

GDCh-Hauptversammlung Aachen

18. bis 23. September 1961

Aus den Vorträgen:

O. HAXEL, Heidelberg: *Der Kohlenstoff-14 in der Natur.*

Vortr. behandelte einleitend die Grundlagen der ^{14}C -Datierung und ging dann auf neuere Ergebnisse ein.

Bei Messungen der Heidelberger Arbeitsgruppe ergab sich, daß die ^{14}C -Werte der Objekte nach 1850 weit tiefer liegen als es dem Abfall der Radioaktivität entspricht. Berücksichtigt man, daß durch die industrielle Kohleverbrennung ^{14}C -freies Kohlendioxid entsteht, so wird dieses Absinken der C-14-Konzentration in der Atmosphäre verständlich.

Ab 1956 aber setzte ein starker Anstieg der C-14-Konzentration ein. Innerhalb von 2 Jahren ist sie um 10 % gestiegen. Das ist auf die ^{14}C -Produktion der Neutronen der Kernwaffenexperimente, insbesondere der Wasserstoffbomben zurückzuführen. Diese Schwankungen bieten für uns eine einmalige Gelegenheit, Austauschvorgänge in der Atmosphäre zu studieren.

Von großem Interesse ist der CO_2 -Austausch zwischen Atmosphäre und Wasser, des weiteren die Austauschzeit zwischen Nord- und Südhalbkugel. Schon jetzt zeigt sich, daß die Aktivität in der Atmosphäre auf der Südhalbkugel nicht so rasch ansteigt, wie auf der Nordhalbkugel, woraus man schließen muß, daß die Austauschzeit zwischen Nord- und Südhalbkugel etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Jahre beträgt.

Ende 1958 begann der Bombenversuchsstop. Trotzdem stieg die C-14-Aktivität in der Troposphäre nochmals beträchtlich an.

Es zeigte sich, daß der Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre mehrere Jahre benötigt und zudem jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Die bisherigen Ergebnisse sprechen für eine Austauschzeit von ca. 10 Jahren. Der Zustrom der atmosphärischen Luft scheint hoch im Norden zu liegen, denn das Maximum der Radioaktivität zeigen die nördlichsten Meßstationen.

Das Meer ist bekanntlich Hauptreservoir des Kohlenstoffs-14. Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß die Austauschzeit zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser zwischen 2 und 20 Jahren, vermutlich bei etwa 7 Jahren liegt. Mehrere 100 Jahre dauert es jedoch, bis sich Oberflächen- und Tiefenwasser des Meeres vermischt haben.

Das Grundwasser enthält wie das Oberflächenwasser beträchtliche Mengen gelöster Carbonate. Man würde erwarten, daß die Carbonate des Grundwassers praktisch kein ^{14}C enthalten, da sie aus gelösten mineralischen Carbonaten bestehen, die so alt sind, daß sie kein C-14 mehr enthalten können. Um so größer war die Überraschung, als die ersten Untersuchungen an solchen Carbonaten Werte für die ^{14}C -Aktivität von ca. 85 % der ^{14}C -Aktivität in der Atmosphäre ergaben. Ausgelöst wurden diese Untersuchungen durch die Beobachtung, daß Altersbestimmungen an Knochen, besonders wenn diese im Grundwasser lagen, unglaubliche Werte ergaben, und zwar überraschenderweise zu junge. Wenn man einem Wasser eine hohe ^{14}C -Aktivität zugetraut hätte, so dem Wasser des Blutopfes, der eine große Quelle ist, die wie man weiß, im wesentlichen Oberflächenwasser schüttet. Aber gerade dieses Wasser besitzt weniger ^{14}C -Aktivität als der Durchschnitt der Grundwasser. Die Erklärung, für die hohe ^{14}C -Aktivität des Grundwassers dürfte sein, daß Calciumcarbonat an sich sehr wenig löslich ist und erst in Lösung geht, wenn CO_2 im Überschüß vorhanden ist, so daß sich Bicarbonat mit überschüssigem CO_2 bilden kann. Diese Kohlensäure stammt offensichtlich aus der Humusschicht und wird dort durch die Verrottung der organischen Substanz gebildet und mit dem versickernden Regenwasser in die Tiefe gebracht. Auf diese Weise würde sich zwangsläufig eine etwa 60-proz. ^{14}C -Aktivität erklären. Eine weitere Aufkonzentration der ^{14}C -Aktivität wird vermutlich dadurch entstehen, daß teilweise CO_2 aus dem Boden in die Atmosphäre entweicht und dabei toten Kohlenstoff wegträgt, der durch ^{14}C -reicherer aus dem Humus wieder ersetzt wird.

In tiefer gelegenen Grundwasserstockwerken konnte fossiles Wasser nachgewiesen werden, das seinem Alter nach aus der letzten Eiszeit stammen dürfte. Die entsprechende Untersuchung war besonders interessant, da der Braunkohlenbergbau daran interessiert war zu erfahren, ob bei den für ihn notwendig werdenden Grundwasserabsenkungen das Oberflächenwasser mit dem Grundwasserstock kommuniziert. Es wurde kein Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Grundwasser gefunden. Zusammen mit dem Geologischen Institut Würzburg und dem Ägyptischen Wüsteninstitut wurden die Tiefenwasser der Sahara untersucht, die

an manchen Stellen als artesische Brunnen zu Tage treten oder durch Tiefbohrungen genutzt werden können. Die Kenntnis, ob dieses Grundwasser einem fossilen Vorrat entstammt oder durch einen Grundwasserstrom mit nicht allzulanger Strömungszeit gespeist wird, ist naturgemäß von großem wirtschaftlichem Interesse. Wie sich zeigte, hat man es im Inneren der Wüste mit sehr alten, vermutlich aus der Eiszeit stammenden Wassern zu tun. Nahe dem Nil, im Wadi Natrun und nahe der Küste dagegen, ist das Grundwasser jungen Datums.

Auch die Hebung des Meeresspiegels läßt sich mit der ^{14}C -Datierung verfolgen, indem man die Muschelablagerungen der Küstenlinien untersucht. Zwischen 10000 und 5000 Jahren vor heute dürfte der Meeresspiegel um mehr als 30 Meter gestiegen sein, insgesamt seit der letzten Eiszeit um mehr als 60 Meter.

O. GLEMSE R, Göttingen: *Neuere Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen.*

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

G. H. JONKER, Eindhoven/Holland: *Eigenschaften von Oxyden der Übergangsmetalle.*

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

G.-M. SCHWAB, München: *Elektrizitätsleitung und Oberflächenchemie von Festkörpern.*

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

G. SMETS, Löwen (Belgien): *Chemische Umwandlungen an Hochpolymeren in Abhängigkeit von der Kettenaktivität.*

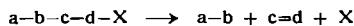
(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

F. WEYGAND, München: *Beiträge zur Peptidchemie.*

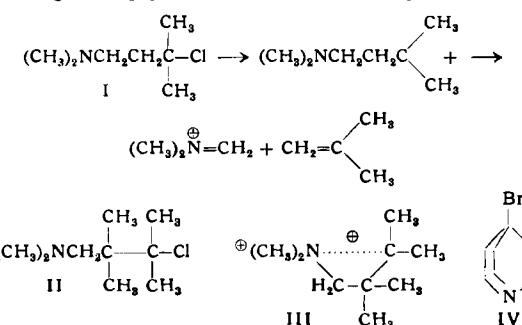
(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

C. A. GROB, Basel: *Mechanismen von Fragmentierungsreaktionen.* (Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

Mechanismen von Fragmentierungsreaktionen, welche nach dem allgemeinen Schema



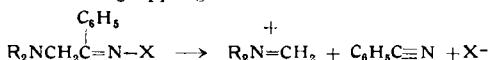
verlaufen, werden an drei Reaktionen besprochen. Bei γ -Aminohalogeniden werden je nach Struktur drei Mechanismen der Solvolyse beobachtet. Z. B. ionisiert die α -dimethylierte Verbindung I in Wasser mit normaler Geschwindigkeit zu einem Carbeniumion. Neben Fragmentierung (50 %) erleidet dieses Ion noch Substitution und 1,2-Eliminierung. Die tetramethyl-substituierte Verbindung II hingegen erleidet eine beschleunigte Ionisierung zu



einem Zwischenprodukt, welches am ehesten als intramolekular solvatisiertes Carbeniumion III beschrieben werden kann. Die Aminogruppe übernimmt hier die Rolle eines dipolaren, nucleophilen Lösungsmittels. Neben Fragmentierung (72 %) tritt dabei 1,2-Eliminierung auf.

Im Gegensatz zu diesen Zweischritt-Mechanismen tritt bei starr gebauten γ -Aminohalogeniden mit antiparalleler Anordnung der an der Fragmentierung beteiligten Elektronenpaare der Synchron-Einschrittmechanismus in Erscheinung. Die $\text{C}_\alpha\text{-Br}$ - und $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$ -Bindungen werden gleichzeitig gelöst, was sich durch eine enorme Erhöhung der Ionisierungsgeschwindigkeit zu erkennen gibt (Frangomeric Effekt). So reagiert 4-Bromchinuclidin (IV) 50000 mal schneller als die homomorphe Verbindung 1-Brom-bicyclo(2.2.2)-octan unter ausschließlicher Fragmentierung.

Ebenfalls nach dem Einschritt-Mechanismus fragmentieren die syn- und anti-Formen der Ester von α -Aminoketoxinen, wie aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substitution der Aminogruppe geschlossen werden muß. Allerdings



reagieren die stereoelektronisch günstigeren anti-Formen (in bezug auf Aminomethylen-Gruppe und Abgangsgruppe X) ca. 2000 mal schneller als die entsprechenden syn-Formen (cis-Eliminierung).

Bei der Decarboxylierung der Anionen der β -Bromzimtsäuren (V) ist ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Reaktivität von der Stereochemie feststellbar. Die cis-Säure (Br/COO⁻-trans)



führt in einem synchronen Prozeß ausschließlich zu Phenylacetylen. Die trans-Säure (Br/COO⁻-cis) liefert außerdem Acetophenon. Da die cis-Säure zudem hundertmal langsamer reagiert als die trans-Säure, ist ein Zweischritt-Prozeß über das digonale Zwischenion VI angezeigt.

M. EIGEN, Göttingen: Untersuchungen sehr schnell verlaufender Reaktionen.

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

F. BROICH, Marl: Oxydationsreaktionen in der Petrochemie. (Erscheint ausführlich in der Chemie-Ingenieur-Technik.)

JÜRGEN SMIDT, München: Olefinoxidation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren.

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

Theoretische und Physikalische Chemie

H. BUCHERT und *W. ZEIL*, Karlsruhe: Über die Darstellung und die Schwingungsspektren des Trimethylsilyl-Acetylen und seiner Halogenederivate.

Trimethylsilyl-acetylen wurde durch Umsatz von Trimethylchlorsilan mit Natriumacetylid dargestellt.

Zersetzt man die Grignardsche Verbindung des Trimethylsilyl-acetylen mit schwerem Wasser bzw. mit Halogenen, so erhält man Trimethylsilyl-acetylen-d₁ bzw. Trimethylsilyl-halogenacetylene. Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen der Tabelle 1 wurden aufgenommen. Die Frequenzen wurden vollständig den von der Theorie geforderten Normalschwingungen zugeordnet.

	K _p °C/mmHg	d ₄ ²⁵	n _D ²⁰	Dipolmoment D
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—H	53,4/760	0,701 ₁	1,389 ₃	0,66
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—D	53,4/760	0,709 ₃	1,389 ₅	
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—Br	48/50	1,181 ₃	1,461 ₂	0,90
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—J	54/15	1,452 ₂	1,510 ₉	0,75
(CH ₃) ₃ Si—C≡C—Si(CH ₃) ₃	135/760	0,762 ₉	1,425 ₈	

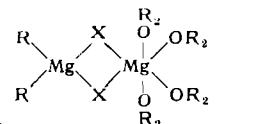
Tabelle 1

Die C≡C-Valenzschwingung erscheint in den Spektren der Verbindungen, die die Si—C≡C-Gruppierung tragen, bei niedrigeren Wellenzahlen als bei den entsprechend gebauten „organischen“ Verbindungen. Wahrscheinlich ist diese Frequenzverschiebung auf eine Wechselwirkung der π -Elektronen der C≡C-Dreifachbindung mit den d-Orbitalen des Siliciums zurückzuführen. Eine entsprechende Frequenzniedrigung findet man, wenn man die Spektren der beiden analog gebauten Verbindungen Trimethyl-acetonitril und Trimethylsilyl-cyanid miteinander vergleicht.

H. ROOS und *W. ZEIL*, Karlsruhe: Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Grignard-Verbindungen.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Äthylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumiodid sowie an Magnesiumdiäthyl und Magnesiumhalogeniden bzw. deren Mischungen wurden sowohl in Lösungen von Äther als auch in Tetrahydrofuran ausgeführt. Für die Auswertung wurde bei der Differenz der chemischen Verschiebung der α - und β -ständigen Protonen der am Magnesium sitzenden Äthyl-Gruppe sowie der Äther herangezogen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Kernresonanzsignale der Grignard-Verbindungen mit denen der Gemische von Magnesiumdiäthyl und Magnesiumhalogenid übereinstimmen. Weiterhin stimmt die Verschiebungsdifferenz des Magnesiumdimethyls mit derjenigen der Grignard-Verbindungen in verd. Lösungen überein. Der analoge

Wert für die Äther stimmt mit dem für die ätherische Lösung des Magnesiumhalogenids überein. Die Ergebnisse werden durch Strukturvorschlag I interpretiert:



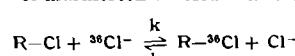
Wenn weniger als zwei Äther pro Magnesiumatom koordinativ gebunden sind, treten mehrere Moleküle zu höheren Aggregaten zusammen, wobei dann auch Alkyl-Brücken, analog dem Aluminiumtrimethyl, auftreten.

H. WEITKAMP, *U. HASSERODT* und *F. KORTE*, Birlighoven: Spektroskopische Untersuchungen an Cyclopropan-Verbindungen.

Die IR-, Massen-, UV- und NMR-Spektren von 41 Cyclopropan-Verbindungen wurden registriert, um charakteristische Eigenschaften für eine schnelle und zuverlässige Erkennung der Cyclopropan-Struktur zu finden. Verschiedentlich wurden IR-Absorptionswellen bei 3040, 1017 und 861 cm⁻¹ zur Identifizierung der Cyclopropan-Struktur herangezogen. Von unseren Verbindungen absorbierten nur 7 % bei 3030–3050 cm⁻¹, 56 % bei 1015–1030 cm⁻¹ und 37 % bei 850–870 cm⁻¹. Eine Identifizierung der Cyclopropan-Struktur ausschließlich mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist also nicht möglich. In den Massenspektren treten keine für einen Dreiring charakteristischen Massen auf. Sie lassen sich einheitlich unter der Annahme interpretieren, daß der Ring durch Elektronenstoß geöffnet wird und anschließend die angeregte, offenkettige Zwischenverbindung zerfällt. Im UV wird für 80 % der Verbindungen eine kurzwellige Absorptionsbande bei 190 m μ in Cyclohexan bzw. 200 m μ in Methanol als Lösungsmittel gefunden. Die log ϵ -Werte schwanken zwischen 1,9 und 4,8. Im Kernresonanzspektrum absorbieren Cyclopropanring-Protonen bei 8 bis 9 τ . Eine Unterscheidung zwischen einer Cyclopropan-Verbindung und ihrem offenkettigen, isomeren Olefin ist in einfacher Weise möglich, da olefinische Protonen bei 2 bis 5 τ absorbieren. Durch Einführung eines elektro-negativen Substituenten in den Dreiring werden die Protonen auf beiden Seiten der Ringebene unterschiedlich abgeschirmt, so daß durch Analyse der Feinstruktur der Spektren die Angabe der sterischen Konfiguration möglich wird. Es kann gezeigt werden, daß für die unterschiedliche Abschirrmung der Protonen nicht nur die Art des elektronegativen Substituenten verantwortlich ist, sondern auch der Raumbedarf der übrigen Substituenten (z. B. Methyl-Gruppen).

H. ELIAS und *K. H. LIESER*, Darmstadt: Kinetik des Isotopenaustausches zwischen Alkylchloriden und Chlorid-Ionen.

Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen Alkylchloriden und ³⁶Cl-markierten Chlorid-Ionen nach der Gleichung



wurde für R = n-Hexyl und Cyclohexyl untersucht. Verwendet wurden Lösungen von Alkylchlorid und ³⁶Cl-markiertem Lithiumchlorid in wasserfreiem Dimethylsulfoxid. Der Temperaturbereich lag für n-Hexylechlorid bei 40–80 °C und für Cyclohexylechlorid bei 110–140 °C.

Sowohl im Falle des n-Hexylechlorids als auch im Falle des Cyclohexylechlorids verläuft der Chlor-Austausch bimolekular (S_N2-Reaktion). Für das n-Hexylechlorid ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 19,2 ± 0,5 (kcal/Mol); die Geschwindigkeitskonstante k_a hat bei 25 °C einen Wert von 1,3 · 10⁻⁵ (l · Mol⁻¹ · sec⁻¹). Das Cyclohexylechlorid tauscht wesentlich langsamer aus (k_a = 3,7 · 10⁻⁹ (l · Mol⁻¹ · sec⁻¹) bei 25 °C); die relativ hohe Aktivierungsenergie von 27,2 ± 0,9 (kcal/Mol) läßt sich auf die Ringstruktur des Cyclohexylechlorids zurückführen.

H. J. BERTHOLD, Mainz: Die Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung des Perchlormethyltrisulfids (Cl₂C—S₃—CCl₃) und ein Vergleich der Bindungsverhältnisse mit ähnlichen Verbindungen.

Über die Kristallstrukturanalyse des Perchlormethyltrisulfids Cl₂C—S₃—CCl₃ wurde vor einiger Zeit vorgetragen¹). Die inzwischen durchgeführte Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf einer IBM 704 gestattet jetzt eine nähere Diskussion der Bindungsverhältnisse. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Verzerrung der beiden SC₂-Tetraeder, die sich deutlich in den Winkeln und Kantenabständen sowie ferner in verschiedenen langen CCl₃-Bindungsabständen widerspiegelt.

¹) Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in Z. Kristallogr.

Der SS-Bindungsabstand, der sich aus Fourier- und verallgemeinerten Fourier-Projektionen ursprünglich zu 2,02 Å ergeben hat, ist nach der Verfeinerung auf 2,034 Å ± 0,008 Å angestiegen. Dieser Wert ist im Vergleich zum normalen Einfachbindungsabstand relativ klein, so daß angenommen werden darf, daß die SS-Bindungen erheblichen Doppelbindungsscharakter besitzen.

Molekülspektroskopische Untersuchungen²⁾ weisen auch bei den CS-Bindungen auf eine Verstärkung der Bindungen hin, obwohl die gefundenen CS-Bindungslängen infolge sterischer Behinderung nur geringfügig vom normalen Einfachbindungsabstand 1,81 Å auf 1,796 Å ± 0,025 Å verkürzt sind. Im Dimethylidy- und trisulfid betragen die CS-Abstände 1,78 Å³⁾, wohingegen sie im Perfluoridimethylidy- und -trisulfid mit 1,829 Å bzw. 1,848 Å³⁾ ungewöhnlich lang sind. Es wird angenommen, daß die Abstandsverkürzungen bei den höheren Dimethylsulfanen und beim Perchlor-dimethyltrisulfid im wesentlichen auf die Wirksamkeit dritter Isohyperkonjugation unter Heranziehung von π -Elektronen der Schwefelatome zurückzuführen sind.

Die langen CS-Bindungen bei den perfluorierten höheren Dimethylsulfanen weisen auf eine Schwächung dieser Bindungen hin, deren Ursache auf Hyperkonjugation innerhalb der CF₃-Gruppen und ihre Folgeerscheinungen zurückgeführt wird.

Der unterschiedliche Einfluß von CF₃- und CCl₃-Gruppen auf die Elektronenstruktur der untersuchten Verbindungen zeigt sich deutlich in ihrer chemischen Beständigkeit. Während die höheren Perchlor-dimethylsulfane von wäßriger Natronlauge selbst in der Siedehitze nicht angegriffen werden, erleiden die entsprechenden perfluorierten Verbindungen bereits bei 60 °C hydrolytische Zersetzung, wobei primär eine CS-Bindung gespalten wird.

L. ANDRUSSOW, Paris: Einige Gesetzmäßigkeiten bei der Verdampfung und Sublimation.

Die Veränderungen der Eigenschaften der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes mit der Temperatur und dem Druck läßt sich durch die Exponentenmethode auf einfache Weise festlegen. Für sämtliche Substanzen gilt die einfache Beziehung $n_p^* = n_p^* \cdot \pi_p^*$ in welcher der wahre Temperaturexponent n_p^* der Dichte des Dampfes ρ_g gemäß

$$\frac{\rho_g + d\rho_g}{\rho_g} = \left(\frac{T + dT}{T} \right)^{n_p^*}$$

die des Gleichgewichtsdruckes

$$\frac{P^* + dP^*}{P^*} = \left(\frac{T + dT}{T} \right)^{n_p^*}$$

und der wahre Druckexponent der Dichte

$$\frac{\rho_g + d\rho_g}{\rho_g} = \left(\frac{P + dP}{P} \right)^{n_p^*}$$

bedeuten.

Hervorzuheben ist u. a. das sprunghafte Abfallen des wahren Temperaturexponenten n_p^* beim Übergang von Sublimation zu Verdampfung und das Vorliegen eines Minimums von n_p^* in einer gewissen Entfernung vom kritischen Punkt. Die entsprechende Tangente berührt somit keinesfalls, wie vielfach angenommen, die kritische Temperatur. Auf die Eigenarten der mittleren Exponenten, denen eine große praktische Bedeutung für verschiedene Berechnungen zukommt, wurde eingegangen.

L. v. ERICHSEN und W. BORGER, Bonn: Neue Untersuchungen zum Isotopen-Austauschsystem SO₂/SO₃/H₂O.

Der Austausch wurde radiometrisch mit ³⁵S untersucht. In jeder Meßreihe wurde ohne Eingriff in das System die zunehmende Aktivität der SO₂-Gasphase durch ein sehr dünnes Fenster gemessen. Die Austauschgeschwindigkeit wird oberhalb etwa 250 °C meßbar, durchläuft mit steigender Temperatur nacheinander je ein ausgeprägtes Maximum (ca. 280 °C) bzw. Minimum (ca. 330 °C) und steigt bei noch höheren Temperaturen wieder an. Der Verlauf erklärt sich durch Überlappung zweier Austauschreaktionen: I. Bereich: Austausch zwischen H₂*SO₄ und SO₂; II. Bereich: Austausch zwischen *SO₃ und SO₂ (+ H₂O). Mit steigender Temperatur verschwindet das System I durch Dissoziation von H₂*SO₄ in *SO₃ + H₂O und wird in gleichem Maße durch das System II ersetzt. Höhere H₂O-Konzentration erhöht die Austauschrate entsprechend der Zurückdrängung der Dissoziation. Ein merklicher Wandeinfluß (H₂O-Adsorption oder katalytische Wirkung der Quarzglasoberfläche) ließ sich nicht nachweisen. Der Austausch im System I geht wahrscheinlich über einen O₂*S(OH)₂...SO₂ Zwischenkomplex, ist also de facto ein radiometrisch als S-Austausch erscheinender O-Austausch.

²⁾ Vgl. F. Feher u. H. J. Berthold, Chem. Ber. 88, 1634 [1955].

³⁾ G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry, New York 1955.

GÜNTHER B. SCHMIDT und W. HERR, Köln: Über die Kinetik des Br-Austausches an Hexabromo-Komplexen.

Der ⁸²Br-Isotopenaustausch der Komplexe K₂[ReBr₆]²⁻, K₂[OsBr₆]²⁻, K₂[IrBr₆]²⁻ und K₂[PtBr₆]²⁻ mit Br⁻-Ionen wurde in HBr-saurer Lösung in Abhängigkeit von der Komplexsalz- und HBr-Konzentration, von der Temperatur und Zusätzen untersucht. Die Austauschgeschwindigkeit verläuft in umgekehrter Reihenfolge wie die Komplexstabilität gegenüber einer Hydrolyse. Während [OsBr₆]²⁻ bei 75 °C vorwiegend über Aquokomplexionen und nur teilweise nach einem bimolekularen Gesetz austauscht, ist für [IrBr₆]²⁻ bei 40 °C nur noch der bimolekulare Mechanismus geschwindigkeitsbestimmend. Die Aktivierungsenergie wurde für den Re, Os und Ir-Hexabromokomplex zu 29,4 kcal/mol, für den [PtBr₆]²⁻-Komplex zu 12,6 kcal/mol bestimmt. Der Austausch [PtBr₆]²⁻ ⇌ Br⁻ ist sehr empfindlich gegenüber Licht, Spuren an Verunreinigungen und Fremdionen. Licht, [PtBr₄]²⁻ und Reduktionsmittel beschleunigen, Oxydationsmittel und Hydrochinon inhibieren den Austausch. Neutralstoffe und Komplexsalze sind von wechselndem Einfluß. Die inhibierende Wirkung steigt mit der Konzentration des Zusatzes an K₃[Fe(CN)₆] oder K₂[IrCl₆] an. Für den Br-Austausch des [PtBr₆]²⁻-Komplexes wird ein katalytischer Kettenmechanismus über einen Pt^{III}-Zwischenkomplex oder ·PtBr₅-Radikale angenommen.

G. GATTOW, Göttingen: Kristallstrukturen von Verbindungen des Typs NH₄Cu_xS_y.

NH₄Cu₇S₄ kristallisiert tetragonal mit den Gitterdimensionen a = 10,25 ± 0,02 Å, c = 3,84 ± 0,01 Å und mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle; Raumgruppe: I₄-S₄. Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte nach [001] mittels Patterson-, Fourier- und (F₀-F_c)-Projektionen; die z-Parameter wurden nach der trial-and-error-Methode bestimmt. Die Genauigkeitsfaktoren betragen R(hk0) = 0,14₆ und R(hkl) = 0,07₆. Die die Kristallstruktur des NH₄Cu₇S₄ beschreibenden Bauelemente sind die sich in Richtung der c-Achse erstreckenden Reste eines aufgeweiteten Kupfergitters und die deformierten Bausteine eines NH₄SH-Gitters vom CsCl-Typ; beide Teigitter werden untereinander durch statistisch besetzte Cu verbunden. Auf Grund der Atomanordnung liegt ein neuer Strukturtyp vor, der als NH₄S₄Cu₄(Cu^{1/4})₄ vom strukturenchemischen Standpunkte aus zu formulieren ist.

NH₄CuS₄ besitzt eine rhombische Elementarzelle und die Gitterkonstanten a = 13,14 Å, b = 17,08 Å, c = 5,36 Å (± 0,02); Raumgruppe: B 22₁2-D₂^h (Z = 8). Die Struktur konnte aus Patterson-Projektionen um [100] und [001] unter Verwendung von Minimum-Funktionen gelöst werden; als Hilfsmittel für die Strukturaufklärung wurden UV- und IR-Spektren verwendet. Die Verfeinerung erfolgte mit Fourier- und Differenz-Synthesen. In dieser Verbindung liegen S₄-Ketten vor. Eine genaue Festlegung der Atomparameter war bis jetzt noch nicht möglich, da die Weissenberg-Aufnahmen auf eine order-disorder-Struktur hinweisen.

R. HAUL, H. IHLE und H. SCHIERHOLZ, Bonn: Deuterium-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid als Katalysator.

Es wurde die Kinetik dieser Austauschreaktion zwischen -35 und -75 °C bei Wasserstoff-Drucken bis zu 150 atm und Gasströmen bis 1800 Normal-Liter/h in einer Hochdruck-Strömungsapparatur untersucht. Hierbei strömte in einem thermostatisierten Autoklaven Elektrolytwasserstoff (40 ppm Deuterium) unter Verwendung einer Metallfritte in feiner Verteilung durch eine bis zu 18 cm hohe Schicht von flüssigem Ammoniak (D-Gehalt 3000 ppm). Die Austauschkonstante κ (Mol/cm³sec) steigt im gesamten Druckbereich linear mit dem H₂-Druck an, d. h. molekularer Wasserstoff ist an dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang beteiligt. κ nimmt zunächst proportional mit der Wurzel der Amid-Konzentration zu und ist bei Erreichung der Sättigung hiervon unabhängig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß neben Amid-Ionen auch undissoziertes KNH₂ katalytisch wirksam ist. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 3,9 kcal/Mol, deren Größe ebenso wie das Ergebnis von Versuchen über den Einfluß der Phasendurchmischung dafür spricht, daß Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind. Unter analogen Versuchsbedingungen ergab sich z. B., daß κ im H₂/NH₃-KNH₂-System bei -70 °C noch ebenso groß ist wie bei +30 °C im H₂/H₂O-Platin-System.

Der Vorteil des NH₃-Austausches zur Schwerwassergewinnung im Nebenproduktverfahren liegt vor allem in dem großen, stark temperaturabhängigen Trennfaktor (hohe Ausschöpfung z. B. von Synthesegas, relativ geringer Aufwand für Wärmeaustausch). Wesentlich für eine Beurteilung des Prozesses ist die genaue Kenntnis der Kinetik des Austauschvorganges.

HORST MÜLLER, Freiburg/Brsg.: *Der Mechanismus der chemischen Folgereaktionen nach (n,γ) -Kernumwandlungen in organischen Festkörpern und die Reichweite der Rückstoßatome.*

Bei der Bestrahlung von K_2ReBr_6 mit thermischen Neutronen läuft unter anderem der Kernprozeß $^{185}Re(n,\gamma) ^{186}Re$ ab. Infolge der ausgesandten γ -Strahlung erleidet der neue Kern einen Rückstoß, dessen Energie im Mittel zu ca. 100 eV abgeschätzt werden kann. Obwohl diese Energie ausreichend sein sollte, um jede chemische Bindung zu sprengen, liegen ca. 75 % der radioaktiven Rhenium-Atome auch nach der Kernreaktion noch in Form von $ReBr_6^-$ vor. Dieser Anteil wird Retention genannt. Zur Entstehung der Retention wurden drei Mechanismen diskutiert: 1. Der Rückstoß reicht nicht zur Bindungssprengung aus. 2. Das Rückstoßatom stößt irgendwo im Gitter ein anderes nicht aktivierte Atom gleicher Art fort und setzt sich an dessen Stelle (Billardstoß). 3. Bei der Abbremsung des Rückstoßatoms im Gitter entsteht so viel Wärme, daß ein kleiner Gitterbereich „aufgeschmolzen“ wird, wobei Reaktionen ablaufen können, die zur Ursprungsubstanz zurückführen. Es war zu erwarten, daß mittels eines homogenen Mischkristalls K_2ReBr_6 (4 Mol-%) K_2SnCl_6 zwischen den drei Arten der Retention unterschieden werden konnte. Die Rhenium-Rückstoßatome würden nach (1) $ReBr_6^-$, nach (2) $ReCl_6^-$ und nach (3) $ReCl_nBr_{6-n}$ ($6 \geq n \geq 0$) bilden. Die Versuche zeigten, daß wirklich sämtliche fünf bisher nicht bekannten Chlorbromorhenate(IV) entstehen. Ein Anteil von 14 % $ReBr_6^-$ gibt die obere Grenze der Bildung von Retention nach (1) an. Auftreten und Anteil der übrigen Komplexe beweisen, daß die Hauptreaktion nach (3) verläuft, wohingegen der Mechanismus (2) keine Rolle spielt. Die Abreicherung der Bromliganden in den sieben Hexahalogenorhenaten(IV) auf insgesamt nur 37 % zeigt, daß die Reaktionszone sehr klein muß und bevorzugt die ursprünglichen sechs Brom-Liganden enthält. Der Radius der Reaktionszone wird auf Grund des Gitteraufbaus zu 5 Å geschätzt, was in erster Näherung auch ein Maß für die mittlere Rückstoßreichweite der Rhenium-Atome ist. Dieser ist damit kleiner als der Abstand zw. zweier nächster Nachbarn im K_2ReBr_6 -Gitter.

Anorganische Chemie

MARIANNE BAUDLER, Köln: *Zur Kenntnis des Di-phosphor-tetrajodids und seines reaktiven Verhaltens.*

Die Bestimmung der Dipolmomente von P_2J_4 (0,45 D) und PJ_3 (0,34 D) ergibt für das P_2J_4 unter Berücksichtigung der eingeschränkten Drehbarkeit um die P-P-Bindung wegen der Wechselwirkung der unsymmetrischen Elektronenwolken an den Phosphoratomen eine räumliche Molekelform, bei der die beiden PJ_2 -Gruppen im Mittel um einen Winkel von ca. 90° gegeneinander verdreht sind.

Die Hydrolyse des P_2J_4 verläuft in jedem Fall unter Bildung der neuen Di-Phosphorsäure $H_4P_2O_4$, während mit Alkoholen eine Spaltung der Molekül zu Derivaten der Phosphorigen und der Unterphosphorigen Säure eintritt. Im Unterschied zu Phosphor(III)-jodid reagiert P_2J_4 in CS_2 -Lösung bei Zimmertemperatur lebhaft mit Sauerstoff. Bei hinreichend langer Versuchsdauer wird dabei das Molverhältnis 1 O_2 auf 1 P_2J_4 überschritten. Als Reaktionsprodukte werden ein hochmolekulares Phosphoroxydiodid $(P_2J_2O_6)_x$ neben PJ_3 und J_2 gebildet. Offenbar ist das zu erwartende Primärprodukt $P_2J_4O_2$ wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der Substituenten am Phosphor instabil und unterliegt deshalb einer Umwandlung unter weiterer Sauerstoff-Aufnahme und intermolekularer Jod-Abspaltung. Mit Schwefel wird auf Grund eines ähnlichen Reaktionsmechanismus P_2S_2 , PJ_3 und J_2 gebildet. Ligandenaustauschreaktionen mit Silber-, Quecksilber- und Alkalimetall-Halogeniden und Pseudothalogeniden verlaufen in jedem Fall unter Substitution des Jods. Die gebildeten Verbindungen P_2X_4 unterliegen jedoch zum Teil bei Zimmertemperatur einer rasch folgenden Disproportionierung in das entsprechende Phosphor(III)-halogenid und eine hochmolekulare Phosphorhalogen-Verbindung niedrigerer Oxydationsstufe. Es konnten als echte Substitutionsprodukte $P_2J_2(NCO)_2$ und $P_2J(NCO)_3$ isoliert werden. Als Primärstufe aller untersuchten Reaktionen ist die Bildung eines angeregten Übergangskomplexes mit sp^3 -Hybridbindungen am Phosphor anzunehmen, dessen Zerfallsmechanismus im wesentlichen von der Elektronegativität der Substituenten abhängt und damit im Einzelfall die Natur des entstehenden Reaktionsproduktes bestimmt.

H. NEWESELY, Berlin-Dahlem: *Untersuchungen über Kristallisierungs- und Fällungsvorgänge bei schwerlöslichen Calciumphosphaten.*

Mittels Elektronenmikroskop, Kleinwinkelbeugung, papier-elektrophoretischer und papierchromatographischer Untersuchungen sowie Diffusionsmessungen wurde für Calciumphosphat-Fällungen bei neutralem und alkalischem pH das Vorliegen von kollo-

iden Clusters (50–500 Å, mit positiver Überschüßladung) festgestellt; während nur im stark alkalischen Bereich der Aufbau der gefällten Phase bei Einhaltung gewisser Fällungsbedingungen einer kristallographischen Ordnung zum Apatitgitter nahekommt.

Für die kolloiden Calciumphosphat-Fällungen ($Ca/P \approx 1,3$ bis 1,6), „ α -Tricalciumphosphat“, trifft auch die Vorstellung einer lückenhaften Struktur, d. i. der regelmäßige Ersatz von Ca^{2+} des Apatitgitters durch Protonen in Positionen der Elementarzelle im Sinne einer einheitlichen Kristallstruktur, im allgemeinen nicht zu. Wohl aber ist eine Konzeption möglich, bei der die stöchiometrische Zusammensetzung der kolloiden Partikel dadurch verändert wird, daß der Aufbau der Clusters durch eine große Zahl von Fehlstellen in den Elementareinheiten dort eher dem Oktaalciumphosphat als der Apatit-Zusammensetzung entspricht. Protonen treten auch hierbei nicht als solche, sondern zu Hydrogenphosphat- oder Hydroxonium-Ionen verbunden auf; sie bewirken weiters durch Wasserstoffbrückenbindung mit die Aggregation der Clusters.

Die Bildung der kolloiden Clusters geschieht nicht über Lösungsgleichgewichte, daher existiert für Calciumphosphat-Fällungen kein Löslichkeitsprodukt.

Es wird vorgeschlagen, für diesen Fällungsvorgang den von R. Hosemann definierten Begriff des parakristallinen Phänomens, der sich allgemein auf solche Fehlordinierungsscheinungen bezieht, zu verwenden, und die irreführenden Benennungen „lückenärmer“ oder „Pseudoapatit“ und „ α -Tricalciumphosphat“ durch die exakte Bezeichnung des Fällungsproduktes als schwerlösliches Calciumphosphat mit parakristalliner Apatit-Struktur zu ersetzen.

J. JANDER und G. TÜRK, Freiburg/Brsg.: *Versuche zur Darstellung anorganischer Schwefel-Jod-Verbindungen, insbesondere des $H_2S \cdot J_2^4$.*

Die rotviolette Lösung von Jod in Dichlormethan färbt sich beim Zufügen von H_2S rotbraun; bei $-90^\circ C$ kristallisieren grüne Nadeln aus.

In der Lösung dürfte ein Komplex der Art $(J_2)_x \cdot (H_2S)_y$ vorliegen. Diese Annahme konnte experimentell durch die Löslichkeitsmethode von Gröh und Kortüm bestätigt werden. In der an Jod und H_2S gesättigten Lösung liegen bei $25^\circ C$ 14,7 % des $J_2 \cdot H_2S$ Komplex gelöst vor ($x = y = 1$).

Auch in flüssigem H_2S liegt $J_2 \cdot H_2S$ vor; beim Verdampfen des H_2S hinterbleiben braune Nadeln, deren tensimetrischer Abbau bei $-84,5^\circ C$ die Zusammensetzung $J_2 \cdot H_2S$ erweist. Die Verbindung hat bei $-84,5^\circ C$ einen H_2S -Dampfdruck von 58 Torr.

Versuche zur Darstellung ähnlicher Komplexe aus SCl_2 und JCl bzw. J_2 in Dichlormethan ergaben bei $-50^\circ C$ gelbe, kristalline Stoffe, die sich unterhalb $-10^\circ C$ zersetzen; eine erste, vorläufige Analyse des $SCl_2 \cdot JCl$ -Adduktes ergab ein S/J-Verhältnis von 1.

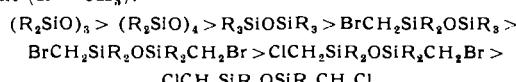
K. BRODERSEN, Aachen: *Neuere Untersuchungen an Iridiumchloriden.*

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über die Konstitution von AB-Verbindungen sollte die Kristallstruktur des als rote kristallische Verbindung beschriebenen Iridiummonochlorids bestimmt werden. Nach Untersuchungen des Vortr. ist es jedoch nicht möglich, das $IrCl$ bei Einhaltung der beschriebenen Versuchsbedingungen (Erhitzen im Chlorstrom bei 1 atm auf 773 bis $796^\circ C$) zu erhalten. Hierbei fällt ebenso wie bei anderen Darstellungsversuchen ein Gemisch aus Metall und Iridium(III)-chlorid an.

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ergaben die Abmessungen der Elementarzellen zweier Modifikationen des $IrCl_3$. Die „hexagonale“ Modifikation kristallisiert monoklin und besitzt Aluminiumchlorid-Struktur. Durch magnetische Messungen und Bestimmung des Reflexionsspektrums an beiden Modifikationen des $IrCl_3$ konnte ein Zusammenhang zwischen Van Vleck-schem Magnetismus und Lage der ersten Absorptionsbande gefunden werden.

W. SIMMLER, Leverkusen: *Zur Acidolyse von Organosiloxanen mit elektronegativen und elektropositiven Substituenten.*

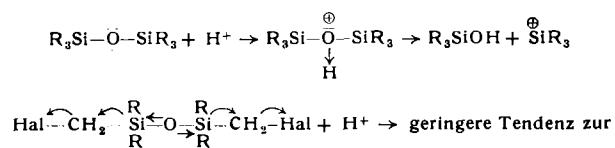
Kinetische Untersuchungen während sauer katalysierter Äquilibrierungen von Permethyl-cyclosiloxanen mit C-substituierten Hexaorganodisiloxanen ergaben, daß bezüglich der Acidolyse der Siloxan-Bindung die Reaktionsfähigkeit in folgender Reihe abnimmt ($R = CH_3$):



Offenbar bewirkt der Elektronenzug von $Hal-CH_2$ eine Verfestigung der Siloxanbindung, z.B. durch teilweise Einbeziehung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff in die 3d-Lücke des Siliciums.

⁴⁾ Vgl. Angew. Chem. 73, 63 [1961].

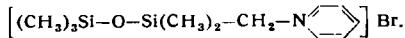
ciums. Damit würde schon der Primärschritt, nämlich die Anlagerung des Protons aus dem sauren Katalysator erschwert:



Ausbildung der Oxoniumkonfiguration am Siloxan

In Übereinstimmung mit der als Bindungsverfestigung gedeuteten abnehmenden Reaktivität wurde in den IR-Spektren der Halogenomethyl-substituierten Disiloxane in der gleichen Reihenfolge eine Verschiebung der antisymmetrischen Si—O—Si-Valenzschwingung nach kürzeren Wellen gefunden, die sich von $9,5 \mu$ für Hexamethyldisiloxan bis $9,3 \mu$ für symmetrisches Bis-chlormethyl-tetramethyl-disiloxan erstreckt.

Bei den durch Umsetzung mit tert. Aminen oder Pyridin und seinen Derivaten erhältlichen quartären Salzen tritt jedoch der umgekehrte Effekt auf: Die asymmetrische Si—O—Si-Valenzschwingung wird in das langwelligere Gebiet verschoben, z. B. $9,6 \mu$ für



Die durch die nunmehr elektropositiven Substituenten hervorgerufene Schwächung der Siloxanbindung hat eine leichtere Spaltung durch Säuren bzw. eine erhöhte Reaktivität gegenüber elektrophilen Agensien im allgemeinen zur Folge.

G. GRAUER, W. LÜCKERATH und R. MAROTZ, Duisburg: Über die Einführung einer vollautomatischen Auswertung für die vakuumspektrometrische Stahlanalyse.

Die modernen metallurgischen Verfahren und die gesteigerten Anforderungen an die Güte der Erzeugnisse machen für Stahl und Buntmetalle eine schnelle Analyse der Schmelzen noch vor dem Abguß erforderlich. Die Möglichkeit dazu geben automatische Spektrometer. Deren Meßwerte müssen aber durch die Bedienungsmannschaft an Hand von Eichkurven oder Eichtabellen in Analysenwerte umgewandelt werden. Das erforderte Zeit und war bei der schnellen Probenfolge (etwa 3 min) so ermüdend, daß mit Fehlern bei der Auswertung zu rechnen war.

Bei der Spektralanalyse fallen entweder Eichgeraden oder Eichkurven an, die sich durch Lage des Nullpunktes und den Neigungswinkel unterscheiden. Einige dieser Eichkurven können sich in Abhängigkeit von der Konzentration dritter Elemente verlagern. Gemeinsam mit der Fa. Dr. Baum, Nürnberg, wurde eine rein elektrische Auswertung entwickelt. Sie arbeitet in der Weise, daß alle Eichgeraden in ihrem Nullpunkt und Neigungswinkel elektrisch so korrigiert werden, daß sie über ein einziges Auswertesystem in Analysenwerte umgewandelt werden können. Die Verschiebung einer Eichkurve durch dritte Elemente läßt sich durch stufenweises Zu- oder Abschalten einer Hilfsspannung ausgleichen. Kurven werden in gradlinige Teilstücke zerlegt und ausgewertet.

Mit einer solchen Anlage wurde zunächst ein Spektrometer für C, P und S ausgerüstet. Sie hat praktisch störungsfrei etwa 120 000 Analysenwerte im Schichtbetrieb liefert. Vom Auflegen der Probe bis zu den fertig gedruckten Werten werden 50 bis 60 sec benötigt. Der Erfolg führt zum Bau einer zweiten Auswerteanlage für die Analyse von 11 Elementen im Stahl, wobei 30 Eichkurven benutzt werden können. Beide Anlagen zeigen die Analysenwerte zusätzlich auf einem Leuchtschirm. Eine dritte Auswerteanlage, die für 11 Elemente mit 45 Eichkurven ausgelegt ist, so daß sie auch für legierte Stähle geeignet ist, geht gerade in Betrieb.

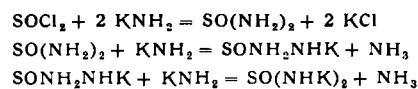
P. W. SCHENK und E. KRONE, Berlin-Dahlem: Zur Chemie des Thionylimids.

Thionylimid, durch Reaktion zwischen SOCl_2 und NH_3 in der Gasphase nach



hergestellt, ist ein farbloses Gas, nach Ausweis der Gasdichte monomer, das sich in flüssiger Luft zu einer farblosen, festen, weißen Masse kondensiert, die bei -94°C schmilzt. Bei -70°C polymerisiert es zu einer erst glasklaren, dann je nach den Versuchsbedingungen gelb, rot bis braun erscheinenden Masse. M. Becke-Goehring führte die Reaktion in Chloroform aus und erhielt SONH in einer gelben und einer roten Form. SONH addiert NH_3 und es entsteht eine Substanz der Zusammensetzung $\text{SONH}\text{—NH}_3$. Diese Substanz könnte das Ammoniumsalz des SONH, also NH_4OSN analog NH_4OCN oder in Analogie zum Harnstoff $\text{OS}(\text{NH}_2)_2$ sein. Zur Entscheidung darüber, welcher Art die Lösung des OSNH in flüssigem Ammoniak ist, wurde mit $n/10 \text{ KNH}_2$ in flüssigem Am-

moniak konduktometrisch titriert. Die Leitwertkurve zeigte drei Knickpunkte entsprechend

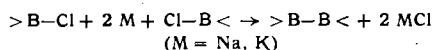


Die Verbindung SONH_2NH_3 verhält sich also in flüssigem Ammoniak als zweibasige Säure und ihr kommt daher wenigstens in diesem Medium die Formel $\text{SO}(\text{NH}_2)_2$ zu.

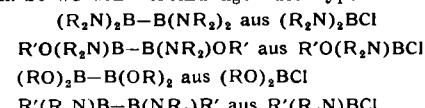
W. A. KORNICKER und E. BENZING, Zürich: Über Amid-Verbindungen des vierwertigen Titans⁵).

H. NÖTH, P. FRITZ und W. MEISTER, München: Subverbindungen des Bors.

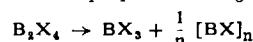
Durch Dehalogenierung von Borhalogeniden mit NaK -Legierung in Gegenwart eines Lösungsmittels (Äther, Petroläther, Benzol) sind Subverbindungen des Bors gemäß



zugänglich. So wurden Verbindungen des Typs

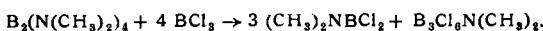


dargestellt. Das $\text{B}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{B}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ und $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ konnten nur mit Zersetzungprodukten verunreinigt isoliert werden, da sie sehr rasch disproportionieren und sich weiter verändern. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen nimmt in der Reihe $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$, $\text{B}_2(\text{NR}_2)_2\text{R}'_2$, $\text{B}_2(\text{OR})_4$, $\text{B}_2\text{R}'_4$ ab, was auf eine Abnahme der Resonanzstabilisierung der Dibor-Verbindungen in dieser Richtung zurückgeführt wird. Die Disproportionierung verläuft nach:



Die Alkoholyse von $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ führt über die Stufe $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{OR})_2$ zu den Dibor-tetraalkoxyden $\text{B}_2(\text{OR})_4$, die so besser zugänglich sind als durch die Dehalogenierungsreaktion, bei der stets große Mengen an Disproportionierungsprodukten anfallen. Die analog mögliche Thioalkoholyse gelingt nur bei höhersiedenden Thioalkoholen. Erhitzen von $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ liefert $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_2$. $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ läßt sich leicht umaminieren. Mit Ammoniak wurde z. B. das Dibor-diimid erhalten.

Borechlorid reagiert mit $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ bei Raumtemperatur im wesentlichen nach

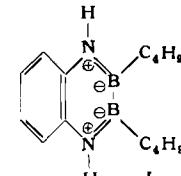


Die Verbindung $\text{B}_3\text{Cl}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ kann als Addukt von $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ an B_2Cl_4 aufgefaßt werden.

Tributylbor setzt sich mit $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ zum symmetrischen Dibutylboryl-bis(dimethylamid) um.

Bei der Umaminierung dieser Verbindung mit o-Phenyldiamin erhält man ein partiell anorganisches Naphthalin-Derivat (I).

Bei der Dehalogenierung eines Gemisches von 2 Molen $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_2\text{BCl}$ und 1 Mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}_2$ mit NaK -Legierung in Petroläther wurde neben $\text{B}_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ als Hauptprodukt der Reaktion das Tribor-pentakis-(diäthylamid) isoliert.



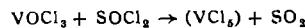
H. J. SEIFERT, Gießen: Darstellungsmethoden für Vanadin-Verbindungen niedriger Wichtigkeit.

Lösungen von V_2O_5 in nicht-oxydierenden Säuren lassen sich kathodisch zu metastabilen Lösungen mit 2-wertigem Vanadin reduzieren, aus denen beim Einengen feste Hydrate auskristallisieren. Derart wurden erstmalig die Vanadin(II)-fluoride $\text{VF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dargestellt sowie ein Perchlorat. Aus neutralen Lösungen des Chlorids lassen sich das Phosphat, Oxalat und Carbonat fallen. Alle diese Verbindungen gleichen in ihrer Stöchiometrie und ihren Strukturen den analogen Verbindungen der anderen leichten Übergangselemente.

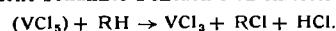
Die von Hecht gefundene Reaktion:



wurde erweitert. Einige C—H-Verbindungen werden durch das nach



denkbare, nicht bekannte Pentachlorid chloriert:



⁵ Vgl. Chem. Ber. 94, 2263 [1961].

Von den untersuchten Verbindungen wurden Tetralin, Cyclohexen, Äthylen und Benzol chloriert. Diäthyläther wird gespalten, wobei HCl, Äthylchlorid und Aldehyd entstehen. Ameisensäure und Essigsäure bilden bereits mit VOCl_3 Vanadyl-Verbindungen. Als wirksamstes Dechlorierungsmittel des VOCl_3 erwies sich ein Gemisch von Chloroform und Benzol.

K. SCHWOCHAU und W. HERR, Mainz: Über neue Cyanokomplexe des vier- und einwertigen Technetiums⁸⁾.

W. SUNDERMEYER, Leverkusen: Chemische Reaktionen in Salzschmelzen.

In Weiterführung früherer Arbeiten wurden in Schmelzen aus Alkali- und Erdalkalihalogeniden Alkalipseudohalogenide wie KCN , KOCN und KSCN gelöst. Diese lassen sich mit Halogenverbindungen glatt unter Bildung der entspr. Pseudohalogenverbindungen umsetzen. Besonders wurden in guten Ausbeuten die Cyanide, Cyanate und Thiocyanate des Siliciums und des Kohlenstoffs dargestellt, beispielsweise R_3SiCN , CH_3CN , $\text{RxSi}(\text{NCO})_{4-x}$, $\text{RxSi}(\text{SCN})_{4-x}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$. Im Fall der Thiocyanate kann direkt von einer Schmelze gemischter Alkalirhodanide ausgegangen werden. Die nach diesem Verfahren mit den leicht zugänglichen Alkalipseudohalogeniden dargestellten Silicium-Verbindungen sind mit den bisher bekannten identisch. Die analog gewonnenen Cyanide und Thiocyanate des Kohlenstoffs weisen Normalstruktur auf.

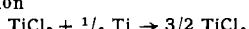
Im Gegensatz zur fest-gasförmigen Reaktion lassen sich Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Schwefels und Phosphors leicht zu den korrespondierenden Fluor-Verbindungen umsetzen, wenn man sie durch eine Salzschmelze leitet, die aus Alkali- oder Erdalkalifluoriden besteht oder in welcher diese Fluoride gelöst oder suspendiert sind. Dadurch konnten in guter Ausbeute die Verbindungen SO_2F_2 , SO_2F_2 , COF_2 , $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$, RxSiF_{4-x} und PF_3 dargestellt werden, was besonders für die Herstellung von SO_2F_2 und COF_2 Vorteile bringt.

In technischem Maßstab wurde eine Reaktion in geschmolzenen Salzen entwickelt, die der Darstellung von Silicium- und Borwasserstoffen dient⁷⁾.

H. KÜHN, Gießen: Über das $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ -Gleichgewicht neben Titanmetall in geschmolzenem NaCl .

Die Lage des Gleichgewichtes, das sich neben reinstem Elektrolyttitan unter Luftausschluß einstellt, wurde bei 815°C im Bereich von 2 bis 38 Mol-% Gesamt-Titan gehalt durch Analyse abgeschreckter Schmelzproben ermittelt.

Die Reaktion



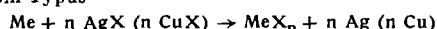
entsprechende Gleichgewichtskonstante der Molenbrüche $K = X \frac{3/2}{\text{TiCl}_2} / X_{\text{TiCl}_3}$ steigt im untersuchten Konzentrationsbereich von 1,8 auf 6,5.

Das Titan(III) liegt in der Schmelze in Form von Chlorkomplexen vor, Titan(II) bildet neben Chlorkomplexen noch assoziierte Ionen, wie z. B. $[\text{Ti}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Das letzte Ergebnis folgt aus Versuchen, die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei Annahme der Gültigkeit des Temkinschen Modells für ideale Ionenschmelzen zu berechnen.

Im Gegensatz zu Aussagen von Dean und Mitarb. ergaben Ausschüttelversuche mit geschmolzenem Blei, daß die Gleichgewichtsschmelzen weniger metallisches Natrium enthalten, als der unteren Grenze des Nachweisverfahrens von 0,05 % entspricht.

K. H. LIESER, Darmstadt: Darstellung von wasserfreien, flüchtigen Metallhalogeniden in geschlossener Apparatur.

Die Darstellung von flüchtigen Metallhalogeniden durch Reaktionen vom Typus



wurde eingehend untersucht. Die Reaktionsenthalpien ΔH und die Gibbsschen Freien Energien ΔG wurden berechnet für $\text{Me} = \text{B}$, Si ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J . Reaktionen, die unter Normaldruck nicht mehr möglich sind, verlaufen zum Teil im Hochvakuum mit guten Ausbeuten infolge der Druckabhängigkeit von ΔG .

Die Darstellung der Bor- und Siliciumhalogenide in einer Hochvakuumapparatur wurde beschrieben. Die Ausbeuten wurden bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zeit bestimmt.

Weitere Reaktionen zur Darstellung von flüchtigen Halogeniden anderer Elemente nach dieser Methode wurden erwähnt ($\text{Me} = \text{Ge}$, Sn , As , Sb).

Diese Methode ist geeignet zur Darstellung von völlig wasserfreien, flüchtigen Metallhalogeniden, insbes. für die Synthese klei-

⁸⁾ Vgl. Angew. Chem. 73, 492 [1961].

⁷⁾ Vgl. Angew. Chem. 70, 625 [1958].

ner Mengen radioaktiv markierter flüchtiger Metallhalogenide hoher spezifischer Aktivität.

B. SANSONI (mit O. SIGMUND, E. BAUER, W. WIGAND und L. PERERA), Marburg/Lahn: Anwendung von Redoxaustauschern zur Entfernung von Sauerstoff und Peroxyd aus Lösungen.

Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd lassen sich in wässriger Lösung an einem Sulfat-, Dithionit- oder Leukoindigodisulfonat-Anionenaustauscher (I, II, III) sowie Leukomethylenblau- und Ferrocen-polystyrolredoxion (IV und V)⁹⁾ zu Wasser reduzieren. Sauerstoff wird an I befriedigend, an II und III sehr schnell, langsam dagegen an Hydrochinon-Redoxaustauschern reduziert.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Polystyrol-sulfosäureharze werden durch wässrige H_2O_2 -Lösungen überraschend stark angegriffen. 1 g Fe^{2+} -Dowex 50 W X 1 (0,3–0,4 mm) löst sich in 1-proz. H_2O_2 bei 20°C und $\text{pH} 7$ nach etwa 45 min, in 0,3-proz. H_2O_2 nach etwa 6 Stunden. Es wird ein ähnlicher Radikalmechanismus vermutet wie bei der Zersetzung von Ionenaustauschern durch Strahleinwirkung. H_2O_2 wird an I und II glatt im Säulenbetrieb reduziert, am OH^- -Anionenaustauscher katalytisch unter O_2 -Entwicklung zersetzt. Auch organische Peroxyde werden aus organischen Lösungsmitteln an I und II entfernt.

Zur O_2 -Entfernung aus vollentsalztem Wasser bei Zimmertemperatur wurde für Laboratoriumszwecke eine einfache Filteranlage entwickelt. Sie besteht aus hintereinandergeschalteten Säulen mit Leukoindigodisulfonsäure Lewatit M 600 (oder M 500)¹⁰⁾, einem OH^- - sowie H^+ -Ionenaustauscher. Es werden pro Regeneration etwa 2500 l O_2 -freies, vollentsalztes Wasser mit $< 40 \mu\text{g} \text{ O}_2/\text{l}$, $< 0,2 \mu\text{s}$ und $\text{pH} 6,6$ –6,8 bei bis zu 3 l/h, kurzzeitig 5 l/h, erhalten. Zur weitergehenden O_2 -Entfernung wird der Abzapfstelle ein Säulen mit gewaschenem IV nachgeschaltet. Nach jeweils 4 bis 6 Monaten wurde mit Dithionit regeneriert.

K. DEHNICKE, Stuttgart: Eine neue Möglichkeit zur Darstellung von Oxybromiden.

Gasförmiges Dichlormonoxyd reagiert bei Zimmertemperatur mit geschmolzenen oder gelösten wasserfreien Bromiden z. B. nach:



in exothermer Reaktion unter Bildung definierter Oxybromide. Das durch das Auftreten von Cl_2 bedingte Entstehen von Metallchlorid kann nebenher Veranlassung zur Bildung von Oxychlorid geben. Da die Metallchloride meist langsamer als die Bromide reagieren, verläuft die Reaktion dennoch glatt, insbes. wenn die Ausbeutenmäßig gehalten werden. Der Reaktionsmechanismus wurde in Anlehnung an den Mechanismus der ähnlich verlaufenden Reaktion von Cl_2O mit Chloriden¹¹⁾ diskutiert.

Darstellung und Eigenschaften der bisher unbekannten Oxybromide TiOBr_2 und SnOBr_2 wurden beschrieben. TiOBr_2 ist ein tiefgelbes, hygrokopisches, kristallines Pulver ($d = 3,42 \text{ g/cm}^3$), das mit Pyridin und POX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) definierte Additionsverbindungen bildet. SnOBr_2 ist ein weißer, hygrokopischer, amorpher Stoff, der ebenfalls mit Pyridin eine definierte Anlagerungsverbindung bildet. Dagegen wird mit POX_3 in Analogie zu SnBr_4 , aber im Gegensatz zu SnOCl_2 und SnCl_4 keine Reaktion beobachtet. Die thermische Zersetzung liefert bei beiden Oxybromiden Oxyd und Tetrabromid.

K. KROGMANN und P. H. DODEL, Stuttgart: Die Isomerie der Oxalato-Platinate(II) durch „metallische“ Bindung.

Von den Salzen der Säure $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ kennt man jeweils eine hellgelbe und eine tiefblaue bis kupferglänzende Form, von der freien Säure nur die letztere. Entgegen bisherigen Vorschlägen besteht der wesentliche Unterschied zwischen beiden Formen darin, daß in der dunklen die $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ -Gruppen übereinanderliegen, wobei die Platinatome nächste Nachbarn werden und lineare Ketten bilden. Der Pt-Pt-Abstand ist mit 2,85 Å dem im Metall (2,77 Å) sehr nahe, so daß man von echten Bindungen sprechen kann. Dies wird auch durch die Art der Lichtabsorption im festen Zustand und in Lösung bestätigt. Die gelbe Form der Salze besteht dagegen aus isolierten $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ -Gruppen. Eine Polymerisation ist auch in Lösung noch festzustellen, vor allem bei hoher Konzentration an $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ - oder an H^+ -Ionen. Letztere wirken wahrscheinlich durch eine zusätzliche Verknüpfung benachbarter Komplexebenen über Protonenbrücken. Deshalb kristallisiert aus saurer Lösung violettes, aus alkalischer Lösung gelbes Salz.

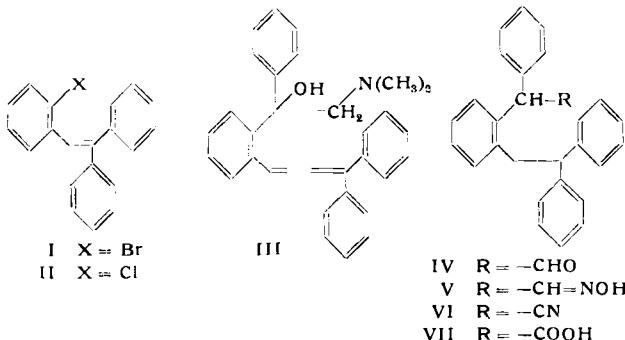
⁹⁾ B. Sansoni, Vorträge GDCh-Hauptversammlung Stuttgart 1960 und Ver. Österr. Chem., Ortsgruppe Innsbruck, Mai 1961; B. Sansoni u. K. Dorfner, Angew. Chem. 77, 160 [1959]; B. Sansoni u. O. Sigmund, ebenda 73, 299 [1961].

¹⁰⁾ B. Sansoni, Naturwissenschaften 39, 281 [1952], jetzt als „Serdoxit“ im Handel (Fa. Serva, Heidelberg).

¹¹⁾ Vgl. K. Dehnische, Z. anorg. allg. Chem. 309, 266 [1961].

H.-W. BERSCH, Braunschweig: *Ringschluß zu 9-Phenylphenanthren von o-(β,β -Diphenyl-vinyl) chlorbenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran.*

α -(β,β -Diphenyl-vinyl)-brombenzol (I) bzw. -chlorbenzol (II) läßt sich am einfachsten durch Einwirken von α -Brom- bzw. α -Chlor-benzylmagnesiumbromid auf Benzophenon gewinnen. I ergibt mit Magnesium in Äther die Grignard-Verbindung, die sich mit Phenacyldimethylamin zu III umsetzen läßt. III liefert beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure unter Hydramin-Spaltung mit nachfolgendem Ringschluß 3-Phenyl-1-diphenylmethylen-inden. Wird die Stilben-Doppelbindung in III hydriert, so führt die Hydramin-Spaltung mit Phosphorsäure zu IV, doch ließen sich weder IV noch die Derivate V, VI und VII mit Polyphosphorsäure zu einem Achtring schließen.

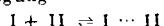


Aus II wurde keine Grignard-Verbindung erhalten. Mit Magnesium in Tetrahydrofuran entsteht zu $\sim 90\%$ 9-Phenyl-phenanthren. Für einen Radikalmechanismus spricht u. a., daß II in Äther mit Natrium in mäßiger Ausbeute ebenfalls 9-Phenylphenanthren ergibt.

H. KROPF, Clausthal: *Zur Selbsthemmung der Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Nickel-phthalocyanin¹¹⁾.*

Die Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Ni-phthalocyanin (I) als Katalysator zeigt bereits bei niederen Oxydationsgraden eine „Selbsthemmung“, d. h. nach Erreichen eines Maximalwertes nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab. Demgegenüber kann in Anwesenheit von Cu-phthalocyanin als Katalysator bis zum Abbruch der Autoxydation, bei einer Sauerstoff-Aufnahme von rd. 16%, kein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden¹²⁾.

Es zeigte sich, daß die Selbsthemmung durch adsorptive Vergiftung des I mit α -Methyl-styrolperoxyd (II) bewirkt wird, das durch Autoxydation von (einer Kettenabbruchreaktion entstammendem) α -Methylstyrol entsteht. Die Gleichgewichtskonstante der chemisorptiven Belegung



trägt $K \sim 2,2$ (bezogen auf die Monomer-Konzentration an II). Ameisensäure inhibiert, Methanol beschleunigt die Reaktion. Der Zusatz von Acetophenon, Dicumyl, Diecumylperoxyd, Dimethyl-phenyl-carbinol, Methyl-cumyl-peroxyd und Wasser ist praktisch ohne Einfluß.

Die Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Cu-phthalocyanin als Katalysator wird ebenfalls durch α -Methyl-styrolperoxyd gehemmt. Vortr. nimmt an, daß hier in der Kettenabbruchreaktion nicht α -Methylstyrol entsteht, sondern Diecumylperoxyd.

K.-H. MENZEL, Leverkusen: *Über Pyrazolo-benzimidazole.*

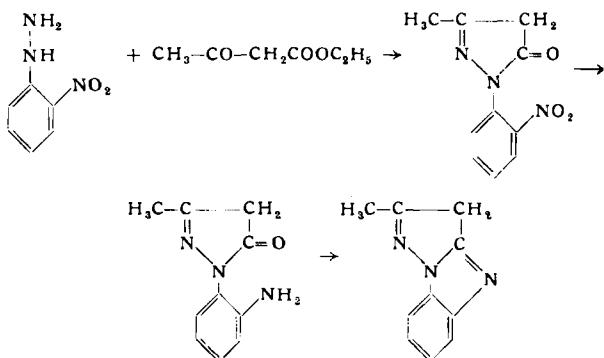
Mit den Pyrazolo-benzimidazolen wurde eine neue Klasse von Farbkupplern synthetisiert, die vor allem für die Farbenphotographie und die Azochemie von Interesse ist. Mit Derivaten des p-Phenyldiamins, beispielsweise p-Diäthylaminoanilin – einem sog. Farbentwickler –, bilden sich unter Oxydation purpurne Azomethin-Farbstoffe, die sich gegenüber den bekannten Pyrazolone-Farbstoffen durch selektivere Absorptionseigenschaften auszeichnen. Das bei den Azomethin-Farbstoffen der Pyrazolone auftretende Nebenmaximum bei $450 \text{ m}\mu$, das bei der farbenphotographischen Wiedergabe zu Farbverfälschungen führt, ist bei den Farbstoffen aus der Pyrazolo-benzimidazol-Reihe nicht vorhanden, wodurch eine bessere farbenphotographische Wiedergabe gewährleistet ist.

Mit Diazoniumsalzen kuppeln die Pyrazolo-benzimidazole zu gelben Azofarbstoffen, die bei geeigneter Wahl der Diazokomponente in sehr beständige Metallkomplexe überführt werden können.

¹¹⁾ H. Kropf, *Chem. Ber.*, im Druck.

¹²⁾ H. Kropf, *Liebigs Ann. Chem.* 637, 73 [1960].

Zur Synthese kondensiert man o-Nitro-phenylhydrazin oder Derivate desselben mit β -Ketoestern, im einfachsten Falle Acetessigester. Man erhält 1-Phenyl-3-alkylpyrazolone, die am Phenylring

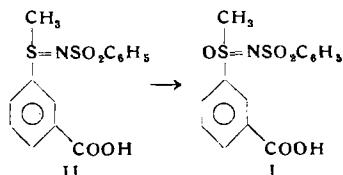


o-ständig zum Pyrazolone eine Nitrogruppe tragen. Diese wird zum Amin reduziert und die erhaltenen 1-Phenylpyrazolone mit o-ständiger Aminogruppe werden unter Wasserabspaltung einer Ringschlußreaktion unterworfen, wobei sich ein Pyrazolo-benzimidazol bildet.

G. KRESZE und B. WUSTROW, München: *Zur Stereochemie der Oxydation von Organoschwefel-Verbindungen.*

1. Das Methyl-[m-carboxyphenyl]-sulfoximin (I) konnte über das Salz mit optisch-aktivem α -Phenyläthylamin in die Antipoden gespalten werden, die Maximaldrehung ist $[\alpha]_D = + 143^\circ$ (Aceton, $c = 1$). Die Verbindung stellt vermutlich den ersten Fall einer optisch aktiven Substanz mit einem vierbindigen Schwefelatom als einzigem Asymmetriezentrum dar.

2. Bei der KMnO_4 -Oxydation von (+)-Methyl-[m-carboxyphenyl]-sulfinimin (II) entsteht positiv drehendes I. Die optische Aktivität bleibt dabei völlig erhalten. Setzt man die Gültigkeit der Freudenberg'schen Verschiebungssregel und der Djerassischen Regeln über die Vorzeichen des Cotton-Effektes voraus, so besitzen



I und II bei gleicher Drehrichtung auch gleiche Konfiguration. Die Oxydation verläuft dann stereospezifisch unter Erhaltung der Konfiguration.

Unter den gleichen Voraussetzungen gilt, daß die Hydrolyse von II stereospezifisch unter Waldenscher Umkehr geschieht.

ADOLF WAGNER, Stuttgart: *Heterocyclen mit endocyclischer S-N-Doppelbindung.*

Anschließend an Untersuchungen über die Darstellung und die Eigenschaften der 1-substituierten 5-Nitro-1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyde hat Vortr. ausgehend von o-Aryl-sulfenylanilinen weitere 1-Aryl-1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyde dargestellt.

Des weiteren wurden aus S-substituierten o-Amino-thiophenolen über die S-substituierten o-Mercapto-phenylharnstoffe durch cyclisierende Dehydrierung die 1-substituierten 3,4-Dihydro-1H-1,2,4-benzothiadiazin-3-one gewonnen. Sie konnten zu den 1-substituierten 3,4-Dihydro-1H-1,2,4-benzothiadiazin-3-on-1-oxyden oxidiert werden.

Die Oxydation der 1-substituierten 1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyde, der 1-substituierten 1H-1,2-Benzothiazol-3-one und der 1-substituierten 4,5-Dihydro-1H-1,2-isothiazol-3-one zu den 1-substituierten 1H-1,3,2-Benzodithiazol-1,3,3-trioxyden, den 1-substituierten 1H-1,2-Benzothiazol-3-on-1-oxyden und den 1-substituierten 4,5-Dihydro-1H-1,2-isothiazol-3-on-1-oxyden verlief ebenfalls mit guten Ausbeuten.

G.-O. SCHENCK, W. HARTMANN, S. P. MANNSFELD, W. METZNER, R. STEINMETZ, I. v. WILUCKI, R. WOLGAST und C. H. KRAUCH, Mülheim (Ruhr): *Photosensibilisierte 4- und 6-Ring-Synthesen.*

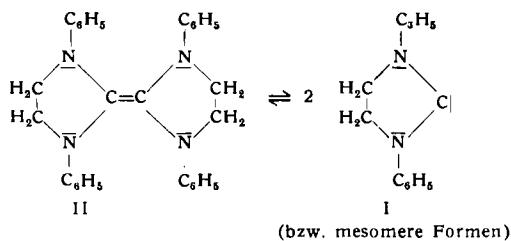
Sensibilisierte und unsensibilisierte Photoadditionen von Dienen (A) und Dienophilen (B) liefern Addukte und Dimere vom Cyclobutan- oder Diels-Alder-Typ.

Beispiele: $A+A \rightarrow A_2$ ($A =$ Cyclohexadien-1,3, α -Phellandren, Myrcen)
 $A+B \rightarrow AB$ ($A =$ Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Naphthalin
 $B =$ Maleinsäureanhydrid)
 $B+B \rightarrow B_2$ ($B =$ Maleinsäureanhydrid, Maleimid und Abkömmlinge, Acenaphthylen, Cumarin)

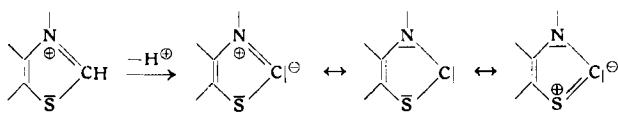
Die durch Benzophenon photosensibilisierte Dimerisation des Cumarins gelingt fast quantitativ als Kopf-Kopf-trans-Cyclobutan-Synthese unter Bildung des früher nicht beobachteten μ -Truxin-Derivates.

H.-W. WANZLICK, E. SCHIKORA, H.-J. KLEINER und M. RICCIUS, Berlin-Charlottenburg: Ein nucleophiles Carben.

Die Verbindung II, auf zwei Wegen leicht zugänglich^{13,14}), zerfällt überraschend leicht in die Carben-Hälften:



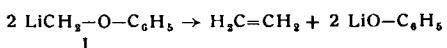
I zeigt die Reaktionen eines überwiegend nucleophilen Carbens und ermöglicht neuartige Synthesen. Besonders behandelt wurden die Umsetzungen mit Aldehyden, die zu Dianilino-äthan-Derivaten von α -Ketoaldehyden führen. Die beim Furfurol beobachtete Furoin-Bildung wurde mit der Transketolase-Funktion des Thiamins verglichen. Durch Substitution des Carbens I erhält man leistungsfähige Thiamin-Modelle. Das am C-2 entprotonisierte Thiazolium-System wird als nucleophiles Carben mit quasi-aronatischer Resonanzstabilisierung angesprochen¹⁵:



Die Biochemie des Thiamins ist somit als nucleophile Carbenchemie anzusehen.

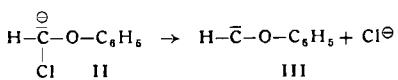
U. SCHÖLLKOPF, A. LERCH, W. PITTEROFF und G. L. LEHMANN, Heidelberg: Einige Synthesen mit Phenoxy-Methoxy- und Phenylmercapto-carben.

Phenoxy-methyl-lithium (I), das exotherm aus Chlormethyl-phenyl-äther und Lithium entsteht, zerfällt rasch zu Äthylen und Lithium-phenolat:

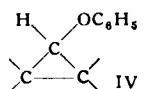


wobei vermutlich Methylen, CH_2 , als Zwischenstufe auftritt.

Dieser Befund lud dazu ein, auch das Verhalten des anionisierten Chlormethyl-phenyl-äthers (II) zu studieren. II erhält man aus Chlormethyl-phenyl-äther durch Metallierung mit Basen wie z. B. Butyl-lithium. Im Gegensatz zu I spaltet II nicht ein Phenolat-Ion ab, sondern ein Chlorid-Ion, wobei Phenoxy-carben (III) entsteht.

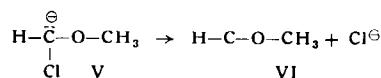


Metalliert man in Gegenwart von Olefinen, so bilden sich phenoxy-substituierte Cyclopropane (IV). Der Konstitutionsbeweis dieser Addukte gründet sich auf synthetisierte Vergleichspräparate und auf die kernmagnetischen Resonanzspektren.



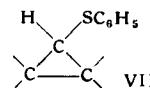
Gegenüber Chlormethyl-methyl-äther verhält sich Butyl-lithium nicht metallierend, sondern substituierend; die Metallierung zu V erreicht man hingegen mit dem sperrigen und daher weniger nuc-

leophilen tert. Butyl-lithium. Wie II, so verliert auch V bereitwillig ein Chlorid-Ion, wobei das Methoxy-carben VI entsteht.

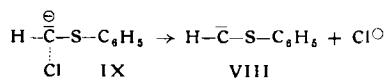


VI ist gleichfalls zur elektrophilen Addition an C=C-Bindungen befähigt. Mit Isobuten etwa liefert es 1-Methoxy-2,2-dimethylcyclopropan, mit Cyclohexen das Methoxy-norearan. Wie aus dem Kernresonanzspektrum hervorgeht, handelt es sich bei dem Methoxy-norearan um ein Gemisch zweier cis-trans-Isomeren(1:5).

Läßt man Chlormethyl-phenyl-sulfid, dessen α -Wasserstoff weit acider ist als der der α -Halogenäther, in Gegenwart von Olefinen mit Butyl-lithium oder Kalium-tert. butanolat reagieren, so lassen sich phenylmercapto-substituierte Cyclopropane (VII) in Ausbeuten bis zu 90 % isolieren. Durch reduktive Entschwefelung erhält man daraus die unsubstituierten Cyclopropane; für die Derivate



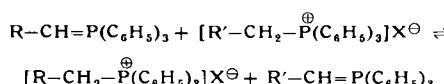
VII lassen sich noch zahlreiche andere Abwandlungsmöglichkeiten vorhersagen. Die Entstehung der Cyclopropan-Verbindungen ist höchstwahrscheinlich dem Phenylmercapto-carben VIII zuzuschreiben, das aus IX hervorgeht und sich dann an die Doppelbindung addiert.



Von den Carbenen III, VI und VIII scheint VIII das reaktivste und VI das reaktionsträgste zu sein.

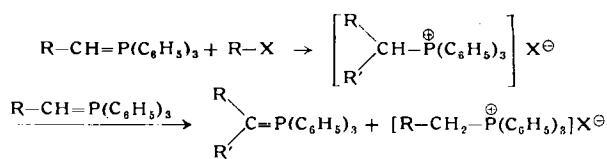
H. J. BESTMANN und HEINZ SCHULZ (unter Mitarbeit von B. Arnason und F. Seng), München: Über die präparative Bedeutung der Reaktion zwischen Phosphinalkylenen und Phosphoniumsalzen.

Bei der Einwirkung von Phosphinalkylenen auf quartäre Phosphoniumsalze kommt es zur Ausbildung eines Säure-Basen-Gleichgewichtes (intermolekulare Umylidierung):



Die Lage des Gleichgewichtes wird von den induktiven und mesomeren Effekten der Reste R und R' bestimmt.

Werden organische Halogenverbindungen oder aktivierte Ester mit Phosphinalkylenen umgesetzt, so bilden sich zunächst quartäre Phosphoniumsalze, die sofort mit einem weiteren Mol Phosphinalkylen unter Umylidierung weiterreagieren können:



Wählt man als Reste R' solche, die Gruppen mit – I und – E-Effekt tragen, so erlaubt diese Umsetzung direkte Alkylierungen und Acylierungen von Phosphinalkylenen. Die Reaktion läuft sich zu neuen Synthesen von Carbonsäuren und Ketonen verwenden.

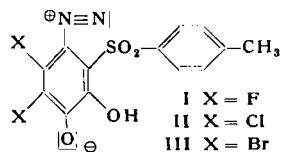
Ist die β -Stellung des durch Umsetzung aus einem Phosphinalkylen mit einer Halogen-Verbindung entstandenen quartären Phosphoniumsalzes aktiviert, so tritt als Folgereaktion nicht Umylidierung, sondern ein Hofmannscher Abbau ein. Die Anwendung dieser β -Eliminierung zur Synthese α,β -ungesättigter γ -Ketosäure-ester wurde erläutert.

W. RIED und R. DIETRICH, Frankfurt/M.: Neues aus der Chemie der Diazocarbonyl-Verbindungen. Die Umsetzung halogenierter p-Benzochinone mit Arylsulphydraziden.

Bei Arbeiten über die Umsetzung von Chinonen mit p-Toluolsulphydrazid¹⁶) versuchten Vorr. die Reaktion auf höher halogenierte Benzochinone zu übertragen. Es zeigte sich, daß die Art der Umsetzung wesentlich vom Substitutionstyp des Halogenchinons abhängt. Tetrahalogenierte p-Benzochinone wie Chloranil tauschen gleichzeitig mit der Einführung der Diazogruppe ins Molekül 2 o-ständige Halogenatome aus. In die o-Stellung zur Diazogruppe tritt dabei der Sulfonyl-Rest des verwendeten

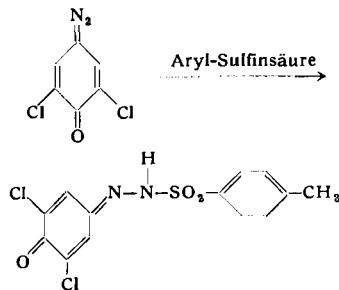
¹⁶) Chem. Ber. 94, 387 [1961].

Hydrazids ein, während in die 3-Stellung gleichzeitig die bei der Hydrazonbildung freiwerdende OH-Gruppe wandert. Die diesem Formeltyp entspr. Verbindungen I, II, III konnten aus dem Fluoranil, Chloranil und Bromanil erhalten werden.



Es gelingt auch in Umkehrung der Bildungsreaktion, die beiden eingetretenen Liganden wieder gegen Halogen, z. B. Brom auszutauschen, wobei der Diazostickstoff entbunden wird. Aus II entsteht dabei das eine der 3 möglichen Dichlor-dibrombenzochinone-1,4.

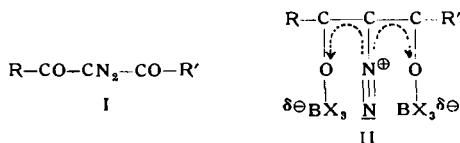
Bei der Anwendung der Reaktion auf Dihalogen-benzochinone wurde beim 2,5-Derivat der gleiche Verbindungstyp erhalten. Beim 2,6-Derivat jedoch führte die Umsetzung ohne Halogenaus tausch zum Tosylhydrazon. Zu diesen Tosylhydrazenen konnte ein weiterer Weg in der Addition von Arylsulfinsäuren an Chinonidazide erschlossen werden gemäß:



S. PAULSEN, Essen-Kray: *Diazacyclopentene, ein neuer Typ von Azoverbindungen*¹⁷⁾.

E. FAHR, Würzburg: *Innere Diazonium-Komplexe aliphatischer Carbonyl-Verbindungen*.

α,α' -Dicarbonyl-diazo-Verbindungen (I) bilden mit stark elektrophilen Substanzen wie BF_3 und BCl_3 farblose, beständige, jedoch gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindungen, denen Struktur II zukommt. Es ist dabei gleichgültig, ob sich in α -Stellung zur Diazo-Gruppe eine Keto- oder eine Ester-Carbonyl-Gruppe befindet. So nimmt z. B. auch der Benzoyl-diazoessigester (I; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{OCH}_3$) zwei Mole BF_3 bzw. BCl_3 auf.



Die Ausbildung der $\text{C}-\text{N}\equiv\text{N}$ -(Diazonium)-Struktur in II beweist die beim Übergang Carbonyl-diazo-Verbindung \rightarrow Innerer Diazonium-Komplex erfolgende ausgeprägte Verschiebung der Diazo-Valenzschwungungs-Bande ins Kurzwellige (z. B. Benzoyl-diazoessigester ($4,62 \mu$) \rightarrow Diazonium-Komplex ($4,47 \mu$), Propionyl-diazoessigester ($4,67 \mu$) \rightarrow Diazonium-Komplex ($4,47 \mu$), Diazidimedon ($4,56$ und $4,65 \mu$) \rightarrow Diazonium-Komplex ($4,41$ und $4,48 \mu$)). Der Diazoniumsalz-Charakter der Diazonium-Komplexe II entspricht damit dem der aromatischen Diazoniumsalze mit Metallkomplex-Anion.

Ähnliche Produkte mit allerdings geringerem Diazoniumsalz-Charakter erhält man aus Diazoketonen und BF_3 . Sie sind zersetzblich und zerfallen zum Teil explosionsartig.

Verwendet man statt BF_3 bzw. BCl_3 konz. Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure), so entstehen in der Kälte beständige Diazonium-Verbindungen, die zwar in Lösung, aber nicht in Substanz erhalten werden konnten.

ERNST BAYER (gemeinsam mit R. WIDDER), Karlsruhe: *Darstellung isomerer Zuckeräther*.

Die Reindarstellung isomerer Zuckeräther, z. B. von 2,3,4,6-Tetramethyl- α -D-methylgalaktosid (Ia), 2,3,5,6-Tetramethyl- α -D-methylgalaktosid (IIa), 2,3,4,5-Tetramethyl- α -D-methylgalaktosid (IIIa) sowie der drei dazugehörenden β -Formen (Ib, IIb, IIIb) ist nur auf Umwegen möglich, da eine geeignete Trennmethode für diese Verbindungen fehlt. Da die prinzipielle Anwendungsmög-

¹⁷⁾ Vgl. Angew. Chem. 72, 781 [1960].

lichkeit der Gas-Chromatographie zur Trennung der Methyläther von Mono- und Disacchariden schon vor längerer Zeit gezeigt worden ist^{17a)}, sollte bei Auswahl geeigneter Trennsäulen das bei der Methylierung von Methylglykosiden erhaltene Isomerengemisch gaschromatographisch direkt aufzutrennen sein und dadurch isomere Zuckeräther in einer Zweistufen-Reaktion zugänglich werden. Durch Glykosidierung unter verschiedenen Bedingungen sollten die Ausbeuten der einzelnen Isomeren unterschiedlich sein. Wenn man die Zucker in Methanol bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen glykosidiert und anschließend mit Dimethylformamid und Silberoxyd nach Kuhn und Mitarb. permethyliert, erhält man bei der Chromatographie an 4-m-Säulen mit 20 % Polyäthenglykol-4000 bei 180°C die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten an isomeren Zuckeräthern. Neben den stereoisomeren Pentamethylzuckern werden auch Methyläther von Zuckeranhydriden erhalten, von Galactosan- α (1,5)- β (1,6) (IVa) und der isomeren Verbindung (IVb). Aus diesen Ergebnissen darf geschlossen werden, daß in der Lösung des freien Zuckers neben den Galaktopyranose-Formen auch Furanose- und Septanose-Formen sowie Anhydride vorkommen. Bemerkenswert ist, daß unabhängig von der Ringgröße immer die β -Form vor der α -Form eluiert wird. Bei Methyläthern und Trimethylsilyläthern anderer Zucker sind ähnliche Untersuchungen ausgeführt worden.

Verbindung	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IVa	IVb
	volumen VR (bez. auf Bernstein- säurediäthylester)	16,3	5,80	11,1	4,88	12,3	8,25	13,8
% HCl	0,005	3,6 %	22,9 %	3,9 %	31,6 %	6,4 %	0,1 %	6,5 %
in	0,013	14,6 %	—	13,1 %	41,7 %	9,1 %	0,7 %	9,5 %
CH_3OH	0,13	29,7 %	4,0 %	22,1 %	25,3 %	8,2 %	1,4 %	3,3 %
	0,4	8,3 %	60,0 %	1,5 %	22,7 %	1,1 %	—	4,3 %
	1,0	26,9 %	35,0 %	7,0 %	20,8 %	3,1 %	—	8,0 %

ALMUTH KLEMER, Münster/Westf.: *Synthese der 3,6-Bis- β -D-glucosido(1,5)-D-glucose(1,5)*.

Die Umsetzung von β -Benzyl-4,6-benzal-D-glucosid mit 2 Mol α -Aceto-brom-D-glucose führt zu einem verzweigten Trisaccharid, dessen Konstitution nicht einer zu erwartenden 2,3-, sondern einer 3,6-Bis- β -D-glucosido-D-glucose entspricht. Die Struktur ergibt sich aus der Methylierung und anschließendem Hydrolyse. Es werden 2 Mol 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose und 1 Mol 2,4-Dimethyl-D-Glucose erhalten. Beide Methylzucker wurden als kristalline Derivate identifiziert. In Übereinstimmung mit der 3:6-Verzweigung treten bei der partiellen Hydrolyse des Trisaccharides 2- β -D-Glucosido-D-glucose und Gentiosiose auf. Der Reaktionsmechanismus wurde diskutiert.

HELMUT WEIGEL, London: *Komplexe von Polyhydroxyl-Verbindungen mit anorganischen Sauerstoffsäuren*.

Die optische Drehung mehrerer Polyhydroxyl-Verbindungen ist in Gegenwart einiger anorganischer Sauerstoffsäuren erhöht. In Gegenwart von Molybdat erreicht die optische Drehung ein Maximum bei p_{H} ca. 2. Mit Wolframat tritt dieses Maximum bei p_{H} 5,5 auf. Bei p_{H} 5,5 gebildete Wolframat-Komplexe sind noch bei p_{H} 8 bis 9 beständig.

Die Komplexe sind Anionen und können zur Papierelektrophorese von Kohlehydraten und verwandten Verbindungen benutzt werden. Cyclische Polyhydroxyl-Verbindungen mit 6 Ringatomen bilden Komplexe mit Molybdat oder Wolframat, wenn sie ein eis-eis-1,2,3-Triol-System besitzen. Solche Verbindungen haben in mindestens einer ihrer Konstellationen ein 1(ax), 2(eq), 3(ax)-Triol-System. Die M_s -Werte (Wanderungsstrecke während der Elektrophorese, relativ zu der von Sorbit) sind von der relativen Beständigkeit der entsprechenden Konstellation beeinflußt. Myoinositol hat $M_s(\text{Mo})$ (in Molybdat) 0,2, $M_s(\text{W})$ (in Wolframat) 0; Epi-inositol hat $M_s(\text{Mo})$ 1,1, $M_s(\text{W})$ 1,0.

Die Zusammensetzung der Komplexe, sowie die M_s -Werte von substituierten acyclischen Polyhydroxyl-Verbindungen sind von der Stelle der Substitution abhängig: 2-Glucosyl-sorbit, $M_s(\text{Mo})$ 0,9, $M_s(\text{W})$ 0,7; 3-Glucosyl-sorbit, $M_s(\text{Mo})$ und $M_s(\text{W})$ 0; 4-Glucosyl-sorbit, $M_s(\text{Mo})$ 0,4, $M_s(\text{W})$ 0,2; 5- und 6-Glucosyl-sorbit, $M_s(\text{Mo})$ 0,8, $M_s(\text{W})$ 0,7.

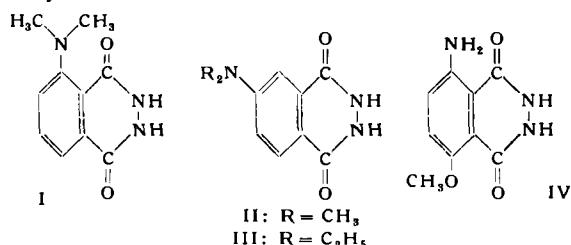
Oxydation von D-Sorbit mit Perjodat in Gegenwart von Wolframat liefert D-Sorbit, D-Arabinose und L-Xylose zu gleichen Teilen. D-Mannit liefert D-Arabinose. Dulcit wird nicht abgebaut. Demnach ist ein 1,2,4(α T, β T)- oder 1,2,4(α T, β)-Triol-System an der Komplexbildung beteiligt.

^{17a)} E. Bayer, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin, 1957. Vgl. Programmheft S. 103 u. E. Bayer: Gas-Chromatographie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 82ff.

Durch Elektrophorese in Molybdat- oder Wolframat-Lösung wurden Verbindungen wie 3,6-Di- α -glucosyl-sorbit, $M_s(Mo)$ 0, und 6- α -Nigerosyl-sorbit, $M_s(Mo)$ 0,65, getrennt, die durch Reduktion von enzymatischen Abbauprodukten eines verzweigten Dextrans (3¹- α -Glucosyl-isomaltose, bzw. 3²- α -Glucosyl-isomaltose) erhalten wurden.

K. D. GUNDERMANN, Münster/W.: Konstitution und Chemilumineszenz bei Phthalhydraziden.

Die von *Drew* und *Pearman*¹⁸⁾ aufgestellten Regeln über den Einfluß von Substituenten auf die Chemilumineszenzfähigkeit des Phthalsäurehydrazid-Systems können allgemeiner so formuliert werden, daß mit zunehmender Elektronen-Donatorwirkung eines Substituenten besonders in der 3-Stellung, weniger in der 4-Stellung des Phthalhydrazids die Chemilumineszenzfähigkeit zunimmt. Eine Ausnahme schien zunächst das neu dargestellte 3-Dimethylamino-phthalhydrazid I zu sein, das trotz des hohen Elektronen-Donatoreffektes einer Dimethylamino-Gruppe nur sehr schwach chemiluminesziert (ca. 2 % der Luminol-Intensität). Dies ist auf sterische Resonanz-Behinderung zurückzuführen: die Dimethylamino-Gruppe von I kann sich wegen der benachbarten C-O-Gruppe des Hydrazid-Ringes nicht mehr komplanar zum Benzolring einstellen. Das UV-Absorptionsspektrum von I unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des unsubstituierten Phthalhydrazids.



Im isomeren 4-Dimethylamino-phthalhydrazid II liegt diese sterische Resonanzbehinderung nicht vor: entsprechend erreicht die Chemilumineszenzintensität von II fast die des Luminols, obwohl das letzterem isomere 4-Amino-phthalhydrazid nur mit ca. 10 % der Intensität des Luminols leuchtet. Im 4-Diäthylamino-phthalhydrazid III wurde erstmals ein Phthalhydrazid-Derivat erhalten, das das Luminol deutlich übertrifft: die bei der Oxydation von III mit H_2O_2 /Hämmin beobachtete Lichtmenge ist ca. 1,3 mal so groß wie die des Luminols. IV leuchtet heller als Luminol und III; durch weitergehende Oxydationsvorgänge klingt jedoch der Leuchtvorgang sehr schnell ab.

H. J. ACHE, A. THIEMANN und W. HERR, Köln und Jülich: Vergleichende Untersuchung über verschiedene 3H -Markierungsverfahren organischer Moleküle.

Verfahren zur 3H -Direktmarkierung organischer Moleküle, wie das zuerst von *Wilzbach* angegebene, wurden durch Anwendung von Tesla-Entladungen, U.V.- und Mikrowellen-Bestrahlung sowie durch Fremdgaszusätze modifiziert. Weiterhin wurde der $^6Li(n,\alpha)$ 3H -Kernprozeß mit in die Untersuchungen, die sämtlich am Modell des Toluol-Moleküls studiert wurden, einbezogen¹⁹⁾.

Entgegen früheren Anschauungen wurde gefunden, daß beispielsweise bei Verwendung von reinem T_2 -Gas die Ausbeute an markierter Muttersubstanz proportional der Reaktionszeit zunimmt und unabhängig vom Molverhältnis Toluol/ T_2 sowie vom T_2 -Partial-Druck ist. — Der G_T -Wert (Anzahl inkorporierter Tritium-Atome im Toluol pro 100 eV absorbierte Energie) ist allerdings abhängig von der verwendeten Tritium-Menge und wächst mit dieser stetig an.

Die jeweilige Tritium-Verteilung im Toluol-Molekül läßt eine charakteristische Abhängigkeit der Besetzung der einzelnen Molekül-Positionen von der angewendeten Markierungstechnik erkennen. Während im Falle der reinen „ T_2 -Gasexposition“ die Substitution im Kern überwiegt, führen Anwendung von (kurzzeitigen) Tesla-Entladungen und Zufuhr von Mikrowellen-Energie zu einem bevorzugten Einbau von Tritium in die Seitenkette.

H. SIMON und H. D. DORRER, München: Die Tritium-Verteilung in Zuckern nach Wilzbach-Markierung.

Vier Präparate Wilzbach-markierter α -Glucose und ein Fructose-Präparat wurden durch Umkristallisation, Derivatbildung und/oder Papierchromatographie bis zur konstanten spez. Aktivität gebracht. Von der nicht auswaschbaren Gesamtradioaktivität der mehr als 20 Tage dem Tritiumgas ausgesetzten Zucker ist weniger als 20 % in der Glucose bzw. Fructose. Eine nur 1 bzw. 6 Tage dem

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1937, 586.

¹⁹⁾ Vgl. Angew. Chem. 73, 707 [1961].

Tritiumgas ausgesetzte Glucose zeigt weniger als 40 % der Aktivität in Nebenprodukten. Die prozentuale Tritium-Verteilung der stabilen C-H-Bindungen in der Glucose hat folgendes überraschendes Ausschen und stimmt bei allen Präparaten (davon eines von New England Nuclear Corp. bezogen) innerhalb geringer Grenzen überein: T an C-1: 0,1-2 %; C-2: 1 %; C-3: 88-95 %; C-4+5: 1,3-4 %; C-6: 4-6 %.

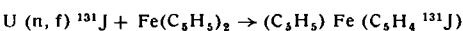
Demgegenüber hat die T-Verteilung in der α -Fructose folgendes Aussehen: C-1: 15 %; C-3: 42 %; C-4: 5,8 %; C-5: 29 %; C-6: 4 %. Wilzbach-markierte α -Glucose kann damit als nahezu positionsmarkierte Glucose-3-T verwendet werden.

F. BAUMGÄRTNER, München: Synthesen mittels Atomkernspaltung.

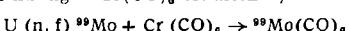
Bei der Uran-Spaltung in einer Pulvermischung von Ferrocen und U_3O_8 beobachteten wir die Bildung von Ruthenocen-(^{103}Ru)²⁰⁾



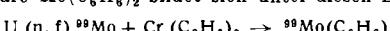
Die Ausbeute erreichte dabei Werte von über 50 %, d. h. mehr als 50 % aller durch Uranspaltung und anschließenden β -Zerfall entstandenen Ruthenium-Atome lagen als Ruthenocen vor. Mit ähnlich guten Ausbeuten bildete sich dabei auch Jodferrocen-(^{131}J)



Analog und mit denselben hohen Ausbeuten wurde durch Neutronenbestrahlung eines Gemisches U_3O_8 und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ die homologe Verbindung $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ erhalten²¹⁾

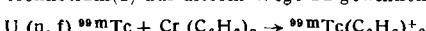


Auch chemisch empfindliche Verbindungen wie das sehr leicht oxydierbare $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ bildet sich unter diesen Bedingungen²²⁾:



Dabei wurde unter Luftabschluß gearbeitet.

Es gelang sogar das dem Dibenzol-chrom(0) isoelektronische Dibenzol-technetium(I) auf diesem Wege zu gewinnen²³⁾:



Bei der Uranspaltung in Gegenwart von organischen Jodverbindungen kann zu einem großen Teil das inaktive Jod-127 durch die radioaktive Jod-131 substituiert werden. Beim β -Jodnaphthalin lagen trotz der zahlreichen, möglichen Dijodnaphthaline bis zu 40 % der organisch gebundenen ^{131}J -Atome wieder als β -Jodnaphthalin- ^{131}J vor²⁴⁾.

Der Versuch, Dijod-thyrosin auf dieselbe Weise mit ^{131}J zu markieren, blieb bisher erfolglos²⁵⁾. Es wird ein Rückaustausch des ursprünglich organischen Radiojod mit elementarem, inaktivem Jod vermutet, das bei der Bestrahlung als Nebenprodukt durch Radiolyse entsteht. Insgesamt scheint die „Spalsynthese“ radioaktiv markierter Verbindungen einer äußerst einfachen Regel zu folgen: Wenn eine chemische Analogie zwischen einem Element der „Fänger-Verbindung“ und einem Spalt-Element besteht, dann ist mit einer Substitution zu rechnen.

K. E. MÖLLER, Mülheim/Ruhr: Art und Umfang der Isomerisierung geradkettiger Monoolefine bei der Kochschen Carbonsäure-Synthese.

Unterwirft man die unverzweigten Monoolefine Penten bis Decenen den Bedingungen der Kochschen Carbonsäure-Synthese²⁶⁾, so entstehen durch Anlagerung von CO und H_2O in Gegenwart stark saurer Katalysatoren neben den gemäß der Markownikowschen Regel zu erwartenden Gemischen an sek. Säuren stets auch α -Methyl- α -n-alkyl-verzweigte tert. Säuren. Es tritt also neben der einfachen Wanderung der Doppelbindung auch eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes ein. Das Ausmaß dieser Umlagerung ist abhängig von dem CO-Druck und vor allem von der Reaktionstemperatur.

Bei Verwendung von Alkoxy-Fluoborsäuren, bes. $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (= $\text{H}[\text{BF}_3 \cdot \text{OCH}_3]$) als Katalysator, entstehen direkt die entspr. Methylester, die mit Hilfe der Kapillarsäulen-Chromatographie aufgetrennt werden können. Die Zuordnung der Peaks zu den Estern gelingt durch Vergleich mit Testsubstanzen und durch log. Auftragung der Retentionszeiten in Abhängigkeit von der C-Zahl, wobei homologe Isomere wie α -Methylheptansäure, α -Methyloctansäure usw. in solchen Diagrammen auf Geraden liegen²⁷⁾.

²⁰⁾ F. Baumgärtner u. P. Reichold, Z. Naturforsch. 16a, 374 [1961].
²¹⁾ F. Baumgärtner u. P. Reichold, ebenda, im Druck.

²²⁾ F. Baumgärtner u. U. Zahn, unveröffentl.

²³⁾ F. Baumgärtner u. U. Zahn, unveröffentl.; F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. U. Zahn, Chem. Ber. 94, 2198 [1961].

²⁴⁾ F. Baumgärtner, unveröffentl.

²⁵⁾ F. Baumgärtner u. A. Schön, unveröffentl.

²⁶⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955]; Fette, Seifen, einschl. Anstrichmittel 59, 493 [1957].

²⁷⁾ G. Schomberg (Mülheim-Ruhr), unveröffentl.

Für die Methylester der sek. Säuren wird ein von der Reaktionszeit, der Temperatur und dem CO-Druck unabhängiger Gleichgewichtsstand gefunden, der mit den von H. Koch und H. Richter²⁸⁾ für das Gleichgewicht der entspr. n-Olefine ermittelten Werten in guter Übereinstimmung steht.

An der Umsetzung von Hexen-1 bei einem CO-Druck von 100 at und +15 °C wird in Tabelle 1 das Verhältnis der beiden sek. C₇-Säuren in Abhängigkeit vom Katalysatortyp deutlich gemacht.

Katalysator	α-Äthyl-valeriansäure	α-Methyl-capronsäure
H ₂ SO ₄	69,7 %	30,3 %
BF ₃ ·CH ₃ OH	63,5 %	36,5 %
BF ₃ ·C ₂ H ₅ OH	64,8 %	35,2 %
BF ₃ ·H ₂ O	64,5 %	35,5 %
BF ₃ ·2H ₂ O	65,0 %	35,0 %
Theoret. Werte	64,0 %	36,0 %

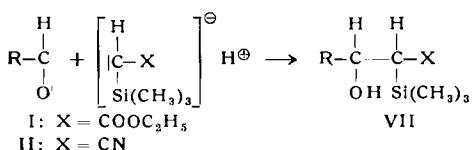
Tabelle 1

Die Daten stimmen, ausgenommen Schwefelsäure, gut mit den theoretischen Werten überein. Mit Schwefelsäure als Katalysator verschiebt sich die Zusammensetzung der sek. Säuren zugunsten der α-Äthylvaleriansäure, eine Erscheinung, die sich bei höheren Olefinen in der bevorzugten Bildung von sek. Carbonsäuren mit weiter zur Molekülmitte verschobenen COOH-Gruppen besonders bemerkbar macht. Es erscheint denkbar, daß vor der Anlagerung des CO eine Esterbildung aus Carbonium-Ion und HSO₄⁻-Ion eintritt, wodurch der nachträgliche Einbau des CO vermutlich aus sterischen Gründen in eine bevorzugte Richtung gelenkt wird.

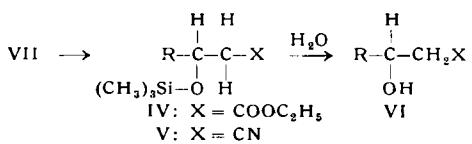
L. BIRKOFER, A. RITTER und H. WIEDEN, Köln: Kohlenstoffketten-Verlängerung durch silicium-organische Verbindungen.

Verbindungen mit stark polarer Si-C-Bindung wie Trimethylsilylessigsäureester (I), Silico-neopentylecyanid (II) und Trimethylsilyl-isobuttersäureester (III) reagieren mit Aldehyden mittels basischer Katalysatoren unter Bildung von thermisch stabilen β-Trimethylsiloxy-carbonsäurestern (IV) bzw. -nitrilen (V). Diese lassen sich in neutralem Medium (z. B. wässriger Alkohol) leicht zu den β-Hydroxy-Verbindungen (VI) entsilylieren.

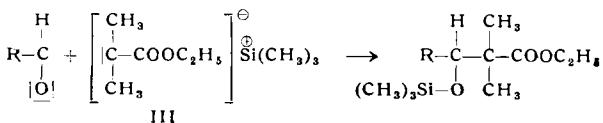
Für den Ablauf der Reaktion stellen Vortr. zwei Mechanismen zur Diskussion. Der eine entspricht demjenigen einer Aldolkondensation, wobei der reaktionsauslösende Schritt der C-C-Verknüpfung in der Ablösung eines C-H-aciden Wasserstoffs der α-Methylengruppe der silicium-organischen Verbindung besteht:



Bei VII, einem sek. Alkohol, tritt intra- oder intermolekulare Alkoholyse der Si-C-Bindung ein, wobei IV bzw. V entstehen.



Da im Falle der Verbindung III eine Kondensation über eine katalytisch aktivierte Methylengruppe unmöglich ist, muß hier ein Trimethylsilylkation die Kondensationsreaktion einleiten:



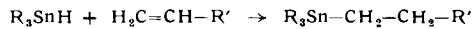
Welcher Mechanismus im Falle der methylengruppen-tragenden Substanzen I und II den Vorzug hat, ist unentschieden.

Auf diese Weise konnten nicht nur die Aldehyde (z. B. Benzaldehyd), die nach Reformatsky β-Hydroxyester bzw. β-Oxynitrile ergeben, umgesetzt werden, sondern auch solche, bei denen die Reformatsky-Reaktion entweder nur die α-β-ungesättigten Säuren (z. B. Anisaldehyd) liefert oder garnicht möglich ist (p-Nitrobenzaldehyd).

²⁸⁾ H. Koch u. H. Richter, Öl u. Kohle 40, 231 [1949].

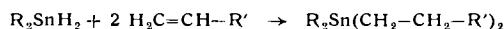
W. P. NEUMANN (unter Mitarbeit von H. NIERMANN und R. SOMMER), Gießen: Neue Möglichkeiten zur Herstellung von Organozinn-Verbindungen²⁹⁾.

Die Anlagerung von Organozinn-hydriden an Olefine, z. B.

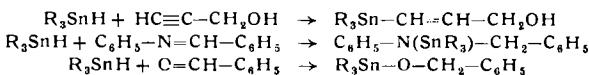


gelang bisher nur mit den besonders reaktionsfähigen, aber schwerer zugänglichen Arylzinn-hydriden. Die trägeren Alkylzinn-hydride addierten sich nur in besonderen, eng begrenzten Fällen^{30,31)}. Benutzte Katalysatoren waren unwirksam^{32,33)}, weil, wie Vortr. jetzt feststellten, die Versuchstemperaturen ungünstig lagen bzw. unzweckmäßige Erreger benutzt wurden.

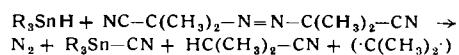
Es gelang Vortr.²⁹⁾, mittels Radikalbildnern (u. a. tert. Butylperoxyd, Azoisobuttersäure-ester oder -nitril) die leicht und in großer Menge zugänglichen Trialkylzinn-hydride³⁴⁾ nach obiger Bruttogleichung an zahlreiche Olefine anzulagern, z. B. an α-Oetten, Vinylcyclohexen, ω-Undecylsäure-ester, Allylkohol, Vinyl-acetat, Äthylglykol-monoallyläther, Acrylsäure-ester, Methacryl-amid und viele andere. Ein großer Teil der erhaltenen Organozinn-Verbindungen ist neu. Die Umsetzungen verliefen bei 80 °C, meist schon bei 35–40 °C rasch mit Ausbeuten von 80–98 %. Einige schon bekannte Reaktionen sind jetzt (mit Katalysator) rascher und schonender unter Vermeidung von Nebenreaktionen möglich. Analog wurden auch Dialkylzinn-dihydride angelagert:



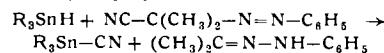
Alkine³⁵⁾, unter verschärften Bedingungen sogar Azomethine und Carbonylverbindungen, sind ebenfalls zur radikalkatalysierten Addition der Sn-H-Gruppe fähig, z. B.



Zum Studium der Kettenabbruch-Reaktionen setzte Vortr. (C₂H₅)₃SnH mit stöchiometrischen Mengen der Radikalbildner um. Deren Zerfall war dabei z. T. unerwartet, so beim Azoisobuttersäure-nitril, das hier auch Cyan-Radikale liefert:



Der Verbleib der Dreier-Kohlenstoffkette ist noch unklar. Das Phenylazoisobuttersäure-nitril spaltet den Azostickstoff nicht ab; es entsteht Aceton-phenylhydrazon:



Benzoylperoxyd ist infolge schneller Rekombination der Radikale ein schlechter Katalysator der Umsetzungen. Es entsteht Trialkylzinn-benzoat:



R. GOMPPER, Stuttgart: Über Umsetzungen von vinylenhomologen Carbonsäureamiden und Carbonsäuren mit Schwefel- und Phosphorchloriden.

Vinylenhomologe Carbonsäureamide reagieren mit Schwefelchlorid und Dischwefeldichlorid am α-Kohlenstoffatom zu Sulfiden und Disulfiden von β-amino-α,β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen. Analog verhalten sich vinylenhomologe Carbonsäuren. An Stelle des Dischwefeldichlorids kann in einigen Fällen mit dem gleichen Ergebnis auch Thionylchlorid verwendet werden.

Der Reaktionsverlauf – Bildung von Sulfiden oder Disulfiden – hängt bei den vinylenhomologen Amiden in noch nicht zu überschreitender Weise von der Struktur des Ausgangsprodukts ab. Während z. B. aus 2-Amino-1,4-naphthochinon das Disulfid entsteht, bildet sich aus 2-Anilino-1,4-naphthochinon das Sulfid und aus 4-Amino-1,2-naphthochinon das 4,5-Diketo-Derivat des Naphtho[2,1-d]-1,3,2-thiazathiols.

Die Sulfide und Disulfide können u. a. zu Thioxan-Derivaten cyclisiert werden.

Phosphorchloride verhalten sich anders als die Schwefelchloride: Vinylenhomologe Carbonsäuren werden z. T. kondensiert; bei vinylenhomologen Amiden beobachtet man Anlagerung am Carbonylsauerstoff-Atom.

²⁹⁾ Die wesentlichen Ergebnisse waren Gegenstand einer Zuschrift, die der Redaktion am 12. 7. 1961 zuging.

³⁰⁾ G. J. M. van der Kerk u. J. G. Noltes, J. appl. Chem. 9, 106 [1959].

³¹⁾ Dieselben u. G. J. A. Luijten, Chem. a. Ind. 1956, 352; J. appl. Chem. 7, 356 [1957].

³²⁾ H. Gilman u. J. Eisch, J. org. Chemistry 20, 763 [1955].

³³⁾ R. Fuchs u. H. Gilman, ebenda 22, 1009 [1957].

³⁴⁾ W. P. Neumann, Angew. Chem. 73, 542 [1961].

³⁵⁾ Vor kurzem gelang E. M. Smolin (Tetrahedron Letters 1961, 143) die Addition von Tributylzinn-hydrid an Acetylen unter Druck bei 80 °C mittels Azoisobuttersäure-nitril.

G. QUINKERT, Braunschweig: Photochemische Untersuchungen an nichtkonjuguierten Ketonen in Lösung.

Die von Ciamician beobachtete photochemische Umwandlung gesättigter Ketone in wasserhaltigen Lösungsmitteln in die entsprechenden Carbonsäuren ist an einer Reihe von Steroid-, Terpen- sowie Benzyl-ketonen untersucht worden. Die recht breit anwendbare Reaktion tritt außerordentlich zurück oder unterbleibt völlig, wenn 1. keines der beiden zur Carbonyl-Gruppe nachbarständigen C-Atome ein H-Atom besitzt; 2. beide zur Keto-Gruppe benachbarten C-Atome phenyl-substituiert sind; 3. das verwendete cyclische Keton beträchtliche Ringspannung aufweist.

Wie die Bestrahlung der an C_{13} epimeren Androst-5-en-3 β -ol-17 α -on-Verbindungen zeigt, ist die lichtinduzierte Säurebildung im vorliegenden Fall nicht nur strukturspezifisch, indem ausschließlich die primäre Carbonsäure entsteht, sondern darüber hinaus erfolgt stereoselektiv nur die Ausbildung eines der beiden möglichen C_{13} -Epimeren.

Sämtliche Ergebnisse lassen sich plausibel deuten, wenn die im primären photochemischen Prozeß eines cyclischen Ketons durch Homolyse gebildeten Biradikale in einer intramolekularen Disproportionierung, die über einen cyclischen Übergangszustand verläuft, zu einem Keten reagieren, das sich mit Wasser zur Säure umsetzt.

V. ZANKER und H. SCHNITH, München: Neuere Ergebnisse zur Photochemie des Acridins und zur Struktur des festen Acridin-Photoproduktes.

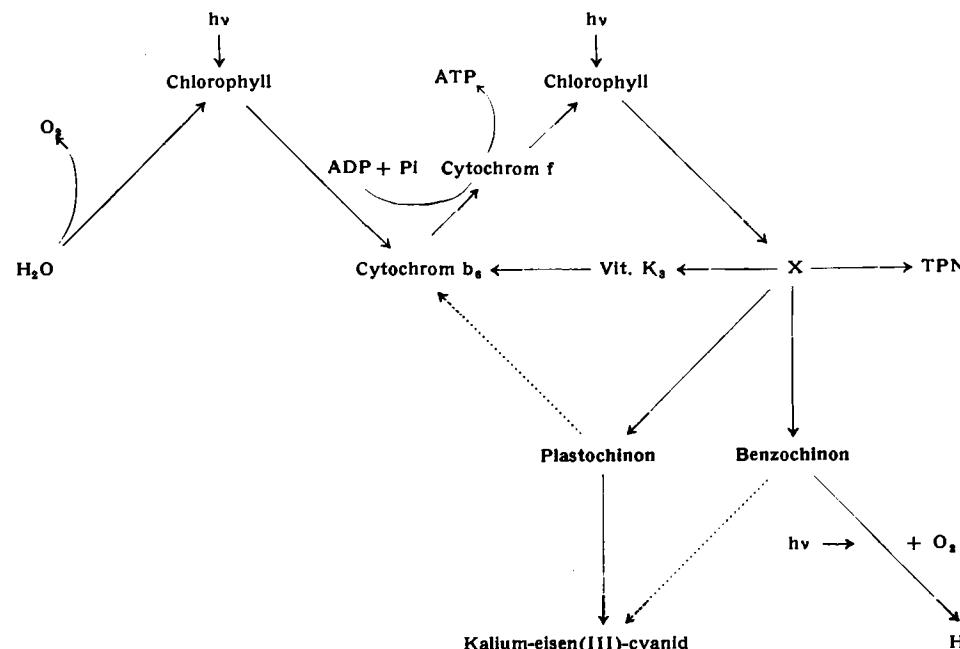
Es wurden die UV- und IR-Spektren des Acridins, 9,9'-Diacridyls, 9-(9-Acridanyl)-acridins, des synthetischen 9,9'-Diacridanyl sowie des Photoproducts von Acridin in Dimethylsulfoxid ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ M) bzw. Kaliumbromid gemessen. Durch Spektrenanalyse und Spektrenvergleich konnte festgestellt werden, daß beim 9,9'-Diacridyl die beiden Acridinchromophore in schwacher Wechselwirkung miteinander sind. Das 9-(9-Acridanyl)-acridin zeigt in seinem UV-Spektrum in Dimethylsulfoxid Acridin- und Acridanyl-Anteile, was die Konstitution eines Δ -9,9'-Diacridanyle ausschließt.

Das 9,9'-Diacridanyl ist in diesen Spektren vollkommen mit den des Photoproducts von Acridin identisch. Die ausschließliche Formulierung einer 9,9'-Diacridanyl-Struktur ist jedoch nicht mit allen spektroskopischen Befunden in Übereinstimmung.

allen spektroskopischen Befunden in Übereinstimmung. Die Acridin-Banden sind bei den zuletzt genannten Substanzen auch durch mikrospektrometrische Messungen an der Festsubstanz nachweisbar. Sie deuten auf Acridin-Bausteine in der Absorptions- einheit hin. Die langwelligeren Vorbanden können somit als Donator-Acceptor-Banden eines Acridin-Diacridanyl-Systems aufgefaßt werden. Elektronenresonanzmessungen lassen erkennen, daß auch noch ein Radikalanteil von einigen Prozent in diesen beiden Festsubstanzen enthalten ist. Es ist zu vermuten, daß dieser Radikalgehalt von der Semichinonstufe herrührt, die als Primärstufe der Photoreaktion nach Übertragung eines H-Atoms anzusehen ist.

A. TREBST und H. ECK, München: Über die Rolle des Plastoquinons in der Photosynthese.

Vortr. untersucht das Verhalten des Plastochinons in isolierten Chloroplasten-Grana aus Spinat. Gefriergetrocknete, petroläther-



extrahierte Grana, die kein Plastochinon und keine Carotine mehr enthalten, sind nicht in der Lage, im Licht unter O_2 -Entwicklung $K_3[Fe(CN)_6]$ zu reduzieren, wohl aber substituierte p-Benzochinone und Triphosphopyridinucleotid (Hill-Reaktion). Das Eisen(III)-cyanid-System kann durch Benzochinone reaktiviert werden. Weiterhin sind substituierte Benzochinone als Modellsubstanzen für das Plastochinon, besonders das 2,3-Dimethylbenzochinonbuttersäure, Cofaktoren einer cyclischen Photophosphorylierung. Schema 1 wird für den Elektronentransport in der Photosynthese vorgeschlagen.

Organische Chemie

Reihe B

M. ROTHE und J. ROTHE, Berlin und Halle: Neue Ergebnisse auf dem Oligomerengebiet.

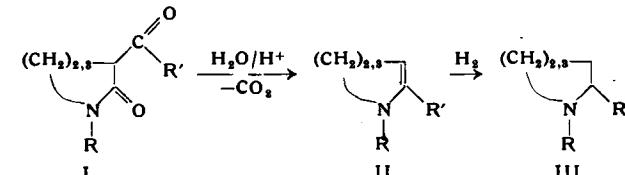
In Fortsetzung früherer Arbeiten über Perlon- und Nylon-Oligo(mere^{26a}) wurden Synthese und Eigenschaften molekulareinheitlicher linearer und cyclischer Oligoamide aller homologen ω -Aminosäuren vom β -Alanin bis zur ω -Amino-undecansäure sowie ihre Bildung und Isolierung aus Polykondensaten, die chromatographische Auf trennung der Polymerhomologen und ihr Verhalten unter Polymerisationsbedingungen untersucht.

Eine größere Zahl hochgliedriger Cycloamide und Cyclopeptide wurden in hohen Ausbeuten mit Hilfe reaktionsfähiger Derivate der phosphorigen Säure gewonnen. Cycloamide des mittleren Ringbereichs entstehen auch durch Beckmann- oder K. F. Schmidt-Umlagerung alicyclischer Diketone und chromatographische Trennung der gebildeten Isomeren. Charakteristische Unterschiede in den Eigenschaften der Ringamide in Abhängigkeit von der Ringgröße lassen sich durch die cis-trans-Isomerie der Säureamide erklären.

In anionischen und kationischen Lactam-Polymerisaten (mit Na und Acyllactam^{36b}) bzw. wasserfreiem HCl^{36c}) wurden niedermolekulare Acyl-aminoacyl-lactame bzw. Aminoacyl-lactame chromatographisch nachgewiesen (mit G. Reinisch, K. Gehrké und W. Jäger) und damit Hinweise auf die Konstitution der Polymeren und ihre Bildungsmechanismen erhalten.

F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Bonn: Darstellung von Alkaloiden und Aminosäuren nach dem Reaktionsprinzip der Acyl-lacton-Umlagerung.

Die Acylacton-Umlagerung lässt sich auf α -Acyl- γ - und δ -lactame übertragen.



Durch Erhitzen von Acyllactamen (I) in starken, wässrigen Säuren erhält man unter Decarboxylierung cyclische Enamine (II), die sich leicht zu den gesättigten Heterocyclen (III) hydrieren lassen.

Man bekommt so in hohen Ausbeuten z. B. aus α -Aroyl-N-methyl-piperidonen N-Methyl-anabasein bzw. N-Methyl-anabasin und deren Isomere, aus α -Aroyl-pyrrolidonen Alkaloide vom Typ des Nicotins und Myosmins, aus α -Butyroyl-piperidonen die Schierlingsalkaloide γ -Conicein, Coniin, N-Methyl- γ -conicein und N-Methyl-coniin. Ausgehend von α -Äthoxyl-alkyl-lactamen erhält man Piperidein- und Pyrrolin-bponsäuren, die durch Hydrier-

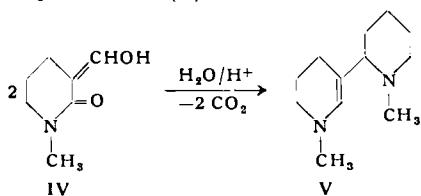
^{38a)} *M. Rothe, J. Polymer Sci. 30, 227 [1958]; Makromolekulare Chem. 35, 181 [1960]*

36b) J. Sebenda u. J. Kralicek
Coll. czech. chem. Comm.
23, 766 [1958]

23, 766 [1958].
 28c) G. M. van der Want u. Ch.
 A. Kruissink, J. Polym.
 Sci. 35, 119 [1959].

lung in Aminocarbonsäuren wie z. B. Prolin, Hygrinsäure oder Pipocolinsäure überführt werden.

Bei der Umlagerung von α -Hydroxymethylen-N-methyl-piperidon-2 (IV) bildet sich über das instabile N-Methyl-piperidein Dimethyl-tetra-hydroanabasin (V).



Die Reaktionsdauer der Umlagerung ist abhängig von der Ringgröße der Lactame und von den Substituenten der Acylgruppe.

K. RÄNDERATH, Darmstadt: Zur enzymatischen Polynucleotid-Synthese mit Bakterien-Rohextrakten.

Die Polynucleotid-Phosphorylase aus *Azotobakter vinelandii* und anderen Bakterien kann nach *Ochoa* und Mitarbeitern^{37a)} eine Netto-Synthese von Polyribonucleotiden aus Nucleosid-diphosphaten erst in höher gereinigtem Zustand katalysieren, da Begleitenzyme durch konkurrierende Abbaureaktionen den Polynucleotid-Aufbau verhindern. Vortr. fand demgegenüber, daß diese Abbaureaktionen unter bestimmten Versuchsbedingungen weitgehend unterdrückt werden können, so daß eine Polynucleotid-Synthese mit *Azotobacter*-Rohextrakt in guter Ausbeute gelingt. Mit dem Extrakt aus 1 g Bakterien lassen sich etwa 1,5 g Polyadenylsäure (Poly-A) synthetisieren. Die auf Adenosin-diphosphat bezogene Ausbeute liegt zwischen 60 und 70 %. Adenosin-triphosphat ist nicht Substrat der Reaktion. Nach zehntägiger Inkubation des Rohextraktes mit Adenosin-triphosphat beginnt eine nennenswerte Polynucleotid-Synthese erst, wenn dem Ansatz Adenosin-diphosphat zugefügt wird.

Die Reaktion läßt sich papier- und dünnsehichtchromatographisch verfolgen. Die Chromatographie an Schichten aus Ecteola-Cellulose^{37b)} hat sich als Schnellmethode besonders bewährt.

P. SCHELLENBERG und **H. SCHÜHLE**, Stuttgart: Steroid-oxy carbonyl-aminosäuren und -peptide.

Durch Reaktion der Chlorformate verschiedener Steroidalkohole mit α -Aminosäuren, ihren Estern und Peptidestern wurden Steroid-oxy carbonyl-aminosäuren, -aminosäureestern und -peptidestern dargestellt. In Abänderung der Synthese ähnlicher Verbindungen aus α -Isocyanat-fettsäureestern und Steroidalkoholen³⁸⁾ kann nach *H. A. Staab*³⁹⁾ N,N'-Carbonyl-diimidazol mit Aminosäureestern umgesetzt und das Reaktionsprodukt ohne Isolierung der Isocyanate mit Cholesterin zu Cholesteryl-oxy carbonyl-(COC)-aminosäureestern verarbeitet werden.

COC-Aminosäuren wurden nach bekannten Methoden mit Aminosäureestern zu COC-Dipeptidestern gekuppelt, von denen sich der COC-Rest mit Bromwasserstoff/Eisessig abspalten läßt. Da diese Reaktionen glatt verlaufen, wird die COC-Gruppe zur Maskierung der Amino-Funktion bei Peptidsynthesen vorgeschlagen. Die neue Schutzgruppe scheint besonders dann geeignet, wenn die Acyl-peptidester in nichtwässrigen Medien schwer löslich sind; COC-Dipeptidester lösen sich in organischen Solventien außerordentlich gut.

Verfahren zur dünnsehicht- und säulenchromatographischen Trennung der COC-Aminosäure- und -Peptidester wurden ausgearbeitet.

W. ZILLIG, D. W. VERWOERD und **H. KOHLHAGE**, München: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrimidine, ihre Nucleoside und Nucleotide und auf Nucleinsäuren.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Sequenzanalyse der Nucleinsäure, die Entwicklung spezifischer Partialhydrolyseverfahren, kann u. a. durch definierte, chemische Modifikationen der Polynucleotidketten, die ihr nachfolgende chemische oder enzymatische Spaltungen an bestimmten Punkten ermöglicht, erfüllt werden. Im Rahmen entspr. Arbeiten wurde die Einwirkung von Hydroxylamin in wässriger Lösung auf die Pyrimidin- und Purinbasen der Nucleinsäure, auf ihre Nucleoside und Nucleotide und auf Polynucleotide untersucht.

^{37a)} D. O. Brummond, M. Staehelin u. S. Ochoa, *J. biol. Chemistry* 225, 835 [1957].

^{37b)} K. Ränderath, *Angew. Chem.* 73, 673 [1961].

³⁸⁾ W. J. Humphlett u. C. V. Wilson, *J. org. Chemistry* 26, 2511 [1961].

³⁹⁾ H. A. Staab u. W. Benz, *Angew. Chem.* 73, 66 [1961].

Adenin, Guanin und Thymin, vermutlich auch Pseudouridin und ihre Derivate werden nicht oder nur wenig angegriffen. Freies Uracil wird nur langsam verändert. Uridin, Uridylsäure und Nucleinsäure-gebundenes Uracil werden unter Bildung von Isoxazol-5, Harnstoff und Riboseoxim bzw. seinen Derivaten gespalten. Die Reaktion verläuft bei pH 10 optimal. Es handelt sich offenbar um eine nucleophile Attacke eines Anions von Hydroxylamin am C 6 oder C 4 des Uracil-Ringes. Cytosin und seine Derivate reagieren unter Bildung eines 4,5-Addukts von Hydroxylamin an den Cytosin-Ring, dessen 6-Amino-Gruppe anschließend durch ein zweites Molekül Hydroxylamin nucleophil substituiert wird. In saurer Lösung wird eine Hydroxylamin-Gruppe unter Wiedereinführung der 4,5-Doppelbindung und Bildung von Uracil-6-oxim bzw. seinen Derivaten eliminiert. Die Bildung des 2-Hydroxy-4,6-dihydroxylamino-4,5-dihydropyrimidin-Derivates verläuft bei pH 6 optimal.

Die weit auseinanderliegenden pH-Optima gestatten eine spezifische Umsetzung entweder vorwiegend des Nucleinsäure-gebundenen Uracils oder des Cytosins. Pankreatische Ribonuclease hydrolysiert Nucleinsäure an den auf diese Weise modifizierten Stellen nicht mehr. Nach Eliminierung des Uracils sollte eine spezifische Spaltung der Polynucleotid-Ketten nach dem Prinzip der β -Eliminierung möglich sein. Die Umsetzung der Nucleinsäure verläuft gegenüber den freien Nucleotiden mit verringriger Spezifität und Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion der Cytosin-Reste bei pH 6 schreitet nach der Addition des Hydroxylamins an die 4,5-Doppelbindung nicht fort. In alkalischer Milieo wird Cytidylsäure zurückgebildet.

F. LINGENS und **E. SCHRAVEN**, Tübingen: Synthese von Amadori-Verbindungen der Anthranilsäure.

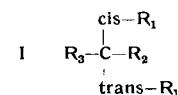
Die Biosynthese des Tryptophans durch Mikroorganismen verläuft über Phosphorsäureester von Amadori-Verbindungen der Anthranilsäure. Im Medium geeigneter Tryptophan-Mangelmutanten konnten die Amadori-Verbindungen in entphosphorylierter Form nachgewiesen werden.

Die Fructose-Amadori-Verbindung der Anthranilsäure läßt sich ausgehend von Anthranilsäure und 4,6-Benzal-D-glucose synthetisieren. Aus diesen Verbindungen entsteht leicht das Glucosid, das sich beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln in die stabile 1-(N-o-Carboxyphenylamino)-1-desoxy-4,6-benzal-D-fructose umlagert. Der Benzal-Rest wird durch hydrierende Spaltung mit Palladiumchlorid in Methanol entfernt und das Endprodukt durch präparative Dünnsehichtchromatographie an Kieselgur G in reiner Form gewonnen. Das gleiche Isolierungsverfahren bewährte sich auch bei 1-(N-o-Carboxyphenylamino)-1-desoxy-D-ribulose, die durch direkte Umlagerung von N-(o-Carboxyphenyl)-D-ribosylamin dargestellt wurde.

Durch Umsetzung von Ribose-5-phosphat bzw. Glucose-6-phosphat mit Anthranilsäure unter den Bedingungen der Amadori-Umlagerung konnten die besonders labilen Phosphorsäureester der Anthranilsäure-Amadori-Verbindungen erhalten werden.

R. RIEM SCHNEIDER, Berlin-Dahlem: Über cis-trans-Asymmetrie.

Vortr. berichtete über Synthese und Eigenschaften von Verbindungen des Typs I, d. h. Verbindungen, die zwei geometrisch isomere Substituenten an einem Zentralatom tragen⁴⁰⁾.



WOLFGANG PFLEIDERER, Stuttgart: Über die Struktur des orangefarbenen Schmetterlingspigmentes Erythropterin⁴¹⁾.

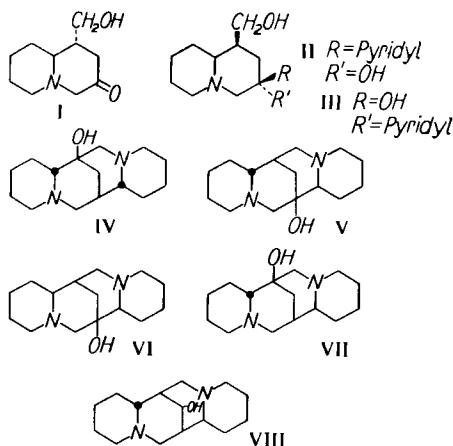
F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT, D. SCHUMAN und **U. ZARNACK**, Berlin-Charlottenburg: Zur Synthese des Retamins.

Ausgehend vom Pyridyl(2)-essigsäure-methylester wird, durch den Reaktionsablauf bedingt, nur das 3-Ketolupinin (I) erhalten. Dieses liefert mit Lithiumpyridyl zwei isomere 1-Hydroxymethyl-3-pyridyl(2)-chinolizidine (II und III). Aus dem Isomeren II kann über das Tosylat stereospezifisch das 7-Hydroxy- α -isospartein (IV) dargestellt werden, während durch katalytische Hydrierung von II und anschließendem Ringschluß zum tetracyclischen System 9-Hydroxyspartein (V) und 7-Hydroxy- α -isospartein (IV) entstehen. Die konfigurative Zuordnung des Isomeren III erfolgte durch die Bildung eines Lactons. Nach Isomerisierung am C-

⁴⁰⁾ Vgl. *Angew. Chem.* 73, 655 [1961]; *Naturwissenschaften* 48, 500 [1961].

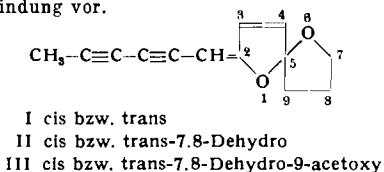
⁴¹⁾ Vgl. *Angew. Chem.* 73, 581 [1961].

Atom 1 entstehen analog die beiden noch fehlenden Isomeren, das 7-Hydroxy- β -isopartein (VI) und das 7-Hydroxyspartein (VII). Sie entstehen auch auf einem anderen Wege. Alle vier Basen sind nicht identisch mit Retamin. Die inzwischen von *Ribas* angegebene Struktur eines 8-Hydroxysparteins (VIII) konnte ebenfalls durch Synthese ausgeschlossen werden, so daß nur noch die Struktur des Epimeren von VIII für das Retamin übrig bleibt.



F. BOHLMANN, P. HERBST, CH. ARNDT, H. SCHÖ-NOWSKY und H. GLEINIG, Berlin-Charlottenburg: Über einen neuen Typ von Polyacetylenen aus verschiedenen Vertretern des Tribus Anthemideae L.

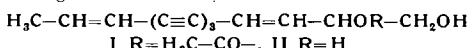
Matricaria matricarioides L., *Chrysanthemum leucanthemum* L. und *Tanacetum vulgare* L. enthalten neben geringen Mengen Polyyinen mit den für diese Verbindungen typischen, stark feinstrukturierten UV-Spektren größere Mengen von Verbindungen mit uncharakteristischer UV-Absorption. Das IR-Spektrum dieser Verbindungen zeigt jedoch die für Acetylen typische Schwingung. Insgesamt werden acht Verbindungen mit diesem unspezifischen UV-Spektrum isoliert. Alle enthalten Sauerstoff, der als Äther vorliegt. Die Polyyin-Natur der Verbindungen wird durch Ozonspaltung bewiesen, die jedesmal Hexadien-säure liefert. Sechs Polyyine (I, II und III) liegen als Isomerenpaare an der exocyclischen Ringdoppelbindung vor.



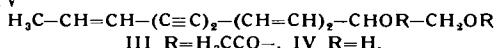
Die katalytische Hydrierung der Verbindungen I und II in unpolarem Lösungsmittel liefert unter Aufnahme eines Mol Wassers n-Tridecandion-(4.7)-ol-(1). Unter Berücksichtigung der optischen Aktivität, aller weiteren Versuchsergebnisse sowie der Kernresonanzspektren kann man diesen Polyinen nur die Struktur unterschiedlich gesättigter Di-oxanona-spirane zuordnen. Dieses heterocyclische System war bisher als Naturstoff nicht bekannt.

F. BOHLMANN, W. SUCROW und H. JASTROW, Berlin-Charlottenburg: Neue Polyine aus *Centaurea ruthenica*.

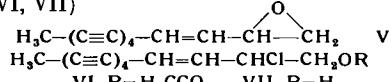
Eine nochmalige Untersuchung der Composite *Centaurea ruthenica* LAM. ergab in den Wurzeln die Derivate I und II



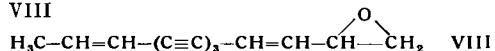
der schon bekannten En-triin-ene und die neuen En-diin-diene III und IV.



Die oberirdischen Teile enthalten keine Verbindungen des letzteren Chromophors, dafür aber Derivate eines neuen Tetrain-en-Systems (V, VI, VII).



ferner neben den schon bekannten En-triin-enen das En-triin-en-Essig-acid VIII.

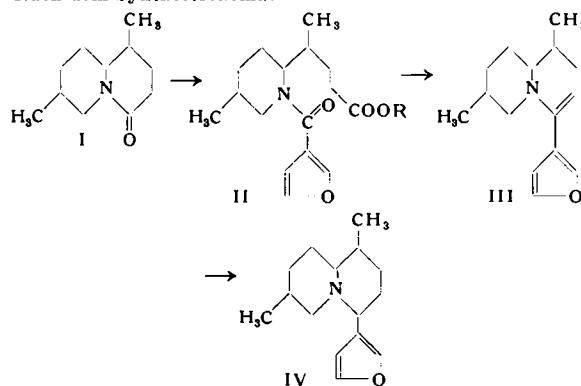


und einen Polyen-Ester der wahrscheinlichen Struktur IX

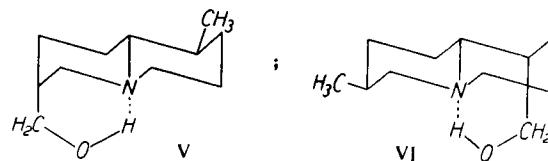
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$, dessen Säurekomponente noch unbekannt ist.

F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT, G. BOROSCHEWSKI, H. LAURENT und K. KLEINE, Berlin-Charlottenburg: *Synthese und Konfiguration des Desoxy-nupharidins*.

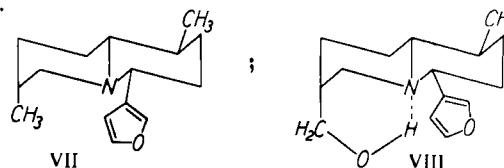
Nach dem Syntheseschema:



wurde das Desoxynupharidin synthetisch gewonnen. Die Konfiguration der Dimethyl-lactame wurde durch Überführung in die Dimethyl-chinolizidine festgelegt. Diese Dimethyl-chinolizidine sind auch über die 1-Methyl-7-oxymethyl- bzw. 7-Oxymethyl-1-methylchinolizidine gewonnen worden. In ihnen ist es durch Untersuchung der Wasserstoffbrücken zum Stickstoff nach V bzw. VI

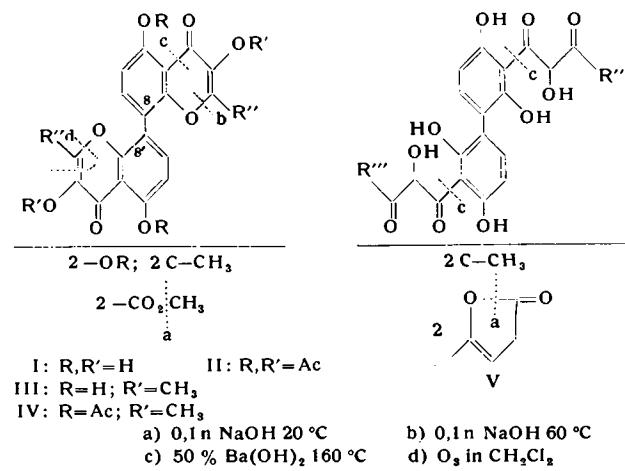


sowie der Tosylate möglich, die Konfiguration der Methyl-Gruppen eindeutig festzulegen. Auch das gaschromatographische Verhalten ist als Konfigurationsbeweis heranzuziehen. Die Anordnung des Furyl-Restes konnte durch das Studium der Hydrierung von III bzw. der Reduktion der entsprechenden Immoniumsalze IIIa festgelegt werden. Aus den Untersuchungen folgen als stabilste Konformationen für Desoxynupharidin und Castoramin VII und VIII.



B. FRANCK, O.W. THIELE, T. RESCHKE und J. AHRENS, Göttingen: Über Secalonsäure und Ergoflavin.

Sealonsäure und Ergoflavin bilden neben den Hydroxy-anthra-chinon-carbonsäuren^{42, 43)} Endocrocin und Clavoruberin eine zweite Gruppe von Mutterkorn-Farbstoffen⁴⁴⁾. Für Sealonsäure ergaben stufenweiser Alkaliabbau, IR-, UV-, KMR- und pK -Messungen, Darstellung der Derivate II-IV sowie Untersuchung der Konden-



⁴²) B. Franck u. T. Reschke, Angew. Chem. 71, 407 [1959].

⁴³) B. Franck u. T. Reschke, Chem. Ber. 93, 347 [1960].

⁴⁴) B. Franck, *Planta medica* 8, 420 [1960]; *Angew. Chem.* 73, 28 [1961].

sation mit 2,6-Dibromchinonchlorimid⁴⁵) Teilformel I, in die einige der Abbaustufen (a–d) eingetragen sind. Ein solches 8,8'-Dichromonyl war in der Natur bisher nicht bekannt. Ergoflavin enthält dasselbe Grundgerüst wie Secalonsäure nach alkalischer Aufspaltung (b) der Chromon-Ringe. Es wurde Teilformel V ermittelt. Secalonsäure und Ergoflavin enthalten je ein Paar aliphatischer Seitenketten R'' bzw. R''' mit den angeführten restlichen funktionellen Gruppen. Die Seitenkette der Secalonsäure konnte T. Reschke durch erschöpfende Ozonisierung (d) als eine Hydroxy-methyl-adipinsäure abspalten.

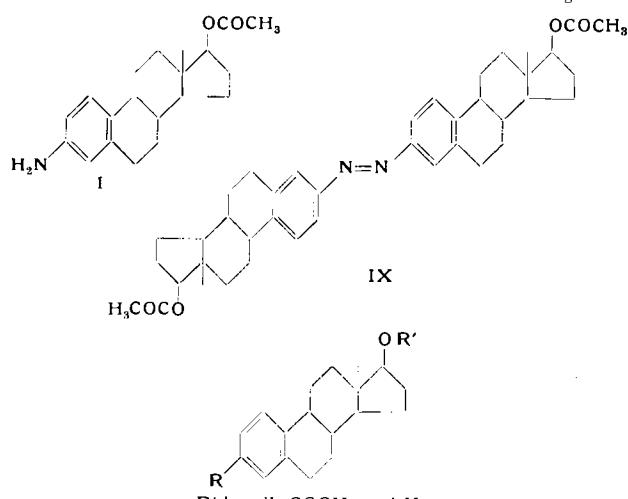
G. SNATZKE und H.-W. FEHLHABER, Bonn: Studien zur Westphalen-Umlagerung.

Bei der Westphalen-Umlagerung von Cholestantriol- 3β .5. β -diacetat mit KHSO_4 in Acetanhydrid konnten als weitere Nebenprodukte 1 % des Triacetats sowie zwei neue Dioldiacetate („A“ zu 15 und „B“ zu 1 %) gefaßt werden; nach Verseifung ließen sich noch einige Prozent Cholestanol- 3β -on-6 gewinnen, die vermutlich aus dessen zunächst entstandenem Enolacetat gebildet worden waren. Mit Schwefelsäure in Acetanhydrid erhält man bei 130°C statt des Westphalendiols als Hauptprodukt das Cholestantriol- 3β .5. β -triacetat. Koprostantriol- 3β .5. β -diacetat liefert unter den üblichen Bedingungen fast ausschließlich Δ^4 -Cholestenol- 3β .6 β -diacetat. Die Dehydratisierung (mit oder ohne Umlagerung) dürfte daher in beiden Fällen hauptsächlich nach Art einer Mehrzentrenreaktion ablaufen.

Aus 3β -Methoxy-cholestanol-5,6 β -acetat erhält man neben dem Umlagerungsäther noch Δ^4 -3 β -Methoxy-cholestol-6 β -acetat und Δ^4 -Cholestendiol-3 β ,6 β -diacetat sowie dessen 3 α -Epimeres, die auch aus ersterem entstehen (in 22 bzw. 43 % Ausbeute neben einigen % des Δ^3 -Diens). Daraus ergibt sich, daß die Acetolyse sowohl nach dem S_N1 - als auch nach dem S_N2 -Mechanismus verlaufen muß. Die Doppelbindung ist für die leichte Acetolyse nicht erforderlich; 3β -Methoxy-cholestol ergibt neben etwa 40 % zurückgehaltenem Ausgangsmaterial zu etwa gleichen Teilen Cholestanol-3 β -acetat, Cholestanol-3 α -acetat und das Δ^2 -En. 3 α -Methoxy-cholestol liefert dieselben Produkte, nur daß hier wegen der axialen CH_3O -Gruppe das Δ^2 -En zu 90 % entsteht. Cholesterin-methyläther wird unter denselben Bedingungen nicht verändert.

E. HECKER, München: Sandmeyer-Leuckart-Reaktionen in der Östran-Reihe: Neue Östran-Abkömmlinge mit verschiedenen Substituenten in 3-Stellung.

In den aromatischen Ring A der natürlichen Östrogene sind neben der phenolischen Hydroxylgruppe in 3-Stellung die verschiedensten Substituenten eingeführt worden. Östran-Abkömmlinge, bei denen die phenolische Hydroxyl-Gruppe gegen andere Substituenten ausgetauscht wurde, sind bisher unbekannt. Die Chemie der Östra-*p*-chimole hat erstmalig einen Weg zum Austausch des phenolischen Hydroxyls gegen die Amino-Gruppe eröffnet⁴⁶⁾. Das nunmehr leicht zugängliche 3-Amino- $\Delta^{1,3,5(10)}$ -östratrienol-(17 β)-acetat (I) kann Ausgangsmaterial zur Einführung weiterer Substituenten unter Anwendung der Sandmeyer-Reaktion und ihren Modifikationen sein. Die Diazotierung wird



II R = H	VI R = COOCH ₃	R' jeweils COCH ₃ und H
III R = OH	VII R = CONH ₂	IX R = S-CS-OC ₂ H ₅
IV R = Halogen	VIII R = COOH	X R = S-S, SH
V R = SMe		

⁴⁵⁾ B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Angew. Chem. 73, 494 [1961].

⁴⁶) E. Hecker, Chem. Ber. 92, 3198 [1959]; E. Hecker u. E. Walk, ebenda 93, 2928 [1960].

diskutiert und gezeigt, daß sich ein Eisessig/HCl-System dann am besten eignet, wenn in 3-Stellung H oder Halogen eingeführt werden soll. Ein Tetrahydrofuran-haltiges System ist optimal, wenn andere Substituenten einzuführen sind. Allerdings muß in Kauf genommen werden, daß das Diazoniumsalz von I teilweise reduziert wird, ein Einfluß des Tetrahydrofurans, den *Meerwein* und *Mitarb.* auch bei anderen Diazoniumsalzen gefunden haben. Auf dem angegebenen Wege und durch geeignete Hydrolyse der primären Produkte der *Sandmeyer-Leuckart*-Reaktionen wurden die bisher unbekannten *Östran-Abkömmlinge* IV bis XI dargestellt. Als Nebenprodukt wird durch Phenyllierung des Diazoniumsalzes die symmetrische Azoverbindung XI erhalten. Ein Teil dieser Verbindungen zeigt *in vitro* „anti-östrogene“ Wirksamkeit.

K.-H. FRÖMMING, Berlin-Dahlem: Durch Phenoloxidasen hervorgerufene Sekundärreaktionen.

Die kupfer-haltigen Phenoloxidasen oxydieren Monophenole (nach Umwandlung in die entspr. o-Diphenole), Diphenole und Polyphenole unter bestimmten strukturellen Bedingungen zu Chinonen. Durch diese intermedial auftretenden Chinone können neben der eigentlichen fermentativen Reaktion Sekundärreaktionen gegenüber anderen Verbindungen eintreten. So kann entweder die fermentative Oxydation phenolischer Substrate verstärkt oder die Einwirkung auf Verbindungen ermöglicht werden, die von dem Enzym allein nicht oxydiert werden. Als Beispiel wurden die Verstärkung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxydation von Äskuletin und Rutin nach Zusatz von γ -Mengen Brenzkatechin, 3,4-Dihydroxy-zimtsäure oder Chlorogensäure als Überträger diskutiert. Bei der Oxydation der Gallussäure in Gegenwart von Brenzkatechin oder Chlorogensäure entstehen Benzotropolon-Derivate, die nicht mit der Purpurogallin-cabsonsäure identisch sind. Als Verbindungen, die von dem Enzym nur sekundär angegriffen werden, wurden Hydrochinon und Morphin genannt.

H. W. GOEDDE, B. ULRICH, K. G. BLUME und H. HOLZER, Freiburg/Brsg.: Reindarstellung und enzymatische Aktivität von „aktivem Acetaldehyd“ (D,L- α -Hydroxyäthyl-2-thiamin-pyrophosphat = D,L-HETPP).

Bei der Umsetzung von Thiaminpyrophosphat mit 1,2-¹⁴C-markiertem Acetaldehyd entsteht ¹⁴C-D,L-HETPP. Dieses weist die gleichen Eigenschaften auf wie der als Zwischenprodukt der Pyruvatoxydation und Pyruvatdecarboxylierung von Holzer und Mitarb. nachgewiesene „aktive Acetaldehyd“⁴⁷. Die Verbindung läßt sich durch Ionenaustrauschchromatographie von überschüssigem Thiaminpyrophosphat befreien. Ihr Reinheitsgrad kann durch Dephosphylierung, chromatographische Trennung des D,L- α -Hydroxyäthylthiamins (D,L-HET) von Thiamin, Elution und fluorimetrische Messung mit der Thiochromreaktion bestimmt werden. Das Pikrat des Dephosphylierungsproduktes wurde dargestellt und identifiziert mit dem von Kramptz synthetisierten HET-Pikrat. Mit einer nach Kaziro angereicherten Thiaminpyrophosphokinase ließ sich HET wieder zu „aktivem Acetaldehyd“ pyrophosphorylieren. Dieser erwies sich enzymatisch aktiv bei der Umsetzung an Apo-Pyruvatdecarboxylase. Hierbei wird Acetaldehyd freigesetzt, der entweder mit Alkoholdehydrogenase und DPNH oder als ¹⁴C-2,4-Dinitrophenylhydrazon quantitativ bestimmt wurde. Unter analogen Versuchsbedingungen, aber bei Zusatz freien Acetaldehyds, entsteht ¹⁴C-Acetoin; es wurde als ¹⁴C-Diacetylazosazone quantitativ nachgewiesen. Die Überführung von synthetischem D,L-HETPP in Acetyl-CoA an Pyruvatoxydase konnte mit Hilfe des Arylaminacetylase-Nitroanilin-Systems gezeigt werden, wie bereits früher für das enzymatisch gewonnene Zwischenprodukt der Pyruvatoxydation beschrieben⁴⁸. Die Sulfatpaltung der Substanz ergab chromatographisch einen Pyrimidin- und einen Thiazol-Fleck, wobei letzterer außer durch UV-Absorption, durch Phosphatreaktion und an der Radioaktivität kenntlich war. Die Beteiligung von Acyl-TPP als Zwischenstufe der Oxydation von α -Ketosäuren wird diskutiert.

Fachgruppe „Halbleiterchemie“

19 September 1961

G.-M. SCHWAB, München: *Chemie der Halbleiter*

Halbleiter lassen sich vom Standpunkt der Physik mit dem Bändermodell, vom Standpunkt der Chemie mit dem korpuskularen Modell beschreiben. Die Empfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften gegenüber sehr kleinen Mengen dotierender Zusätze erfordert neue Entwicklungen der analytischen Chemie. Durch Dotierung von Halbleitern lassen sich die Diffusion und die Elektrizitätsleitung in ihnen und damit auch die Geschwindigkeit ihrer Bildung bei der Metallkorrosion beeinflussen. Ebenso unterliegen Katalysatoren bei solchen Reaktionen, bei denen Ladungen mit den

⁴⁷⁾ Vgl. Biochim. Biophys. Acta 46, 225 [1961].

48) Biochim. Biophys. Acta 50, 41 [1961].

Oberfläche ausgetauscht werden, einem Dotierungseinfluß. Ähnlich läßt sich zeigen, daß sogar die Reaktivität fester Verbindungen in Pulverreaktionen durch Dotierung maßgeblich beeinflußt wird. Ein Gebiet, das mit der Chemie der Halbleiter engstens zusammenhängt, ist das der anorganischen Phosphore.

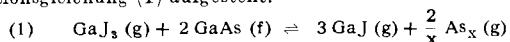
H. SCHILDKNECHT, Erlangen: *Organische Reinststoffe durch kontinuierliches Kolonnenkristallisieren und Zonenschmelzen.*

Aus 250 ml stark gelb gefärbtem, technischem Rohbenzol konnten durch viermaliges Kolonnenkristallisieren⁴⁹⁾ 75 ml Reinstbenzol gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt um 1,605 °C höher lag als der vom Ausgangsprodukt. Waren in diesem gaschromatographisch Aliphaten, Toluol und Xylole einwandfrei nachzuweisen, so fehlten die entsprechenden Peaks im Gaschromatogramm des Kolonnenkristallates vollständig; auch Thiophen war darin nicht mehr nachweisbar. Als weiteres Beispiel einer Flüssigkeitsreinigung interessierte die Reindarstellung von Piperidin, das meist als azeotropes Gemisch mit Pyridin in den Handel kommt. Auch hier konnte pyridin-freies Piperidin durch kontinuierliches Kolonnenkristallisieren erhalten werden, wobei der Reinheitsgrad durch IR- und UV-spektroskopische Messungen kontrolliert wurde.

Besonders effektvoll verlief die Reinigung von technischem Phenanthren. Obwohl das Rohprodukt den Schmelzpunkt von nahezu reinem Phenanthren (99 bis 101 °C) zeigte, wurden nach dem kontinuierlichen Kristallisieren in einer geschlossenen Kolonne und anschließendem normalen Erstarren der niedrig schmelzenden bzw. Zonenschmelzen der höher schmelzenden Fraktionen neben reinstem Phenanthren (Fp 101,2 °C) Substanzanteile mit einem Schmelzpunktsunterschied von über 220 °C isoliert. Die höchstschnmelzende Fraktion war Anthrazen (Fp 207 °C) und die niedrigschmelzende ein teerartig riechendes Gemisch, das erst unterhalb von -15 °C zu erstarren begann.

E. SIRTL und H. J. DER SIN, München: *Beitrag zur Herstellung von hochreinem Galliumarsenid über die Jodid-Phase.*

Der von *Antell* und *Effer*⁵⁰⁾ erstmalig beschriebene Transport von Galliumarsenid mit Jod im Temperaturgefälle ($T_1 \rightarrow T_2$) wurde durch eine Reihe von Versuchen näher charakterisiert. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes wird hier im wesentlichen durch die Höhe der Temperatur T_1 , die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ und die Jodkonzentration beeinflußt. Auf Grund theoretischer Überlegungen und experimenteller Hinweise wurde die Reaktionsgleichung (1) aufgestellt.



Thermodynamische Berechnungen zeigen, daß unterhalb des Schmelzpunktes von Galliumarsenid der Assoziationsgrad der Arsen-Atome bei den betrachteten Drucken zwischen 2 und 4 liegt. Da die Volumenzunahme bei einem Formelumsatz nach Gl. (1) erheblich ist, besitzt die Reaktion einen steilen Temperaturgradienten und ist daher für chemische Transportreaktionen besonders geeignet. Ein Vergleich der thermodynamisch errechneten GaJ-Drucke mit der beobachteten GaAs-Wanderung ist über die von *Schäfer* und Mitarbeitern⁵¹⁾ angegebenen Gesetzmäßigkeiten für den diffusionsbedingten Stoffaustausch möglich. Für das Temperaturgefälle 1000 °/800 °C (unter festgelegten Versuchsbedingungen) ergeben sich gegensinnige Abweichungen von der Theorie für niedrige und hohe Drucke. Der zu geringe Transport bei kleinen Drucken läßt sich durch niedere Reaktionsgeschwindigkeiten erklären. Für die rasche Wanderung bei entsprechend hohen Drucken, die den 100-fachen Betrag der berechneten GaAs-Menge erreichen kann, ist die Konvektionsströmung verantwortlich, wie entsprechende Versuche — vergleichsweise auch im Bromid-System — gezeigt haben.

Fachgruppe „Analytische Chemie“ und „Angewandte Elektrochemie“

18., 19. und 20. September 1961

K. ABRESCHE und *E. BÜCHEL*, Duisburg: *Die coulometrische Analyse.*

(Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.)

E. ABRAHAM CZEK, Ludwigshafen: *Die Anwendung einer Elektrodialyse mit konstanter Leistung zur Lösung analytischer Probleme.*

Während Einrichtungen zur Konstanthaltung der Spannung oder der Stromstärke häufig angewandt werden und Geräte hierzu käuflich sind, ist dies für eine Konstanthaltung der Leistung (Volt \times Amp.) nicht der Fall. Wenn Elektrodialysen unter repro-

⁴⁹⁾ Vgl. *Angew. Chem.* 73, 612 [1961].

⁵⁰⁾ *G. R. Antell* u. *D. Effer*, *J. electrochem. Soc.* 106, 509 [1959].

⁵¹⁾ *H. Schäfer*, *H. Jacob* u. *K. Etzel*, *Z. anorg. allg. Chem.* 286, 27 [1958].

duzierbaren Bedingungen durchgeführt werden sollen, so stellt eine annähernde Konstanthaltung der Leistung den einfachsten Weg hierfür dar. Ein derartiges, in der BASF entwickeltes Gerät wurde beschrieben.

Auf drei Beispiele der Anwendung wurde näher eingegangen:

Sollen in Ionenaustauschern, besonders in Gemischen von Kationen- und Anionenaustauschern, adsorbierte Ionen ballastfrei zur analytischen Bestimmung eluiert werden, so kann dies in vielen Fällen zweckmäßig mittels Elektrodialyse geschehen.

Kolloide Substanzen, z. B. Eisen- oder Aluminiumhydroxyde, halten — je nach der Art ihrer Herstellung — adsorbierte Ionen, wie Alkali-, Erdalkaliionen oder auch Anionen, unterschiedlich fest. Das Tempo der Ablösung dieser Ionen aus dem Grundmaterial im Spannungsfeld der Elektrodialyse kann als Maß für die Bindungsfestigkeit dienen. Auf die aus den Hydroxyden durch Erhitzung erhaltenen Oxyde ist die gleiche Arbeitsweise anwendbar.

In der Bodenkunde spielt das Studium der Art der Bindung der Nährstoffe an die Gerüstsubstanzen organischer und anorganischer Natur eine große Rolle. Die waktkonstante Elektrodialyse gestattet hier die Erzielung reproduzierbarer und daher vergleichbarer Resultate bezüglich der Beweglichkeit der Ionen und hiermit Schlüsse auf die Verwertbarkeit durch die Pflanze.

H. L. KIES und *S. H. TAN*, Delft (Holland): *Konduktometrische Titrationen in Anwesenheit einer hohen Konzentration von Fremdelektrolyt.*

Bei konduktometrischen Titrationen (mit Niederfrequenz) in Anwesenheit einer hohen Konzentration von Fremdelektrolyt ist nicht nur die genaue Messung der geringen Leitfähigkeitsänderungen wichtig, sondern auch die Ausschaltung der Polarisationsscheinungen. Zu diesem Zweck wurden Titrationszellen mit großen Zellkonstanten (einige z. B. mit Zellkonstante 2000 cm⁻¹) gebaut und mit blanken Platinelektroden versehen, um die Gefahr einer Elektrodenvergiftung oder Adsorption auszuschalten. Mit ihnen sind Titrationen in konzentrierten Salzlösungen (5 M NaCl und 7 M NaNO₃) und Redoxtitrationen mit gutem Resultat ausgeführt worden. Dabei wurde ein Dehnungsmesser zur Messung der Leitfähigkeitsänderungen benutzt.

K. CRUSE und *R. BERTRAM*, Clausthal-Zellerfeld: *Die Leistungsfähigkeit der neuen RC-Methode bei konduktometrischen und DK-metrischen Messungen.*

Prinzip und Leistungsfähigkeit einer neuen RC-Methode für konduktometrische und dielektrische Messungen wurde beschrieben. Die Vorteile resultieren in erster Linie aus dem zugrunde liegenden Meßprinzip, bei welchem die Zelle als Meßstrecke in einem RC-Rückkopplungsglied eines RC-Generators enthalten ist, womit eine abgleichsfreie, absolut eichbare Methode gewonnen wird, bei welcher Leitfähigkeiten zwischen 10⁻¹¹ und 1 Siemens oder DK-Werte 1–1000 in momentaner Anzeige an der Frequenzeinstellung des Generators abgelesen oder registriert werden können. Bei Leitfähigkeitsmessungen variiert die Frequenz in diesem Bereich zwischen 1 Hz und einigen Mega-Hertz. Sie ist durch Frequenzvervielfachung oder Überlagerung stets genau meßbar.

Die besondere Leistungsfähigkeit der Methode bei DK-metrischen Messungen beruht auf der Bestimmung von DK-Werten auch bei größeren Verlustwinkeln, solange die Frequenzvariation bei DK-Änderungen von der Leitfähigkeit nicht beeinflußt wird.

Leitfähigkeiten und DK-Werte können im übrigen in ein und derselben Zelle getrennt gemessen werden. Die Leistungsfähigkeit bei DK-Messungen kann durch Beschränkung auf kleine DK-Meßbereiche stark angehoben werden.

Die Direktanzeige von Leitfähigkeiten und DK-Werten macht das Verfahren zur Beobachtung sohnherlaufender Vorgänge besonders geeignet. Da die Empfindlichkeit der Messung durch die Geometrie der Meßzelle nicht wesentlich beeinflußt wird, sind auch Messungen an sehr kleinen Stoffmengen möglich.

K. CRUSE und *H.-B. RICKE*, Clausthal-Zellerfeld: *Grundlagen zur Analyse mit Hochfrequenz nach dem Ausschlagverfahren.*

Das Ausschlagverfahren zur Messung spezifischer Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten bei hohen Frequenzen in kapazitiven Zellen wurde theoretisch behandelt. Das Verfahren wird beschrieben durch Berechnung des Impedanzbetrages einer das Meßgut aufnehmenden kapazitiven Meßzelle bzw. eines die Meßzelle enthaltenden Schwingkreises.

Die Ausschlagkennkurven für Messungen an der Zelle und für Messungen an einem Parallelkreis wurden berechnet, die empfindlichen Meßbereiche angegeben und die Meßempfindlichkeit als Funktion der Zell- bzw. Schwingkreiseigenschaften diskutiert.

Analoge Berechnungen wurden für Messungen an einem Serien-Schwingkreis ausgeführt und die Berechnungen mit Meßergebnissen verglichen^{51a)}.

^{51a)} *H.-B. RICKE* u. *K. CRUSE*, *Z. Instr.* 68, 293 [1960]; 69, 10 [1961].

F. OEHME, Weilheim/Obb.: Quantitative Analysen durch dielektrische Messungen.

Ausgehend von vergleichenden Betrachtungen über das optische und dielektrische Verhalten von Nichteletrolyten wird gezeigt, daß diese Substanzgruppe vorteilhaft durch DK-Messungen im quasistatischen Frequenzgebiet analysiert werden kann. Mit einer von Onsager abgeleiteten Beziehung läßt sich eine abschätzende Voraussage über die Abhängigkeit der DK einer Substanz von ihrem molekularen Aufbau machen. An Hand von Tabellen wurde die den analytischen Anwendungen zugrunde liegende Strukturabhängigkeit der DK untersucht und mit Beispielen belegt. Speziell wurde auf die Bestimmung des Chlorierungsgrades von Cyclohexan, auf die OH-Zahlbestimmung und auf neue Möglichkeiten zur Analyse ternärer und höherer Lösungsmittelsysteme eingegangen.

H. W. NÜRNBERG, Düsseldorf: Moderne Gleichspannungsverfahren der Polarographie.

(Einführungsreferat.)

HEINZ HOFFMANN und W. JAENICKE, Karlsruhe: Konzentrationsbestimmungen durch Einschaltvorgänge mit sägezahnförmigen Stromimpulsen.

Es wird die Theorie des Konzentrations-Zeitverlaufs an einer ebenen Elektrode für Einschaltvorgänge mit beliebiger Abhängigkeit des Stromes von der Zeit angegeben.

Dabei zeigt sich, daß z. B. ein sägezahnförmiger Stromimpuls, der experimentell sehr leicht herstellbar ist, gegenüber dem galvanostatischen Verfahren Vorteile aufweist, besonders, wenn mehrere Substanzen nebeneinander bestimmt werden sollen.

Dies beruht darauf, daß die Überspannung bei der Abscheidung des ersten Stoffes klein bleibt, wodurch die Stufen deutlich erkennbar bleiben. Außerdem rücken die Transitionszeiten zusammen. Dadurch lassen sich Substanzen neben einem großen Überschuß einer anderen ebenfalls abscheidbaren Substanz bestimmen.

Eine Versuchsanordnung mit oszillographischer Registrierung wurde angegeben und die Methode an einigen Beispielen erläutert und mit der galvanostatischen Methode der Chronopotentiometrie verglichen.

SIEGFRIED WOLF, Herisau (Schweiz): Einige spezielle Anwendungen eines polarographischen Meßgerätes.

Neben der Anwendung des Polarecord E 261 R für konventionelle Gleichstrom-Polarographie sowie Rapid-Gleichstrom-Polarographie ist das Gerät für einige spezielle elektro-chemische Analysenverfahren geeignet. Mit Hilfe eines Zusatzgerätes können Wechselstrom-Polarogramme aufgenommen werden, wobei durch die kontrolliert schnell tropfende Quecksilberelektrode bemerkenswerte Vorteile bezüglich der Kurvenform zu erzielen sind. Der schnelle Papier- und Spannungsvorschub des Gerätes ermöglicht polarographische Aufnahmen mit der „anodic-stripping“-Technik, womit sich Metallionen-Konzentrationen bis zu 10^{-9} molar erfassen. In Verbindung mit einem Konstantstrom-Coulometer kann der Polarecord für chronopotentiometrische Analysen sowie auch für automatische coulometrische Titrationen mit potentiometrischer oder amperometrischer Endpunktsindikation verwendet werden.

R. NEEB, Mainz: Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wechselstrompolarographischer Analysenverfahren.

Die Empfindlichkeit wechselstrompolarographischer Analysenverfahren wird bekanntlich durch den relativ hohen Kapazitätsstrom begrenzt. Zur Herabsetzung dieses Kapazitätsstromes wird die Tatsache benutzt, daß der Faradaysche Anteil des in einer polarographischen Zelle fließenden Wechselstromes Oberwellen enthält, während der Kapazitätsstrom praktisch unverzerrt bleibt. Durch Verwendung eines für die angelegte Arbeitsfrequenz (50 Hz) undurchlässigen Verstärkers (Filter) wird vorwiegend der Oberwellenanteil gemessen. Es entstehen wieder konzentrationsabhängige Spaltenströme. Die Empfindlichkeit ist gegenüber der normalen Wechselstrompolarographie 10 bis 20-fach höher. Bestimmungsgrenze für Blei: 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, für Cadmium 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Die Eichkurven sind linear bis schwach gekrümmmt.

Mit einer langsam tropfenden Hg-Elektrode ($\tau = 25$ sec) und schnell veränderlicher Gleichspannung (12,5 sec/V) konnte eine weitere 3- bis 5-fache Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden. Das Wechselstrompolarogramm wird nun im letzten Teil der Tropfenlebensdauer aufgenommen. Unregelmäßigkeiten der Tropfkapillare werden auf diese Weise weitgehend ausgeglichen.

K. KRONENBERGER und W. NICKELS, Bremen: Ein neuer Tastpolarograph.

Das mit Tastpolarographie bezeichnete Verfahren der Gleichspannungspolarographie ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein begrenztes Zeitintervall kurz vor dem Tropfenfall zur Messung des Diffusionsstromes ausgenutzt wird. Dies bringt mehrere Vorteile.

Ein neu entwickelter Tastpolarograph enthält folgende Veränderungen: a) Die Zellenspannung wird von einem stufenförmigen Teiler abgegriffen, bleibt während eines Tropfenlebens konstant und springt beim Tropfenfall auf den neuen Wert. Für die Schnell-Tastpolarographie werden der Tropfenfall und der Spannungsvorschub von einem elektrischen Impulsgeber gesteuert. b) Die Aufzeichnung des Zellenstromes geschieht nur noch in einem Meßpunkt. Dadurch läßt sich eine Einwirkung des Einschwingvorgangs des Schreibers auf den Meßwert vermeiden und ein exakteres Bild der Strom-Spannungskurve erreichen. c) Zur Ausschaltung des Verarmungseffektes bei absoluten polarographischen Bestimmungen kann der neue Tastpolarograph wahlweise als Intermittenzpolarograph betrieben werden, d. h. die Elektrolyse wird dann nur während jeden zweiten Tropfens vom Tropfenbeginn bis zum Meßpunkt durchgeführt. d) Die oft zeitraubende Kondensatorstrom-Kompensation wird durch zwei unabhängig voneinander einstellbare Kompensationskreise erleichtert.

G. SCHÖBER, V. GUTMANN und E. NEDBALEK, Wien: Analytische Aspekte der Polarographie in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

Ausgehend von der Alkalibestimmung in Isopropanol-Wasser-Gemischen wurde über die Verwendbarkeit von Morpholin, Essigsäureanhydrid, Äthylendiamin, Dimethylsulfoxid und Phenylphosphoroxychlorid in der polarographischen Analyse berichtet. In Äthylendiamin werden sowohl von den Alkali-Ionen als auch von Calcium und Magnesium gut vermeßbare Polarogramme erhalten. In Essigsäureanhydrid gelingt die Bestimmung des Benzoat-Ions, welches im Gegensatz zu wässriger Lösung bei bequem erfassbaren positiven Potentialen eine Welle ergibt. Ferner können Thallium(III)-neben Thallium(I)- oder Blei(IV)-neben Blei(II)-Verbindungen polarographisch erfaßt werden. Auch durch Reaktion mit Wasser gebildete Essigsäure kann infolge der dadurch bedingten Verschiebung des Leitsalzanstieges genau bestimmt werden.

In Dimethylsulfoxid geben Ionen von Titan, Antimon, Zirkonium, Hafnium, Niob, Tantal sowie Organochlorsilane gut vermeßbare Wellen.

D. GLIETENBERG, G. van RIESENBECK und H. W. NÜRNBERG, Bonn: Einfluß der Viscosität und sonstiger Eigenschaften des Lösungsmediums auf polarographische Grenzströme.

Aus polarographischen, diffusionsbedingten Grenzströmen wurden mit Hilfe der durch von Stackelberg und Strehlow angegebenen verbesserten Jkovic-Gleichung Diffusionskoeffizienten anorganischer sowie geladener und ungeladener organischer Depolarisatoren in Lösungen hoher Leitsalzkonzentration und großer Viscosität bestimmt. Es zeigt sich, daß die Viscosität des Mediums neben der Komplexbildung der Depolarisatorkationen mit bestimmten Leitsalzionen den überwiegenden Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten hat. Ein Einfluß der interionischen Kräfte läßt sich hier nicht mehr nachweisen. Außerdem wurde gezeigt, daß das in Glycerin und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ diffundierende Kation der gleiche Aquokomplex ist, während in LiCl bei Steigerung der Cl^- -Ionenkonzentration die Größe der diffundierenden Teilchen eine Änderung erfährt, was auf den successiven Ersatz der H_2O -Dipole am Kation durch Cl^- -Ionen zurückgeführt wird. Diese Befunde werden aus der Stokes-Einstinschen Beziehung $D = \frac{kT}{6\pi\eta r_{\text{rel}}}$ gewonnen, indem D gegen $\frac{1}{r_{\text{rel}}}$ aufgetragen wird. Aus der Neigung der Kurven lassen sich Vergleiche zwischen den formalen Radien der diffundierenden Partikel ziehen. Ungeladene organische Depolarisatoren gehorchen ausschließlich dem Stokes-Einstinschen Gesetz.

E. BLASIUS und W. PREETZ, Berlin-Charlottenburg: Untersuchung der Chlorokomplexe einiger Platinelmente mit Hilfe hochspannungs-ionophoretischer Methoden.

Bei der Trennung der Chlorokomplexe von Platinelmenten durch Niederspannungs-papierionophorese beobachteten Blasius und Fischer⁵²) das Auftreten mehrerer Zonen bei einem Element, die Hydrolysekomplexe zuzuordnen sind. Jetzt wurden die Hexachlorokomplexe des Rh(III), Ir(III) und Pt(IV) in Wasser bzw. HCl verschiedener Konzentration gelöst und von den frischen und gealterten Lösungen Hochspannungsphrogramme hergestellt. Dabei wurden häufig bis zu fünf von einander getrennte Zonen erhalten. In schwach sauren Rh(III)- und Ir(III)-Lösungen traten eine kathodische, eine neutrale und mehrere anodische Zonen auf. Beim Pt(IV) fanden sich stets nur anodisch wandernde Zonen. Mit steigender HCl-Konzentration wird die Bildung der am schnellsten zur Anode wandernden Komplexe verstärkt. Erst Lösungen, die größer als 6 n an HCl waren, ergaben für Ir und Pt nur eine anodische Zone. Bei Rh waren selbst unter diesen Bedingungen noch

⁵² Z. analyt. Chem. 177, 412 [1960].

drei anodische Zonen feststellbar. Mittels der Elektrochromatographie (Elphor Va) und der präparativen Ionophorese (Pheroplan der Fa. Marggraf, Berlin) gelang unter Verwendung von Acetatpuffer eine quantitative Trennung und Isolierung der einzelnen Hydrolysekomplexe. Die Analyse zeigte, daß in schwach sauren Lösungen der Rh- und Ir-Chlorokomplexe bis zu vier Cl-Liganden des Hexachlorokomplexes durch Wassermoleküle, beim Pt mehrere Cl-Liganden durch OH⁻-Ionen ersetzt sind. Für einige Hydrolysekomplexe des Rh wurden die Komplexkonstanten berechnet.

G. KRAFT, Frankfurt (Main): *Möglichkeiten für die elektrische Indikation komplexometrischer Titrationen.*

Die elektrische Indikation ist geeignet, in das Gebiet der Komplexometrie vor allem wegen der erreichbaren höheren Genauigkeit der Endpunktsbestimmung, in besonderen Fällen aber auch hinsichtlich einer Steigerung ihrer Spezifität, neue Impulse hineinzutragen.

Die potentiometrische Indikation ist bei Titrationen solcher Kationen brauchbar, für die eine direkt ansprechende metallische Elektrode zur Verfügung steht. Daneben ist sie über die Messung von Redoxpotentialen anwendbar für die Bestimmung von Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen, von denen eine bevorzugt komplexometrisch aktiv ist. Nach diesem Prinzip können schließlich auch die Titrationen solcher Metalle indiziert werden, die nur Ionen einer einzigen Wertigkeit bilden, wenn diese zunächst mit einem Titriermittelüberschuß abgebunden werden, der seinerseits mit einem geeigneten Redoxsystem zurücktitriert wird.

Amperometrisch sind ausgezeichnet indizierbar die Titrationen all der Kationen, die auch polarographisch bestimmt werden können, daneben aber auch eine Reihe solcher, die keine polarographische Stufe geben, wenn für sie von dem Verfahren der Rücktitration mit einem geeigneten polarographisch aktiven Kation Gebrauch gemacht wird. Analoges gilt für die Titration nur langsam mit dem Komplexon reagierender Ionen.

Die konduktometrische Indikation hat nur bei Verwendung sehr leistungsfähiger Geräte einige Aussicht auf Erfolg. In speziellen Fällen führt jedoch die Hochfrequenzindikation zu guten Ergebnissen.

Für die Voltammetrie liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Amperometrie. Durch Verwendung von Oxydelektroden können hier besonders interessante Effekte erreicht werden. Als Beispiel wurde über eine spezifische Bi-Titration berichtet, die u. a. die direkte Bi-Bestimmung im Blei bei Gehalten von 0,01 % auf besser als ± 10 % erlaubt.

F. v. STURM und M. RESSEL, Erlangen: *Einfluß der Versuchsbedingungen bei analytischen Bestimmungen mit Hilfe der square wave-Polarographie nach Vorelektrolyse an der stationären Elektrode.*

Der Diffusionsgrenzstrom, i_1 (in A), an einer sphärischen Elektrode in gerührter Lösung ergibt sich empirisch zu

$$i_1 = 4\pi r_0 n F D_O C_0^* + k n r_0^2 C_0^* D_O^{2/3} u^{1/2}$$

r_0 = Radius der Hg-Tropfenelektrode in cm; u = Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers; k = Proportionalitätsfaktor; n = Wertigkeit der Elektrodenreaktion; F = Faraday-Konstante in A·sec; D_O = Diffusionskoeffizient der oxydierten Form in $\text{cm}^2/\text{sec}^{-1}$; C_0^* = Konzentration der oxydierten Form im Innern der Lösung in $\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Der Einfluß aller Versuchsbedingungen auf die wechselspannungs-polarographisch registrierte Wellenhöhe der anodischen Oxydation wurde beschrieben. Die Störung durch Verbindungsbildung in der Amalgamphase wird mit sinkender Metallionenkonzentration weniger einschneidend. Kleine Lösungsvolumina (bis zu 0,2 ml) können in der Mikrozelle bei natürlicher Konvektion untersucht werden. 10^{-8} bis 10^{-10} g Metall sind quantitativ zu bestimmen. Optimale Bedingungen: $r_0 = 0,28\text{--}0,35$ mm, $u = 800\text{--}1000$ U/min, Elektrolysedauer = 2–10 min, Spannungsdurchlaufgeschwindigkeit = $1,5 \cdot 10^{-3}$ Volt/sec, Reproduzierbarkeit ± 3 %. Für die Elemente Bi, Cu, Sb, Pb, Sn, Tl, Cd, In, Zn, Mn und Ba wurde die Empfindlichkeit der Anzeige bestimmt.

H. SPECKER und H. TRÜB, Dortmund: *Anwendung der Methode des hängenden Quecksilbertropfens auf die Bestimmung von Spurenelementen in technischen Produkten.*

Die anodische Amalgamvoltammetrie ist der üblichen Polarographie in Bezug auf Empfindlichkeit und Selektivität überlegen. In konz. Phosphorsäure können mit dieser Methode Spuren von Schwermetallen, wie Blei und Kupfer, bis zu 10⁻⁶ % mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Als Grundelektrolyt dient eine Pyridin-Pyridiniumchlorid-Lösung. Andere Reagentien werden im Gegensatz zu der bisher üblichen photometrischen Bestimmung nicht benötigt. Damit ist die Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen äußerst gering. In Carbiden und Siliciden lassen sich die Spurenelemente Zink, Cadmium, Blei und Kupfer nebeneinander in ppm-Mengen quantitativ nachweisen. Die Eichgeraden verlaufen

linear. Die Bestimmungen sind auch bei großem Überschuß von Eisen möglich; Eisen(III) wird vorher mit Hydroxylammoniumchlorid reduziert. Es wurde der „hängende Quecksilbertropfen“ in der Anordnung nach W. Kemula benutzt.

K. GRASSHOFF und H. HAHN, Würzburg: *Zur Polarographie des Molybdäns.*

Das polarographische Verhalten von Molybdän im pH-Bereich von 8 bis 1,5 wurde untersucht. In nichtkomplexierenden Trägerelektrolyten wird nur die Isopolysäure irreversibel zu dreiwertigem Molybdän reduziert. Bei potentialkontrollierter Reduktion unter polarographischen Bedingungen treten blaue bis braune Niederschläge auf. Die Bildung der Isopolysäure kann gut polarographisch verfolgt werden. Die dabei auftretenden Erscheinungen sowie polarographische Gleichgewichtsmessungen bei der Bildung von 1:12-Heteropolysäuren, werden durch die Bildung von Hexamolybdänsäure erklärt.

In komplexierenden Trägerelektrolyten tritt im genannten pH-Bereich Reduktion von Mo(VI) zu Mo(IV) ein, wie durch polarographische und potentialkontrollierte coulometrische Reduktion nachgewiesen wurde. Die Reduktion wurde in Citronensäure enthaltenden Trägern näher untersucht. Oberhalb pH 6 treten eine, von 6 bis 4 drei und unterhalb 4 zwei Stufen auf. Die Halbstufenpotentiale sind gesetzmäßig vom pH und der Citronensäure-Konzentration abhängig. Es werden Komplexe des Mo(VI) und Mo(IV) mit den Ligandenzahlen 3 und 1 gebildet. Die Kondensation zur Isopolysäure wird durch die Komplexbildung verhindert oder rückgängig gemacht.

Durch potentialkontrollierte Reduktion bei -0,3 bzw. 0,7 V läßt sich das gesamte Molybdän in einen gelbbraunen, bzw. rotbraunen, sehr gut löslichen Komplex des Mo(IV) mit der Citrat-Ligandenanzahl 3 bzw. 1 überführen.

K. GRASSHOFF und H. HAHN, Würzburg: *Über eine polarographische Bestimmung von Molybdän in Stählen.*

Auf Grund der guten Ausbildung von Reduktionsstufen des Molybdän(VI) in citronensäure-haltigen Trägerelektrolyten im pH-Bereich um 2 ist ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Molybdän möglich. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen und die Linearität der Diffusionsstromkonstanten sind in einem weiten Bereich besser als 1 %. Die relative Standardabweichung einer Serie von 18 unabhängigen Einzelmessungen ist 0,41 und 0,21 % für die beiden Stufen. Die in Stählen vorkommenden Legierungsbestandteile sowie Alkali- und Erdalkalimetalle stören die Bestimmungen nicht oder lassen sich durch einfaches Ausfällen ihrer Hydroxyde abtrennen, wenn sie in großem Überschuß vorliegen. Bei der Stahlanalyse ist die maximale Abweichung der Einzelbestimmung vom Mittelwert ± 0,02 % im Bereich von 0,2 bis 1,5 % Mo. Die praktische Anwendung wurde an verschiedenen Stählen der Plate-Stahlwerke mit Molybdän-Gehalten von 0,3 bis 1,3 % erprobt.

H. BUSS und H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: *Indirekte Analyse schwerlöslicher Verbindungen durch amperometrische Titration.*

Die Bestimmung der unbekannten Konzentration eines Metallions durch amperometrische Titration ist möglich, wenn der ausgefällte Bodenkörper über den ganzen Bereich der Titration einheitlich und rein ausfällt und wenn seine formelmäßige Zusammensetzung bekannt ist. Dieses Verfahren läßt sich umkehren. Wenn man eine Lösung mit bekanntem Metallgehalt vorlegt, dann kann aus dem Verlauf der Titrationskurve die formelmäßige Zusammensetzung des ausgefällten Bodenkörpers abgeleitet werden.

Die Besonderheit dieser indirekten Analysenmethode wurde am System Blei(II)-nitrat/Natronlauge diskutiert.

Beim Zusatz von Natronlauge zu vorgelegter Blei(II)-nitrat-Lösung entsteht zunächst als primäres Fällungsprodukt das basische Bleinitrat $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$. Dieser Bodenkörper setzt sich mit Natronlauge unter der Lösung in einer langsam verlaufenden Festkörperreaktion um zu dem höherbasischen Bleinitrat $2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Bei weiterem Natronlaugezusatz kommt es zur Lösung unter Plumbitbildung. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ tritt als Festkörper nicht auf.

Es wurde hingewiesen auf röntgenographische Messungen und elektronenmikroskopische Beobachtungen an den isolierten Bodenkörpern, die die Ergebnisse der amperometrischen Titration bestätigen.

NELLY KONOPIK, Wien: *Zur polarographischen Bestimmung von vierwertigem Germanium.*

Wie bereits berichtet⁵³) sind Komplexverbindungen von Germanium(IV) mit Brenzcatechin, Pyrogallol und anderen o-Diphenolen bei relativ positiv liegenden Potentialen reduzierbar und ermöglichen die Bestimmung 10⁻² bis 10⁻⁵ m Lösungen von Germanium in saurem Milieu (pH < 4).

⁵³) N. Konopik, Mh. Chem. 91, 717 [1960]; 92, 8 [1961].

Für die Untersuchungen in nicht komplexierenden Medien wurde NaClO_4 mit und ohne Zusatz von Pufferlösungen als Grundelektrolyt verwendet. Die Reduktionsstufen liegen in einem Potentialbereich von $-1,4$ bis $-1,7$ V gegen die gesättigte Kalomel-elektrode, also wesentlich negativer als die Stufen der oben angeführten komplexen Säuren. Die Stufenhöhe ist auch hier eine lineare Funktion der Gc-Konzentration und ebenso wie das Halbweltenpotential innerhalb eines weiten Bereiches vom pH (5 bis 9) und von der NaClO_4 -Konzentration (0,5 bis 2,0 M) unabhängig.

K. H. MAIER, Göttingen: Ein neues Trägermaterial zur elektrophoretischen Auf trennung.

Membranfolien zur Elektrophorese werden aus Gemischen von Celluloseacetaten hergestellt und bilden einen hochporösen Mikroschaum (85 % Hohlraum) mit definierter Porenweite. Der Feinheitsgrad der Struktur und die günstigen oberflächenchemischen Eigenschaften ermöglichen eine Auf trennung, die den Bedingungen der freien Elektrophorese nahe kommt. Die Folien eignen sich grundsätzlich für alle Trennverfahren, die aus der Papierelektrophorese oder von halbfesten Trägern her bekannt sind, sowohl für niedermolekulare als auch hochmolekulare Stoffe. Die Hauptvorteile bestehen in hervorragender Trennschärfe, Adsorptionsfreiheit, kurzen Trennzeiten (1–2 h), exakter Auswertung durch vollkommene Transparenz.

E. BARENDRÉCHT, Geleen (Niederlande): Kontinuierliche Messung von Wasser-Spuren in Flüssigkeiten mit einer automatischen, coulometrischen Titrationsmethode.

Der Wasser-Gehalt wurde nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt. Jedoch wurde das Jod elektrolytisch durch anodische Oxydation einer (modifizierten) Fischer-Lösung erzeugt, in der alles Jod durch Wasser zu HJ umgesetzt ist. Arbeitsweise: Ein konstanter Flüssigkeitsstrom (z. B. ein Alkohol mit weniger als 2 % Wassergehalt und einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 bis 100 ml pro Stunde) wird einer coulometrischen Zelle zugeführt. In dem Anodenraum dieser Zelle wird Jod an einer rotierenden Platin-elektrode freigesetzt. Die Elektrolysestromstärke wird durch Kombination eines amperometrischen Systems mit einer elektronischen Kontrollanlage gesteuert. Auf diese Weise wird die notwendige Menge Jod pro Zeiteinheit hergestellt, wobei nach dem Gesetz von Faraday für 1 μ Gramm Wasser, das pro Sekunde in die Zelle eintritt, ein Strom von 10,72 mA notwendig ist (die Ausbeute ist sowohl für die Elektrolyse wie für die Titration 100 Prozent). Die aufgezeichnete Elektrolysestromstärke ist also dem Wassergehalt der zu bestimmenden Flüssigkeit proportional.

E. A. M. F. DAHMEN, D. VADER und J. D. van der LAARSE, Amsterdam: Die Polarographische Bestimmung von sekundären Aminen.

Die reduktionspolarographische Analyse eines sek. Amins nach dessen Umsetzung in das Nitrosamin, von Smales und Wilson zum erstenmal ausgeführt und von English verbessert, wurde besprochen. Messungen der Halbstufenpotentiale und Diffusionsströme für sek. Amine zeigen derartige Unterschiede, daß Mischungen vielfach nicht ohne weiteres analysiert, wohl aber Schlüsse über den Einfluß von Verlängerung und Verzweigung der Kohlenstoffketten sowie die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe oder einer Doppelbindung gezogen werden können.

Bei Vorliegen eines einzigen sek. Amins arbeitet die Methode einwandfrei, weil die Nitrosierung dieses Amins eine eindeutige Reaktion darstellt. Dagegen kann die Anwesenheit von bedeutenden Mengen tert. und besonders sek. Amine zu hohe Werte liefern.

Die Anwendung der Methode zur Bestimmung von Diäthanolamin in der Erdölindustrie und von Korrosionsschutzmitteln wie Dicyclohexyl-ammoniumnitrit in imprägniertem Papier wurde besprochen.

W. BÜCHLER, Basel: Anwendung der Polarovoltie auf die Diazotierung aromatischer Amine.

Ein mit einem konstanten Strom kleiner Intensität polarisiertes Elektrodenpaar (Potentiometrie bei konstantem Strom, Polarisationsspannungs-Titration) gestattet es, die Diazotierungsreaktion messend zu verfolgen. Die aromatischen Amine bilden dabei drei Gruppen:

1. Gewöhnliche Anilin-Derivate. Hier ist die Stärke des Polarisationstromes nicht kritisch, vorteilhafterweise beträgt sie 0,2 bis 2 Mikroampères.

2. Nitro-aniline. Bei dieser Gruppe verursacht ein zu hoher Polarisationstrom eine verspätete Anzeige und damit Überwerte. Der Polarisationstrom soll 1 Mikroampère nicht überschreiten.

3. Aminophenole. Elektroden, die in eine Aminophenol-Lösung eintauchen, dürfen mit maximal 0,5 Mikroampères belastet werden, da sie sonst inaktiv werden. – 2-Amino-4-methylphenol kupplt bei langsamer Diazotierung mit sich selbst. Durch Zugabe von Zink-Ionen läßt sich diese Kupplungs-Nebenreaktion unterbinden.

Bei allen drei Gruppen stellen sich die Potentiale rasch ein, und es tritt ein scharf ausgeprägter Knick beim Umschlag auf. Die Diazotierung wird, ohne daß Verluste an salpetriger Säure zu befürchten sind, bei 20 °C ausgeführt.

SIEGFRIED WOLF, Herisau (Schweiz): Eine potentiometrische Methode zur Bestimmung der Amino- und Carboxyl-Endgruppen von Polyamidfasern mit Hilfe eines schreibenden automatischen Titriergerätes.

Zur Bestimmung der Amino- und Carboxyl-Endgruppen von Fasern hochmolekularer Polyamide wurden verbesserte potentiometrische Titrationsmethoden angegeben. Die Carboxyl-Endgruppen werden nach Lösen der Substanz in Propargylalkohol durch Titration mit einer äthanolischen Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung, die Amino-Endgruppen nach Lösen in einem Gemisch von m-Kresol/Isopropanol durch Titration mit äthanolischer Perchlor-säure erfaßt. Zur selbsttätigen Titration wird der Potentiograph E 336, ein schreibendes automatisches Titriergerät benutzt. Als Meßkette wird eine für Titrationen im nichtwässrigen Medium geeignete spezielle Wolframelektrode und eine Ag/AgCl -Bezugselektrode in LiCl -gesättigtem Äthanol verwendet.

E. BONITZ und WALTER HUBER, Ludwigshafen (Rhein): Gehaltsbestimmungen von aluminium-organischen Verbindungen über eine registrierende Leitfähigkeitstitration.

Zur Gehaltsbestimmung von Aluminiumalkylen und Aluminiumalkylchloriden wurde ein schon früher veröffentlichtes Verfahren weiter ausgebaut und automatisiert. Dabei wird zu der in einem Kohlenwasserstoff gelösten Probe eine Isochinolin-Standardlösung unter laufender Registrierung der Leitfähigkeit gleichmäßig zudosiert. Das entstehende 1:1-Addukt aus dem Aluminiumalkyl und dem Isochinolin führt zur Ausbildung eines äußerst scharfen Maximums in der Leitfähigkeitskurve. Alkoxyverbindungen des Aluminiums werden infolge ihres schwächer ausgeprägten Säurecharakters nicht erfaßt. In Anwesenheit von Aluminium-dialkylhydriden werden zwei Maxima erhalten, deren Abstand dem halben Hydridgehalt entspricht, da hier zwischen den Komponenten ein 1:2-Addukt entsteht.

Nach orientierenden Versuchen eignet sich die Methode allgemein zur Untersuchung von Neutralisationsreaktionen zwischen Lewis-Säuren und -Basen, sofern die Komponenten sowie die Reaktionsprodukte in Kohlenwasserstoffen ausreichend löslich sind.

E. G. HOFFMANN und W. TORNAU, Mülheim/Ruhr: Komplexometrische DK-Titration an Organo-Aluminium-Verbindungen.

Die bei der Addition von Äther und Aminen an Verbindungen des Typs AlR_3 , AlR_2H , AlR_2Hal , usw. entstehenden hohen Dipolmomente (~ 4 bis 6 D) lassen sich über eine komplexometrische DK-Titration ausnutzen, um die für aluminium-organische Synthesen wichtige sog. „Aktivität nach Ziegler“ zu bestimmen. Die sukzessive Zugabe des Donators zu einer Lösung der Aluminium-alkyl-Verbindungen äußert sich in einem charakteristisch steilen Anstieg der DK, der bei einem Molverhältnis von 1:1 im allgemeinen scharf abknickt.

Darüber hinaus ist es möglich, verschiedene Stoffe nebeneinander zu bestimmen, sofern sich die Dipolmomente ihrer Additionsverbindungen voneinander unterscheiden. Auch lassen sich nur im Gleichgewicht existierende nicht isolierbare Komponenten nachweisen, wenn sie größere Momente als deren Komponenten besitzen. Am Beispiel des Systems Isochinolin/ R_2AlH wurde gezeigt, wie sich die Methode zur Aufklärung eines Reaktionsmechanismus anwenden läßt.

Die Steigung der Titrationskurve für die Donatorkonzentration Null ist ein Maß für die Größe des Dipolmomentes der Koordinationsverbindung und wurde zu dessen Ermittlung herangezogen. Die Methode ist bezüglich der Konzentration selbstnormierend, so daß die bei den hoch lufempfindlichen Substanzen unvermeidbaren Verunreinigungen das Ergebnis nicht verfälschen.

K.-H. LÜDDE, Weimar: Dielektrisches Verhalten von Ichthyol-salben (verlesen von G. Schmidt, Oberbruch-Greben).

Dielektrische Messungen an pharmazeutischen Zubereitungen wurden bisher kaum vorgenommen, da letztere meist hohe Leitfähigkeiten aufweisen. Mittels blanker Platin-elektroden (mit einem Widerstand von $20 \text{ K } \Omega$ und einem Kondensator von 1000 pF gedämpft) konnten aber mit dem DK-Meter nach Oehme (7 MHZ) Meßergebnisse erzielt werden (zunächst als Impedanzwerte). Es ergibt sich, daß der Ichthyolgehalt nur bei gleicher Salbengrundlage bestimmt werden kann; der Wassergehalt spielt eine wesentliche Rolle.

Während die Messungen an Ichthyolvaseline reine DK-Messungen bis zu einem Gehalt von 50 % sind, sind DK-Werte anderer Salben nur bis zu 20 % meßbar.

mittel bewährt hat. Die meisten Weichmacher können leicht nach anschließendem Besprühen der Platten mit einer Lösung von Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff als dunkle Flecken auf hellem Grund erkannt werden; auch eine Anzahl von färbenden Sprühreagentien ist brauchbar.

Es lassen sich sowohl Glieder einer Reihe (z. B. verschiedene Phthalsäure- oder Phosphorsäureester) als auch Mischungen chemisch sehr verschiedener Weichmacher trennen.

G. REHAGE, Aachen: Über die Güte von Lösungsmitteln in hochmolekularen Mischphasen.

Im Sinne der Thermodynamik ist ein Lösungsmittel um so besser, je kleiner der „Wechselwirkungsparameter“ χ der Flory-Huggins-Gleichung ist. Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet ist ein Lösungsmittel um so besser, je größer die Auflösungsz- bzw. Quellungsgeschwindigkeit ist.

Bei vernetztem Polystyrol wurde der χ -Parameter für 13 Lösungsmittel bestimmt. Der Entropieanteil des χ -Parameters war um so kleiner und der Enthalpieanteil um so größer, je schlechter das Lösungsmittel war. In guten Lösungsmitteln war die Mischungswärme exotherm; in schlechten Lösungsmitteln dagegen endotherm.

Ferner wurde bei vernetztem Polystyrol die Quellungsgeschwindigkeit in Lösungsmitteln gemessen. Die Quellungsgeschwindigkeitskonstante war um so größer, je kleiner der χ -Wert, d. h. je besser das Lösungsmittel war. „Thermodynamisch“ und „kinetisch“ definierte Güte von Lösungsmitteln stimmen also – zumindest qualitativ – überein.

Beim Polyvinylalkohol wurde die Kristallisation in einigen Lösungsmitteln verfolgt. Bei vorgegebener Abkühlungsgeschwindigkeit verlief die Kristallisation um so vollständiger und bei um so höherer Temperatur, je schlechter das Lösungsmittel war.

Fachgruppe „Anstrichstoffe und Pigmente“

18. September 1961

P. FINK-JENSEN, Kopenhagen: Störungen an flüssigen Anstrichoberflächen.

Es wurde dargelegt, welche Oberflächenverschiebungen am Lackfilm unter Einwirkung der Schwerkraft, der Oberflächenspannung oder Variationen der Oberflächenspannung zu erwarten sind. Zum Beispiel ergibt sich, daß eine Störung an einer senkrechten Filmoberfläche sich unter Einwirkung der Schwerkraft mit einer Geschwindigkeit hinabbewegen wird, die im allgemeinen erheblich größer ist als die Geschwindigkeit der Oberfläche. Ungleichtartige Verdunstung von Lösungsmitteln führt zu sehr verschiedenenartigen Oberflächenbewegungen, deren Charakter und Größe u. a. durch die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Lösungsmittelkonzentration bestimmt werden; die Konzentrationsabhängigkeit kann mit oberflächenaktiven Stoffen geregelt werden.

W. ELSE, Stuttgart: Verlaufsmessung an Anstrichmitteln.

Das von *Stieg* entwickelte Verfahren, das den Verlauf zahlenmäßig erfassen soll, wurde geprüft. Die mit der von *Stieg* beschriebenen Aufzehschablone ermittelten Werte sind nur dann reproduzierbar, wenn Aufziehdruk und vorgelegte Lackmenge konstant gehalten werden. Durch Ausmessung der Breite der Streifenpaare gelingt es, bei Lacken gleicher Verlaufszahl noch Unterschiede im Verlauf zu erfassen. Bei Vergleichsuntersuchungen mit der Methode nach *Garmen* wurde festgestellt, daß die *Stieg*-Methode gut zur Messung des Verlaufs für Lacks in Streichviscosität geeignet ist, weniger gut dagegen für Lacks in Spritzviscosität. Sie ist besonders für Vergleichsmessungen, z. B. in der Betriebsprüfung, zu empfehlen.

W. FUNKE, Stuttgart: Vergleichende Untersuchungen über Trocknungsprüfmethoden von Anstrichen.

Der Trocknungsverlauf einiger Anstrichtypen wurde mit folgenden subjektiven Trocknungsprüfmethoden verfolgt: nach *Garmen*, nach der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt, nach der DIN-Methode 53150 und nach der Fingerprobe. Als objektive Methoden wurden das Trockengradmeßgerät nach *Epprecht*, ein Kugelrückprallhöhe-Meßgerät und die Pendeldämpfung nach *König* verwendet.

Bei den subjektiven Methoden zeigte die Wertung starke zeitliche Schwankungen, und zwar sowohl bei jeder Methode für sich, als auch bei den Methoden untereinander. Die objektiven Methoden lieferten gut reproduzierbare Trocknungskurven. Mit dem Trockengradmeßgerät nach *Epprecht* und dem Kugelrückprallhöhe-Meßgerät konnte der Trocknungsverlauf bis zur Staubtrock-

ken-Stufe empfindlich verfolgt werden. Die Pendeldämpfungsme- thode erlaubte auch noch eine gute Beurteilung der Trocknung nach der Staubtrocken-Stufe.

H. FEUERBERG, Berlin-Dahlem: Analyse getrockneter Anstriche.

Die Zusammensetzung getrockneter, besonders älterer Anstriche läßt sich meist nur schwer ermitteln. Die papierchromatographische Identifizierung der in den Anstrichen enthaltenen Fettsäuren gestattet eine Aussage über die Art eines im Anstrich enthaltenen Öl-Bindemittels noch in sehr kleinen Probemengen.

Völlig unlösliche und nicht verseifbare Anstriche können pyrolysiert und die Pyrolyse teilweise ebenfalls papierchromatographisch, in anderen Fällen mit Hilfe eines IR-Spektralphotometers untersucht werden. Ist ein Anstrich aus mehreren, chemisch nicht voneinander zu trennenden Schichten aufgebaut, so lassen sich z. B. durch sechzweises Abschälen oder Abschaben mit den genannten Methoden noch sichere qualitative Ergebnisse erzielen.

F. SCHOLL, Stuttgart: Anwendungsmöglichkeiten der Gaschromatographie bei der Herstellung und Verarbeitung von Anstrichstoffen.

Zur Untersuchung wasserhaltiger Lösungsmittel wurden gepackte Säulen und ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Dieser ist für Wasser etwa 10^{-6} -mal weniger empfindlich als für C—H-haltige organische Verbindungen. Bei Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen in Luft erübrigen sich bei Verwendung von Flammenionisationsdetektoren und gepackter Säule Anreicherung und Abtrennung des Wasserdampfes. Steht nur ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Verfügung, ergibt die Anreicherung an einem Aktivkohleröhrchen, von dem die adsorbierten Dämpfe durch Überführen eines kleinen Ofens entgegen der Probenahmehrichtung nahezu gleichzeitig in den Gaschromatograph desorbiert werden, gute Ergebnisse. Aliphatische (bis C_{10}) und aromatische (C_6) Dicarbonsäuren werden als Methyl- oder Äthylester an einer Polyestersäule bei 190 bis 210 °C quantitativ getrennt. Hochpolymere können durch die Pyrolyseprodukte erkannt werden. Zur Elementaranalyse wird die organische Substanz mit $KClO_3$ gemischt, in geschlossenen Ampullen verbrannt und das gebildete H_2O und CO_2 werden gaschromatographisch bestimmt. Oberflächenegenschaften von Pigmenten lassen sich gaschromatographisch untersuchen, indem diese als Säulenfüllmaterial verwendet werden. Gasdurchlässige Säulen können durch Vermischen mit inertem Material (z. B. Sinterkorundpulver) erhalten werden.

Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

18. September 1961

H. EGGERT, Frankfurt/M.: Der zweckgebundene Patentanspruch bei Analogieverfahren und sein Schutzzumfang.

Angesichts des in Deutschland fehlenden Stoffschutzes ist es nur möglich, sich für einen mit einem chemischen Analogieverfahren erhaltenen neuen Stoff die in den Eigenschaften des Stoffes begründete vorteilhafte Anwendung schützen zu lassen oder das Analogieverfahren, das zu dem neuen Stoff führt, wobei die vorteilhafte Anwendung als technischer Effekt zur Begründung der Patentwürdigkeit herangezogen wird.

Im allgemeinen wurde der Schutz des Herstellungsverfahrens vorgezogen, in der Annahme, daß auch beim Analogieverfahren die unmittelbar hergestellten Erzeugnisse unabhängig von ihrer Verwendung nach § 6 Satz 2 PatG. Schutz genießen würden. Diese Annahme ist nie durch Entscheidungen bestätigt worden, und ein ebenso umfassender Schutz der unmittelbaren Verfahrenserzeugnisse des Analogieverfahrens wie bei dem chemisch eigenartigen Verfahren ist nicht mehr mit der Bereicherung der Technik zu rechtfertigen, die der Erfinder durch die Offenbarung seiner Erfindung gebracht hat. Durch die Zweckbindung des Herstellungsanspruchs von Analogieverfahren wird klar zum Ausdruck gebracht, daß das Patentamt das Herstellungsverfahren nur wegen eines bestimmten Erzeugniseffektes geschützt hat und nicht darüber hinaus einen allgemeinen Schutz auf den beliebigen Gebrauch des Erzeugnisses zulassen will.

Wegen des klargestellten Schutzzumfanges kann schon ein geringerer technischer Effekt zur Begründung der Schutzhfähigkeit des Analogieverfahrens ausreichen. Auch der mittelbare Erzeugniseffekt, sollte in vermehrtem Maße als patentbegründend angesehen werden, so daß auch wertvolle Zwischenprodukte durch zweckgebundene Ansprüche auf das zu ihrer Herstellung dienende Analogieverfahren geschützt werden können.

Trotz der Zweckbindung besteht kein Anlaß zu der Befürchtung, daß die Gerichte keine analogen Anwendungen des neuen Stoffes schützen würden, bei denen von der gleichen Wirkung Gebrauch

gemacht wird, die die Patentfähigkeit des Analogieverfahrens begründete. In Fällen, in denen für eine neue vorteilhafte Anwendung des ursprünglich neuen, über das Analogieverfahren geschützten Stoffes ein Anwendungspatent erteilt werden kann, muß die Herstellung dieses Stoffes für den neuen Zweck nach dem Analogieverfahren frei sein.

E. Frhr. v. PECHMANN, München: Der zweckgebundene Patentanspruch bei Analogieverfahren und sein Schutzmfang.

In seiner üblichen Form – z. B. „Verfahren zur Herstellung eines Insektizids der Formel X, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A mit der Verbindung B in an sich bekannter Weise umgesetzt wird“ – stellt diese Art des Anspruchs eine Kombination dar aus 1. einer bestimmten Verwendungsangabe für einen neuen Stoff und 2. einer bestimmten Herstellungsangabe, wobei das betreffende Verfahren im speziellen Fall zwar neu ist, aber wegen seiner Trivialität doch zum potentiellen Wissen des Fachmannes gehört. Die im Anspruch enthaltene Kombination ist keine funktionelle, also technische, sondern eine rein patentrechte, woraus sich besondere Probleme hinsichtlich des Schutzmanganges, insbesondere eines evtl. Elementenschutzes für die Kombinationsmerkmale ergeben.

Man kann beim zweckgebundenen Verfahrensanspruch 4 Richtungen oder Dimensionen der Schutzwirkung erkennen, die den 4 Möglichkeiten der Abwandlung des Verfahrens entsprechen, und zwar bezüglich a) Herstellung, b) Zusammensetzung (Konstitution), c) Verwendung (Zweckangabe) und d) Weiterbehandlung des Verfahrensproduktes (z. B. Vermischen). Einige allerdings noch nicht vom BGH bestätigte Urteile lassen erkennen, daß die Verletzungsgerichte wie bei den Patenten auf anderen technischen Gebieten glatte und nicht-glatte Äquivalente in den gegenständlichen Schutzbereich der Verfahrenspatente einbeziehen. Es kann hierbei auch ein anderer Reaktionsverlauf vorliegen. Entscheidend ist, ob die Gleichwirkung der Verletzungsform mit dem beanspruchten Merkmal klar vorauszusagen war.

Die Frage, ob, ausgenommen den im § 1 PatG genannten Mitteln, einem zweckgebundenen Verfahrensanspruch ein „allgemeiner Erfindungsgedanke“ zukommt, der einem Verwendungsanspruch gleichkommt und alle Herstellungen erfaßt, ist zu verneinen, da für die gleiche Erfindung ein solcher Anspruch bzw. ein zweckgebundener Sachanspruch hätte beantragt werden können. Der Anmelder hat sich aber selbst auf den Verfahrensanspruch beschränkt und seine Erfindung an die Kette des Analogieverfahrens gelegt. Hierdurch ist der Schutz im Bereich der Herstellung enger, ohne jedoch hinsichtlich der Verwendung weiter zu reichen.

Die Forderung, daß dem Inhaber jegliche Verwendung des in trivialer Weise erhaltenen Stoffes, also auch für völlig andere Zwecke, vorbehalten sei, geht beim Analogieverfahren zu weit und steht in keinem Verhältnis zu der dem Fachmann mit dem Patent vermittelten neuen Belehrung. Im Verwendungsbereich gibt es jedoch eine Zweckgleichartigkeit, die mit erfaßt werden sollte. (Zweckangabe: Alterungsschutzmittel für Kautschuk deckt Verwendung als Schutzmittel für Schmieröl; Analgeticum deckt jede andere therapeutische Verwendung.)

Mit dem Verfahrenspatent ist das unmittelbar hergestellte Verfahrensprodukt geschützt, das vorliegt, solange keine chemische Veränderung vorgenommen wurde und der Verkehrswert des Erzeugnisses vom Verfahrensprodukt abhängig ist. Überführen in bestimmte Raumform (z. B. Kunststoffe) oder Vermischen mit anderen Stoffen (z. B. Arzneimittel), auch wenn hierbei mehrere Verfahrensschritte notwendig sind, dürfte gemäß einem noch nicht rechtskräftig gewordenen Urteil des LG Düsseldorf die Unmittelbarkeit des Verfahrensproduktes nicht aufheben.

Fachgruppe „Geschichte der Chemie“

20. September 1961

WOLFGANG SCHNEIDER, Braunschweig: Probleme der Chemiegeschichtsforschung.

Chemiegeschichtliche Forschung setzt neben chemischen Kenntnissen das Vertrautsein mit historischer Methodik voraus. Nur Untersuchungen zur neueren bzw. neuesten Chemiegeschichte (20. Jahrhundert und einige Jahrzehnte davor) benötigen in geringerem Maße historisches Rüstzeug. Es wird gefragt, ob die Beschäftigung mit der älteren Chemiegeschichte überhaupt noch notwendig ist. Der veränderte geistige Standort in der Gegenwart erfordert eine Überprüfung der bisherigen Sicht. So darf die Alchemie

nicht nur als mittelalterliche Vorstufe der Chemie gesehen werden, sondern zugleich als geistiges Phänomen, das bis in die Gegenwart wirkt. Unvermeidlich ist ferner die Auseinandersetzung mit der Umwertung, die der dialektische Materialismus auch für die Chemiegeschichte erstrebt.

S. BALK E, Bonn: Über die Wahlverwandtschaft von Wissenschaft, Technik und Wirtschaft in der Chemie.

Die Ergebnisse der Geschichtsforschung haben noch nicht zu einer Ideengeschichte der Chemie geführt. Es fehlt noch die Untersuchung des Einflusses der Chemie als Naturwissenschaft und ihrer technisierten Form als Wirtschaftsfaktor auf die soziologische Entwicklung. Die Methodik der Forschung muß auch die Geschichte des Irrtums, der Tautologien und der Phantasie in der Naturwissenschaft mit erfassen.

In der Geschichte der Chemie spielt sich eine stete wechselseitige Verflechtung der wissenschaftlichen Erkenntnis mit ihren Anwendungen ab – sowohl „vertikal“ im Sinne zeitlicher Aufeinanderfolge als auch „horizontal“ in gleichzeitigen Abhängigkeiten zwischen Wissenschaft, Technik und Wirtschaft. Es lassen sich Beziehungen zum Begriff der Affinität im ursprünglichen transzendentalen Sinne als „Wahlverwandtschaft“ vermuten.

Die mangelnde Eindeutigkeit einzelner chemischer Lehrbegriffe, z. B. des Stoffes oder des Elementes, liefert der erkenntnistheoretischen Betrachtung zahlreiche Aufgaben, die sich mit den Vorstellungen der theoretischen Physik berühren. In der Begriffsdeutung der erfahrbaren materiellen Welt vermischen sich kausal-deterministische, philosophisch-spekulative, metaphysische, mythologische und gnostische Elemente.

Die Frage, ob chemische Stoffumwandlungen „geschichtliche“ Abläufe im Sinne der Nichtumkehrbarkeit einer Entwicklung, also der Irreversibilität des Organischen sind, läßt sich an Vorgängen im elementaren Bereich der Materie diskutieren, aber nicht entscheiden.

Methodische Beispiele zum Aufbau einer Ideengeschichte der Chemie liefern die Geschichte der einzelnen chemischen Disziplinen, wobei das statische chemie-historische Bild sich auf einzelne chemische Individuen, eine dynamische Vorstellung sich auf das Erschließen von Kausalzusammenhängen vieler Einzlvorgänge bezieht.

Geschichtliche Zusammenhänge zwischen Wissenschaft, Psychologie und Soziologie lassen sich an der Geschichte der Arzneimittel verdeutlichen, während die moderne chemische Industrie vorerst nur der Wirtschaftsgeschichte zugänglich ist.

Beispiele aus der Geschichte der makromolekularen Chemie, der Kunststoffe, der katalytischen Verfahren lassen den wechselnden Einfluß induktiver und deduktiver Methoden in der Technisierung der wissenschaftlichen Chemie erkennen.

R. WIZINGER-AUST, Basel: Der ursprüngliche geheime Sinn der Alchemie.

Die Auffassung, das einzige Ziel der Alchemie sei die Umwandlung unedler Metalle in Gold gewesen, besteht nach neueren Forschungen nicht mehr zu Recht. Zutiefst war die Alchemie ursprünglich eine geheime, nur für Auserwählte bestimmte Erlösungslehre gnostischer Prägung. Man kann sie geradezu als chemischen Gnostizismus bezeichnen. Ihre typischen Wesenszüge entwickelten sich in der Spätantike und in frühbyzantinischer Zeit durch Verschmelzung der aristotelischen Lehre von der Umwandelbarkeit der vier Elemente mit Vorstellungen aus der ägyptischen und hellenistischen Mythologie, dem Gnostizismus und der ssabaeischen Sternenreligion. Es wurde dargelegt, wie ausschlaggebend vor allem der Einfluß der gnostischen Lehre war. Durch ihn erhielt die Alchemie ihren eigenartigen magischen, geheimnisumwobenen Charakter. Dieser Umstand ist in neuerer Zeit zwar erkannt, aber meist nicht hinreichend betont worden. Nach Ansicht der Gnostiker sind beim Aufstand des Bösen gegen das Gute Teile der göttlichen Lichtwelt in die Materie gestürzt und in dieselbe gebannt. Aufgabe des wahren Alchimisten ist es nun, das göttliche Prinzip aus der Materie zu befreien. Der „Stein der Weisen“ ist die Verkörperung dieses göttlichen Prinzips. Der Alchimist will einen Erlösungsvorgang vollziehen, an dem er selbst in mystischer Weise teilhat. Die bisher so unverständlichen alchemistischen Bilder sind nach den Ergebnissen der modernen Tiefenpsychologie (C. G. Jung) Traumbilder, welche von den Alchimisten als innere Schau der Wesenheiten aufgefaßt wurden. Im Laufe der Jahrhunderte verblaßten die Grundgedanken mehr und mehr, die Alchemie artete schließlich in wilde Goldmacherei aus.

[VB 533]