegen Sauerstoff überraschend unempfindlich. Diese Eigenschaft wird mit der außerordentlichen Acidität von II in Zusammenhang gebracht.

[VB 508]

¹⁾ R. Kuhn u. Herbert Fischer, Angew. Chem. 73, 432 [1961].

GDCh-Ortsverband Saarbrücken

am 30. Juni 1961

EUGEN MÜLLER, Tübingen: Neues aus der Chemie aliphatischer und aromatischer Diazoverbindungen.

Das gelegentlich einer neuen Diazomethan-Synthese erstmalig rein erhaltene CH_3N_2OK von Hantzsch verhält sich wie ein „stabilisiertes“ Diazomethan. Seine Umsetzungen deuten auf eine N-Nitrosaminstruktur, die des isomeren „Thiele“-Diazotates auf das Vorliegen anderer struktureller Verhältnisse. Analog liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe. Röntgenstrukturuntersuchungen zu dieser Frage sind im Gange.

Als neue Stoffklasse wurden die z.T. höchst explosiblen N-Nitroso-triazene und ihr möglicher Zusammenhang mit den Diazonhydriden Bambergers beschrieben.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Katalyse von Diazoalkan-Reaktionen gelang es nicht nur, Ammonium-Verbindungen zu alkylisieren, sondern mit dem $[CH_2COOR]^+$ -Kation (aus CHN_2COOR) Dioxan und sogar Tetrahydropyran kationisch über Oxonium-Strukturen aufzuspalten (Telomerisation).

Die Katalyse eignet sich hervorragend zur Homologisierung von aliphatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen. Unter Verwendung des C_6 - oder des C_8 -Ringketons sind die mittleren Ringe leicht zugänglich. Vom C_{12} -Ringketon ausgehend ist das Cyclopentadecanon bzw. das Muscon darstellbar. Als Diazoverbindungen kann man neben CH_3N_2 , besonders gut CH_3CHN_2 oder $CH_3CH_2CHN_2$, aber auch CHN_2COOR , und als Katalysator Aluminiumchlorid anwenden. Der Mechanismus entspricht dem der Demjanow-Reaktion.

Abschließend wurde über Versuche zur katalytisch beeinflussten Homologisierung von Aromaten mit Diazomethan berichtet. Mittels Kupfer(I)-chlorid und Diazomethan erhält man in z.T. sehr guten Ausbeuten und experimentell einfachster Weise das Cycloheptatrien bzw. seine CH_3 -, Cl - und OCH_3 -Derivate. Aus Inden entsteht Azulene. Der Mechanismus dieser Reaktionen verläuft vermutlich nicht über ein Carben. [VB 521]

GDCh-Ortsverband Harz

am 7. Juli 1961 in Clausthal

G. GEISELER, Leipzig: Assoziationsverhalten stellungsisomerer n-Alkan-Verbindungen.

IR-spektroskopische Untersuchungen über das Assoziationsverhalten der sich vom n-Octan ableitenden vier stellungsisomeren Alkohole, Oxime und Carbonsäuren in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zeigten, daß der Einfluß der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette wesentlich von der Natur dieser Gruppe bestimmt wird.

Bei den Alkoholen nimmt der mittlere Assoziationsgrad erheblich ab, wenn die OH-Gruppe vom Ende zur Mitte der Kette wandert. Ausgehend von der allgemeingültigen Gleichung

$$\frac{1-\alpha}{2c\alpha^2} = K_{12} + \frac{3}{2} K_{13} c\alpha + 2 K_{14} (c\alpha)^2 + \frac{5}{2} K_{15} (c\alpha)^3 + \dots$$

in der α der Gehalt an Monomeren und c die Einwaagekonzentration bedeuten, ließen sich durch graphische Differentiation¹⁾ mit befriedigender Genauigkeit die Assoziationskonstanten K_{12} , K_{13} und K_{14} bestimmen und die mengenmäßige Verteilung der niederen Assoziat ab-schätzen. Hieraus folgte weiter, daß in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von Eucken beim prim.-Octanol die maximale Assoziation den Wert 8 kaum übersteigt. Für die sec. Isomeren liegt sie noch darunter. Die hochverzweigten Alkohole 2.2.3-Trimethyl-pentanol-3 und 2.2.4-Trimethylpentanol-3 bilden unter vergleichbaren Bedingungen praktisch nur Zweierassoziate.

Umgekehrt wie die Alkohole verhalten sich die vier isomeren Oxime²⁾. Der mittlere Assoziationsgrad nimmt zu, je weiter innen die NOH-Gruppe steht. Dieses Verhalten beruht offensichtlich auf dem bifunktionellen Assoziationscharakter, d. h. der Eigenschaft, nebeneinander $(OH \cdots N)$ - und $(OH \cdots O)$ -Brücken zu bilden, wobei sterische Momente eine wesentliche Rolle spielen. Es werden nur Zweier- und Dreierassoziate gebildet. Durch Dampfdruckmessungen an Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen konnten nach Prigogine³⁾ auf dem Wege über die Partialdampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten die infrarotspektroskopischen Ergebnisse in befriedigender Übereinstimmung erhärtet werden.

¹⁾ G. Geiseler u. E. Stöckel, Spectrochim. Acta, im Druck.

²⁾ G. Geiseler u. J. Fruwert, Z. physik. Chem. N. F. 26, 1121 [1960].

³⁾ J. Prigogine, V. Mathot u. A. Desmyter, Bull. Soc. chim. Belg. 58, 547 [1949].

Wie zu erwarten war, ließen die stellungsisomeren Carbonsäuren innerhalb der Meßgenauigkeit (Intensitätsmessungen an der Bande der assoziierten CO-Valenzschwingung) keine merklichen Unterschiede erkennen. Mit einer feinen Differenzierung muß aber doch gerechnet werden, denn eine Reihe charakteristischer Schwingungen zeigt einen deutlichen Gang entweder nach höheren oder niedrigeren Wellenzahlen. [VB 522]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 11. Juli 1961

ERNST BAYER, Karlsruhe: Struktur und Spezifität bei natürlichen und synthetischen Komplexbildnern.

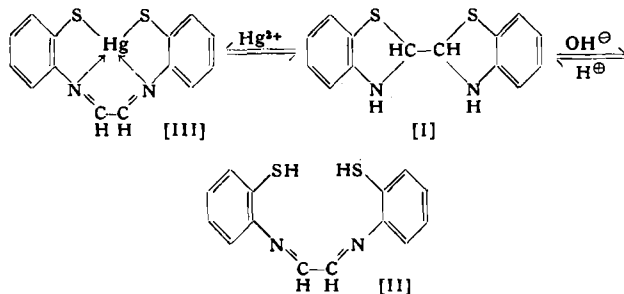
In der Natur gibt es Organismen, welche spezifisch nur ein Metallion anzureichern vermögen. Am Beispiel des Tintenfisches, welcher Kupfer aus dem Meerwasser in seinem Blut auf das 10^6 -fache anreichert, wurde untersucht, ob die Anreicherung auf eine selektive Komplexbildung zurückzuführen ist.

Der kupferhaltige, zur reversiblen Sauerstoffübertragung dienende blaue Blutfarbstoff von *Octopus*, Hämoocyanin, erweist sich nach den Elektronenresonanzspektren und Austauschversuchen mit α, α' -Dichinoly als ein Kupfer(I)-komplex, bei dessen Spaltung keine prosthetische Gruppe erhalten werden kann. Die nach Stein und Moore bestimmten, nach alkalischer bzw. saurer Hydrolyse erhaltenen Aminosäuren können als einzige organische Substanzen nachgewiesen werden. Cystin und Kupfer treten hierbei im molaren Verhältnis 1:1 auf. Das Kupfer bleibt auch im Oxyhämoocyanin einwertig. Bei längerem Stehenlassen an Luft tritt eine irreversible Oxydation zu blaugrünem Methämoocyanin ein, welches zweiwertiges Kupfer enthält. Das durch Kupferabspaltung erhaltene Apohämoocyanin bindet nur einwertiges Kupfer und keine anderen Metallionen. Die Komplexbildung ist somit absolut selektiv.

Bei synthetischen organischen Komplexbildnern ist eine solche „maßgerechte Selektivität“ für ein Metallion nicht erreichbar, da die im makromolekularen Hämoocyanin (Molgew. = $2,8 \cdot 10^6$) vorhandenen sterischen Bedingungen nicht nachgeahmt werden können.

Es ist jedoch möglich, synthetische hoch- und niedermolekulare Komplexbildner mit Spezifitäten für eine begrenzte Anzahl von Metallionen zu erhalten, wenn folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1. Erhöhung der Stabilität der Bindung eines Metallions durch Ausbildung eines Chelatringes mit cyclischer Konjugation unter Beteiligung von d-Elektronen. Die d-Elektronenzahl des jeweiligen Metallions kann hierbei für das Zustandekommen der cyclischen Konjugation maßgebend sein, wie z.B. bei den Tri-(dipyridyl)-eisen(II)-komplexen¹⁾.
2. Ein organischer Ligand mit mehreren zur Metallbindung befähigten Donatoratomen kann z. B. nur Metallionen mit größerem Radius kovalent binden, da aus sterischen Gründen nur dann eine Überlappung der Orbitale möglich ist.
3. Durch Umlagerung eines nicht zur Komplexbildung befähigten organischen Moleküls in eine komplexbildende Form kann die Spezifität gesteigert werden. So vermag sich Bis-(benzthiazolinyll)



[I] nur bei Gegenwart von Alkali bzw. im pH-Bereich von 2 bis 7 nur bei Gegenwart von Metallionen des Quecksilbers, Silbers und Golds in die tautomere Schiff'sche Base [II] bzw. direkt in die entsprechenden Komplexverbindungen [III] umzulagern. Beim Einbau der komplexbildenden Gruppierung [II] in Makromoleküle sollten Substanzen entstehen, die zur Anreicherung der Edelmetalle Verwendung finden könnten.

Eine selektive Anreicherung von Kupfer und Uran aus Meerwasser ist mit Substanzen gelungen²⁾, deren Spezifität durch die unter 1 und 3 genannten Eigenschaften verursacht wird. [VB 518]

¹⁾ Vgl. E. Bayer, Angew. Chem. 73, 533 [1961].

²⁾ E. Bayer u. H. Fiedler, Angew. Chem. 72, 921 [1960].

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 21. Juli 1961

J. STAUFF, Frankfurt/M.: Zusammenhänge zwischen Koagulation und Schwefelfunktion der Proteine.

Der Mechanismus der Aggregation, die Proteinmoleküle beim Erwärmen in wäßriger Lösung erleiden, hängt in erster Linie von der Konstitution des Proteins ab. Proteine ohne freie SH-Gruppen, ungeachtet ihres Gehalts an Disulfidbrücken, koagulieren beim Erhitzen mit großer Wahrscheinlichkeit infolge der Ausbildung von H-Brücken zwischen NH- und anderen hierfür als Partner geeigneten Gruppen (z.B. CO-Gruppen), denn Formaldehyd und Harnstoff verhindern die Aggregation vollständig. Acetylierung und Bildung von Dinitrofluorbenzol-Derivaten der Lysyl-, Arginyl- und Histidyl-Reste haben hingegen keinen Einfluß, weder auf Ausmaß noch auf Geschwindigkeit der Aggregation.

Proteine mit freien SH-Gruppen aggregieren nach komplizierten Mechanismen, da zumindest im alkalischen Bereich eine Redoxreaktion zwischen einer SH- und einer S-S-Gruppe zweier verschiedener Proteinmoleküle zu einer Polymerisation führt. Im isoelektrischen Gebiet reagiert Rinderserumalbumin nach dem H-Brückenmechanismus, was durch Blockierung der SH-Gruppe mit Chinon nachgewiesen werden konnte. Im alkalischen pH-Gebiet – höhere Nettoladung – reagiert es ausschließlich nach dem Redoxmechanismus. Hier ist es durch SH-blockierende und S-S-spaltende Reagentien beeinflussbar. Beim β -Lactoglobulin ist eine SH-S-S-Reaktion der H-Brücken-Reaktion vorgelagert; letztere verursacht zwar die eigentliche Aggregation, wird aber von ersterer gesteuert.

Die Kinetik der Aggregation ist nicht durch einen einfachen Koagulations- oder Polymerisationsmechanismus zu beschreiben, doppelte Umsetzungen zwischen Aggregaten durch Reaktion mit den intermolekularen H- oder S-S-Brücken führen zu stationären Zuständen in bezug auf die Konzentration der Einzelmoleküle und der Zahl der insgesamt vorhandenen Partikeln, nicht aber in bezug auf den Gewichtsmittelwert, der bis zur Ausfällung des Proteins ansteigt.

Im Gegensatz zur Harnstoff-Denaturierung ändert sich die λ_c -Konstante der Drudeschen Gleichung der optischen Rotationsdispersion längerer Zeit erwärmter Proteinlösungen nur wenig und ist unabhängig vom Ausmaß der Aggregation, was auf eine wahrscheinlich nicht sehr große Änderung der spiralförmig angeordneten Anteile der Peptidkette schließen läßt. Da bei durch Harnstoff denaturierten Proteinen die Aggregation zumindest durch H-Brücken ausbleibt, ist die völlige Umordnung des Proteins (Denaturierung) keine hinreichende Voraussetzung für das Eintreten einer Aggregation in der Wärme. [VB 519]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 28. Juli 1961

E. HENGGE, Marburg: Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Silicium-Verbindungen.

In der Si-Chemie treten bei einigen Verbindungsgruppen Farben und z.T. auch Fluoreszenzen auf. Außer den in letzter Zeit von G. Fritz¹⁾ untersuchten cyclischen Si-CH₃-Si-Verbindungen sind zwei Verbindungsgruppen farbig, das Siloxen und seine Derivate²⁾ und die Gruppe der (SiX)_n-Verbindungen. Beide Gruppen enthalten Si₆-Ringe, einmal über Sauerstoff hochpolymer verknüpft, einmal direkt aneinander gebunden.

Als Ausgangsmaterial diente ein besonders reines CaSi₃³⁾. Über ein Spektralphotometer, das gestattet, an nicht durchstrahlbaren Pulvern Fluoreszenz-, Absorptions- und Phosphoreszenzspektren (auch bei tiefer Temperatur und unter Schutzgas) aufzunehmen, wurde bereits berichtet⁴⁾.

Die Frage, ob im Siloxen eine Art Kristallphosphor oder ein Bindungssystem vorliegt, das von sich aus im Sichtbaren absorbiert, kann auf Grund von annähernder Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Fluoreszenzspektren, der Abklingzeit der Fluoreszenz (10^{-8} sec), der fehlenden Photoleitfähigkeit und der gesetzmäßigen Verschiebung der Spektren mit steigender Substitution des Si₆-Ringes dahingehend beantwortet werden, daß beim Siloxen ein Bindungssystem vorliegen muß, das von sich aus im Sichtbaren absorbiert. Die Tatsache, daß die die Si₆-Ringe verknüpfenden Si-O-Si-Bindungen kein BF₃ addieren und vermutlich gestreckt sind, führt zu der Ansicht, daß das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs an einer zusätzlichen Bindungsstruktur in einer

¹⁾ G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 299, 316 [1959].

²⁾ H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952].

³⁾ E. Hengge, s. a. Angew. Chem. 73, 539 [1961].

⁴⁾ E. Hengge, G. Krüger u. H. Kubsa, Chemie-Ing.-Techn. 32, 355 [1960].