

nen gelösten Moleküle. Das Molekulargewicht blieb fast völlig unverändert, jedoch nimmt die Knäuelausdehnung und damit die Viscositätszahl ab, was sich durch eine neu aufgestellte Formel gut deuten lässt. Einzelheiten des Verzweigungsvorganges untersuchten L. M. Hobbs, G. C. Berry und V. C. Long (Erie, Pa., Pittsburgh, Pa. und Wilmington, Del. (USA)) am Polyvinylacetat, W. Cooper, G. Vaughan und D. E. Eaves (Birmingham (England)) an Polybutadien und Polyisopren, M. Morton, T. E. Helminniak, S. D. Gadkary und F. Bueche (Akron, Ohio (USA)) an „monodispersem“ Polystyrol, H. J. L. Schuurmans (Texas City (USA)) an Hochdruck-

polyäthylen und W. M. Pasika und L. H. Cragg (Alberta (Canada)) an Dextransulfaten. Zur Charakterisierung der Verzweigung kann die gleichzeitige Messung der Viscositätszahl der Lösung und der Schmelzviscosität dienen. Bei letzter tritt eine kritische Zweiglänge auf, unterhalb dieser ist die Schmelzviscosität niedriger, oberhalb dieser höher als für ein lineares Polymeres. Bei der Charakterisierung der Güte eines Lösungsmittels wichtige zweite osmotische Virialkoeffizient wird im allgemeinen nur wenig durch die Verzweigung beeinflusst, lässt sich folglich kaum als quantitatives Maß für die Verzweigung verwenden. [VB 529]

Chemie-Dozententagung Merseburg

vom 22. bis 24. Juni 1961

G. RIENÄCKER und K. WERNER, Berlin: *Ternäre Oxyde des drei- und zweiwertigen Mangans mit ein- und zweiwertigem Kupfer und Silber.*

Die Systeme Kupfer/Mangan/Sauerstoff und Silber/Mangan/Sauerstoff wurden auf Verbindungsbildung untersucht.

Im System Kupfer/Mangan/Sauerstoff wurde neben der schon bekannten Verbindung Kupfer(II) - dimangan(III) - tetroxyd, CuMn_2O_4 , mit Spinelstruktur die Verbindung CuMnO_2 erstmalig rein dargestellt durch thermische Umsetzung der folgenden Gemische

$\text{CuO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} + \text{MnO}$ sowie $\text{Cu} + \text{MnO}_2$ im Temperaturbereich von 850–1000 °C im Hochvakuum.

CuMnO_2 sieht schwarz aus und ist in Wasser und Laugen schwerlöslich; von Säuren wird es zersetzt. Überschüssiges Kupfer(I)-oxyd bzw. Kupfer(II)-oxyd lässt sich mit 20-proz. Kaliumcyanid-Lösung bei 50–70 °C aus dem Reaktionsgemisch herauslösen, ohne daß CuMnO_2 wesentlich angegriffen wird.

Im System Silber/Mangan/Sauerstoff wurden zwei neue Verbindungen gefunden: AgMn_2O_4 und Ag_2MnO_2 . Zu ihrer Darstellung wurden Gemische aus Silberpulver und Mn_2O_3 bzw. MnO im Sauerstoff-Strom bis 850 °C erhitzt. Die schwarze Verbindung AgMn_2O_4 bildet sich ab 450 °C und geht in Gegenwart von Silber bei 600 °C in die violettrote Verbindung Ag_2MnO_2 über, die sich dann um 800 °C in Silber und Mn_2O_3 zersetzt. Die Existenz von AgMnO_2 konnte nicht bestätigt werden.

G. HENSEKE, P. BROSCHE, INGE DEMUTH, ULRICH MÜLLER, H. ENGELMAN und G. CRAWACK, Freiberg/Sa.: *Rubazonsäure aus Zucker.*

Durch die dehydrierende Wirkung asymmetrisch dissubstituierter Arylhydrazine auf α -Fructoson-1-phenylhydrazone und Glycerose-phenylosazon oder durch Umsetzung von Glycerose-1- α -methyl-phenylhydrazone mit Phenylhydrazin entsteht die Stammverbindung der Rubazonsäuren.

Der Reaktionsmechanismus wurde am Glycerose-phenyl-osazon erklärt. Unter den Bedingungen der Osazonbildung erleidet dieses Osazon eine Amadori-Umlagerung zu einem Hydrazino-hydrazen, das sich unter Ringschluß und gleichzeitiger Anilin-Abspaltung zu dem tautomerenfähigen System des 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5) stabilisiert. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden zwei Moleküle dieses Pyrazolons zur Rubazonsäure dehydriert, wobei insgesamt zwei Moleküle Ammoniak und 1 Molekül Anilin entstehen. Man isoliert die Rubazonsäure als Ammoniumsalz.

Aus α -Fructoson-1-phenylhydrazone und α -Methyl-phenylhydrazone entsteht wahrscheinlich intermediär ein gemischtes Osazon, das ebenfalls einer Amadori-Umlagerung zugänglich ist. Die Bildung des 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-(5) folgt durch Abspaltung von Methylanilin und durch intramolekulare Disproportionierung zwischen dem Ringsystem und den Zuckereisenketten, wobei der Zuckerrest als Glycerin-aldehyd abgespalten wird.

Rubazonsäure reagiert wie ein in der Imin-Gruppe substituiertes Imino-pyrazolon. Mit Arylhydrazinen erhält man 4-Arylhydrazono-pyrazolone, mit aromatischen und heterocyclischen o-Diaminen über intensiv farbige Anile Flavazole oder Pyrazolo-pteridine.

W. LANGENBECK, H. DREYER und H. FUHRMANN, Rostock: *Selektive Hydrierung von Cyclopropan und Propen an modifizierten Mischkatalysatoren.*

Die Hydrierung von Cyclopropan und Propen konnte an den Trägerkatalysatoren $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO und Ni/SiO_2 so gelenkt werden, daß die destruktive Hydrierung des Cyclopropans vollständig unterdrückt wurde, während Propen an denselben Kontaktten quantitativ hydriert wurde. Die Selektivierung gelang durch mechanische Zumischung von Zink oder Cadmium sowie von ZnO und CdO . Die Hydrierungen wurden bei 130 bis 180 °C in einer Strömungsapparatur vorgenommen, die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfaßt.

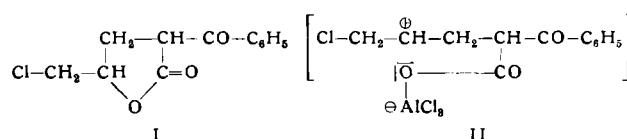
Während Zink und kleinere Mengen ZnO (bis 40 mg/0,1 g Ni) die katalytischen Eigenschaften der Trägeroxyde kaum verändern, wurde bereits durch geringe Mengen Cadmium und CdO (5–10 mg/0,1 g Ni) eine starke bzw. vollständige Selektivierung erreicht. Ni/ZnO -Kontakte, die aus den Mischoxalaten der Metalle durch thermische Zersetzung im Vakuum (10^{-4} bis 10^{-3} mm Hg) hergestellt wurden, sind für eine selektive Hydrierung von Cyclopropan und Propen besonders gut geeignet, sofern die Reaktionstemperaturen zwischen 100–150 °C liegen. Die molare Zusammensetzung ist dabei in weiten Grenzen variationsfähig. Analog hergestellte Ni/CdO -Kontakte wirken bereits bei sehr geringem Cadmiumoxyd-Gehalt (0,3–0,5 Mol-%) 100-proz. selektiv. Eine Steigerung der Cadmiumoxyd-Konzentration führt sehr bald zu einer vollkommenen Vergiftung des Katalysators.

W. F. LAUTSCH, V. SANTI und E. MANZ, Merseburg: *Untersuchung der Produkte aus der Hochspannungsentladung von Äthylen und Butadien.*

Polymerisationsprodukte aus der Ozonisatorentladung mit Äthylen und Butadien (4 kV, 1000 Hz) wurden IR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Es handelt sich um flüssige, stark ungesättigte (JZ 200–260) autoxydable Öle, teilweise um unschmelzbare feste Körper. Aus beiden Gasen entstanden ähnliche Polymerisate. Das IR-Spektrum weist auf Verzweigung und teilweise Hydrierung hin (CH_3 , CH_2 , CH , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (Doppelbindungszahl), $\text{C}\equiv\text{C}$). Hinweise auf Cyclisierung waren nicht vorhanden. Von den niederen Fraktionen wurde nach Hydrierung z.T. gaschromatographisch das C-Gerüst festgestellt. Bemerkenswert ist der hohe Anteil an geradkettigen Kohlenwasserstoffen (C_6 bis C_{10}), wobei der Verzweigungsgrad mit der C-Zahl ansteigt. Während aus Äthylen u. a. C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe entstanden, fehlten diese im Butadien-Produkt vollständig. Daraus ist zu schließen, daß in letzterem der hauptsächliche Primärvorgang in einer Spaltung in zwei Vinylradikale besteht.

H. BEYER und U. HESS, Greifswald: *Die Friedel-Crafts-Reaktion des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons.*

Die Friedel-Crafts-Reaktion des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons (I) mit Benzol und Aluminiumchlorid führt bei Anwendung von 0,5 Äquivalenten Katalysator zu 1-Benzoyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin, (γ -Diphenyl-n-butyl)-phenyl-keton, α -Tetralon, 4-Methyl-tetralon-(1), 4-Chlormethyl-tetralon-(1) und 4-Benzyl-tetralon-(1). Die Reaktion geht über den Aluminiumkomplex II; der Lactonring öffnet sich stets an der Alkyl-Sauerstoff-Bindung.

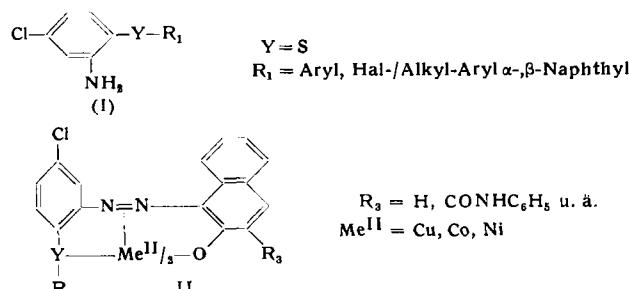


Mit Aluminiumchlorid im Überschuß treten neben den genannten Verbindungen zusätzlich Reduktionen und Spaltungen von C–C-Bindungen des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons unter Bildung von Acetophenon, 1-Chlor-2,3-diphenyl-propan, 1,2,3-Triphenyl-propan und 1-Hydroxy-2-naphthoësäure auf. Insgesamt konnten elf Reaktionsprodukte isoliert werden.

Die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Katalysatormenge zeigen, daß mit 0,5 Äquivalenten Aluminiumchlorid bevorzugt die Reaktionsprodukte gebildet werden, bei denen außer einer Decarboxylierung keine Spaltung der C–C-Kette im Komplex II stattfindet. Erst bei 1,0 bis 2,5 Äquivalenten Aluminiumchlorid tritt zunehmend die Spaltung der C–C-Bindung von II und die Bildung der 1-Hydroxy-2-naphthoësäure ein. Der Reaktionsmechanismus wurde diskutiert.

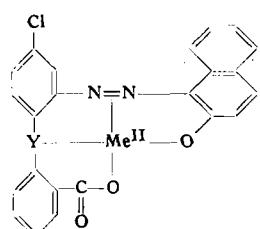
B. HIRSCH, Dresden: Darstellung von organischen Metallkomplexverbindungen aus Azo-farbstoffen bisher unbekannter Derivate von Diarylthioäthern.

Diazotierung von I und Kupplung mit β -Naphthol-Derivaten gab die entspr. Azo-Verbindungen. Wie vorauszusehen, bilden sie mit Co-, Cu- und Ni-Salzen recht beständige 1:2-Komplexe.



Enthält I bei Y statt S ein O, so werden keine Metallkomplexe gebildet. Ist in I $R_1 = \text{Aralkyl}$ so erhält man III entsprechende

Komplexe. Hier bilden sich zuerst organische 1:1 Schwermetallkomplexverbindungen, in denen das Metallatom in drei heterocyclischen Ringen festgehalten wird.



Durch Einwirkung stark verd. Essigsäure erfolgt Umlagerung in 2:1-Komplexe. Die Verbindungen (bis Typ II) sind als Pigmentfarbstoffe, Textilfarbstoffe, Schminkfarbstoffe und Vulkanisationsfarbstoffe geeignet.

H. GROHN und R. PAUDERT, Leuna-Merseburg: Zu einigen mechanochemischen Reaktionen von Metallen mit organischen Verbindungen.

Bei simultaner mechanischer Bearbeitung von Si, Ge bzw. Pb in Gegenwart von Benzylhalogeniden entstehen Polybenzyle, während die Umsetzung mit Sn Dibenzyl-dihalogen-stannane ergibt. Die Umsetzung von Benzal bzw. Benzotrichlorid mit Sn oder Pb liefert neben Polykondensationsprodukten 1.2-Dichlor-1.2-diphenyläthan bzw. 1.1.2.2-Tetrachlor-1.2-diphenyläthan.

Mechanochemische Reaktionen von Sn mit araliphatischen Verbindungen zeigen, daß nur Umsetzungen des Metalls mit solchen Verbindungen eintreten, bei denen die Homolyse eines aliphatisch gebundenen Halogenatoms durch Mesomerie begünstigt wird.

Die Bildung der Dibenzyl-dihalogen-stannane gestattet Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung sowie über die Änderung der mechanischen Bedingungen (unterschiedliche Molverhältnisse, Füllgrade, Füllverhältnisse, Zusatz von Feststoffen usw.). Es zeigte sich, daß eine Variation dieser Bedingungen eine Änderung der Ausbeuten nach sich zieht, während bei einer Variation der Temperatur (5 bis 150 °C) die Menge an Dibenzyl-dihalogen-stannan konstant bleibt. Da diese Umsetzungen nicht unter Sauerstoff ablaufen, wird angenommen, daß es sich um radikalische Reaktionen handelt.

WILHELM TREIBS und M. WAHREN, Leipzig: Über die Pikrylierung von Indolen und Indolizinen.

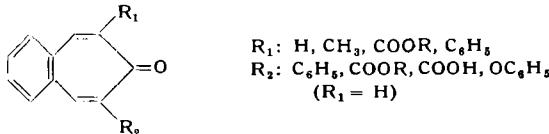
Nachdem W. Treibs und Mitarbeiter¹⁾ feststellten, daß Pikrylhalogenide ohne Katalysator eine Friedel-Crafts-Reaktion mit Azulen in der besonders elektronegativen 1≡3-Stellung eingehen, wurde diese Reaktion auf Indole und Indolizine ausgedehnt. Indole bilden in der Kälte mit Pikrylhalogeniden Addukte im Molverhältnis 1:1. Beim Erwärmen entweicht Halogenwasserstoff, wenn die 3-Stellung des Indolkerns unbesetzt ist und es entstehen 3-Pikrylindole, rote, gut kristallisierte Verbindungen. Indolizine gehen die gleiche Reaktion mit noch größerer Leichtigkeit ein. Die tiefe Farbe der entstehenden Pikryl-indolizine läßt sich durch Beteiligung von polaren Strukturen an der Mesomerie des Systems erklären, zumal diese Farben bei der Salzbildung und damit der Vernichtung der Mesomerie verschwinden. Es konnte bewiesen werden, daß die Substitution in der 3-Stellung

¹⁾ W. Treibs, K.-H. Jost, Chr. Kurpjun u. G. Schroth-Grundke, Chem. Ber., im Druck.

(Bezifferung nach Ring Index), nur wenn diese blockiert ist, in der 1-Stellung des Indolizin-Systems erfolgt (entgegen der Annahme in einer Veröffentlichung vom Februar²⁾).

WILHELM TREIBS und E. LIPPmann, Leipzig: Substitutionen an 4,5-Benzopron-Derivaten.

Durch die Arbeiten von J. Thiele sind die Derivate des 4,5-Benzoprons leicht zugänglich. Vortr. verwendeten folgende Derivate:



Die Nitrierung liefert bei den Derivaten mit Nitriersäure ein Mononitro-Produkt. Sind die Stellen 2 und 7 besetzt, entsteht kein Substitutionsprodukt. Ist der Substituent ein C6H5-Rest, treten auch dort zwei Nitro-Gruppen ein. Oxydation mit KMnO4 gab Phthalsäureanhydrid, so daß gezeigt wurde, daß nur im Substituenten die Nitro-Gruppen eingetreten sind.

Bromierung gibt ein Additionsprodukt, wobei die Doppelbindung nur aufgespalten wird, wenn in 2- bzw. 7-Stellung keine großen Substituenten sind. Sind beide Stellungen besetzt durch räumlich große Substituenten, findet keine Addition statt. Mit Basen läßt sich leicht HBr abspalten unter Gewinnung der Substitutionsprodukte. Verseifung mit alkoholisch-wässriger NaOH liefert die Tropolone.

Reaktionen mit NH2OH-HCl und N2H4 liefern nur Carbonyl-Derivate, ohne das isomere Aminotropon. Methyl-Gruppen lassen sich mit SeO2 zu Aldehyd-Gruppen oxydieren.

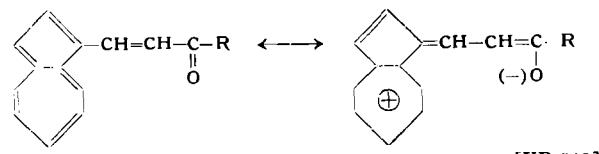
WILHELM TREIBS und M. SCHOLZ, Leipzig: Neuere Untersuchungen über die spektroskopischen Eigenschaften der Azulene.

Aus dem Einfluß von Substituenten II. Ordnung auf den langwelligsten Elektronenübergang der Azulene folgt eine Umkehr der durch die Plattner'sche Regel³⁾ für Alkyl-Substituenten gegebenen Verschiebungsrichtung in Abhängigkeit von der Besetzungsstelle am Azulen-Kern. Für jede Verbindungsklasse (Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, deren Ester, Amide und Anilide; Nitrile und Nitro-Verbindungen) wurden charakteristische Verschiebungswerte des Hauptmaximums der sichtbaren Bandengruppe gefunden, die innerhalb einer Verbindungsklasse von Zahl und Besetzungsstellen der Alkylgruppen am Azulen-Kern abhängen, so daß die aufgefundenen Beziehungen zur Konstitutionsermittlung unbekannter Azulen-Strukturen herangezogen werden können⁴⁾. Mit einer MO-theoretischen Störungsrechnung⁵⁾ wurden die Verschiebungswerte des Hauptmaximums durch einige Substituenten II. Ordnung für alle Besetzungsstellen ausgerechnet und mit dem experimentellen Material verglichen.

Die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften einiger Azuleniliden-Verbindungen gestattet eine experimentelle Prüfung der bei der Störungsrechnung vorausgesetzten Vernachlässigung konjugativer Effekte auf den langwelligsten Elektronenübergang⁶⁾.

Die langwelligste Bande entspricht auch hier dem $N \rightarrow V_1$ -Übergang und wird, wie gefordert, im wesentlichen nur durch induktive Effekte des Substituenten beeinflußt. Die kürzerwelligen Banden (UV-Bereich) dagegen sind mit den UV-Spektren „normaler“ Azulene nicht unmittelbar vergleichbar, vielmehr wird das Auftreten einer neuen Bande um 420 m μ beobachtet, die analog der von Gerson und Heilbronner⁷⁾ an Phenyl-azo-azulen getroffenen Zuordnung als K-Bande zu bezeichnen ist. Nur im sichtbaren Bereich zeigt sich der nichtbenzoide Charakter des Azulens, der UV-Bereich ist in Bezug auf die spektroskopischen Eigenschaften gegenüber rein aromatisch.

Lösungsmittelleffekte auf die Lichtabsorption und die Lage der infraroten $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden weisen auf polare Anteile im Grundzustand entsprechend folgender Grenzstrukturen hin:



mit R = $-CH_3, -OH, -OCH_3, -OC_2H_5$ [VB 512]

²⁾ W. Treibs u. M. Wahren, Chem. Ber. 94, im Druck.

³⁾ Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta 24, 283 [1941].

⁴⁾ M. Scholz u. W. Treibs, Z. Elektrochem. 65, 120 [1961].

⁵⁾ H. C. Longuet-Higgins u. R. G. Sowden, J. chem. Soc. [London] 1952, 1404.

⁶⁾ W. Treibs u. M. Scholz, in Vorbereitung.

⁷⁾ F. Gerson u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 42, 1877 [1959].