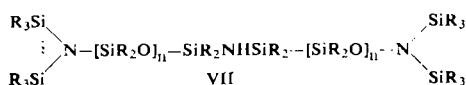
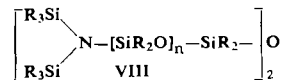


welche in ätherischer Lösung bei 0 °C mit gasförmigem Ammoniak die Silylamine geben ($n = 3$: Kp₁ 98–99 °C; n_D^{20} 1,4317; ρ^{27} : 0,9886). Durch thermische NH₃-Abspaltung können diese in Disilazane umgewandelt werden, z. B.



($n = 3$: Kp₁ 196–198 °C, n_D^{20} 1,4437)

Partielle Hydrolyse der Halogensiloxane VI in Äther mit Pyridin als Halogenwasserstoff-Acceptor lieferte die Silanole ($n = 3$: Kp_{1,5} 103–104 °C; n_D^{20} 1,4308) bzw. Disiloxane VIII:



($n = 3$: Kp₁ 214–215 °C; n_D^{20} 1,4339; ρ^{26} : 0,9905)

Die dargestellten Disiloxane sind thermisch stabile Öle; VIII ($n = 3$) läßt sich unter Normaldruck ohne Zersetzung auf nahezu 400 °C erhitzen. Sie sind gut löslich in unpolaren org. Lösungsmitteln, werden jedoch im sauren Medium hydrolysiert.

Eingegangen am 7. Juni 1962 [Z 295]

[1] N. N. Skolow, J. allg. Chem. (russ.), 29, 258 (1959), nach C. A. 53, 21622 (1959).

[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 (1961); Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemiedozenten-Tagung in Bonn

vom 25. bis 28. April 1962

Aus den Vorträgen:

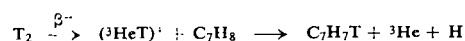
Zum Mechanismus des β^- -Zerfall-induzierten Einbaues von Tritium in das Toluol-Molekül [1]

H. J. Ache und W. Herr, Köln

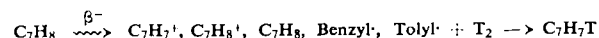
Die T-Markierung organischer Substanzen mit T₂ nach Wilzbach wurde am Toluol-Molekül in der Gasphase eingehend studiert. Es zeigt sich u. a., daß der L-Wert (Anzahl tritium-markierter Toluol-Moleküle pro Tritium- β^- -Zerfall) abhängig ist von der Menge des verwendeten T₂ und im Bereich von 50 mc bis 500 mc von L = 0,71 auf L = 6,1 steigt. Während die T-Substitution im Kern zeitlich linear zunimmt, erfolgt der T-Einbau in die Methylgruppe des Toluols exponentiell mit der Zeit.

Die Markierung ist auf zwei Wegen möglich:

1. Über den β^- -zerfallsinduzierten Mechanismus



2. Über die Wirkung der β^- -Strahlung (durch β^- -Radiolyse), wobei ionisierte, angeregte und radikalische Formen des Toluols auftreten.



Der Anteil der Reaktion 1 an der Markierung konnte dadurch festgestellt bzw. eliminiert werden, daß an Stelle von T₂ das Molekül HT verwendet wurde. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß der Prozentsatz der T-Markierung, der über den zerfallsinduzierten Mechanismus verläuft, von der eingesetzten Menge Tritium abhängig ist. Während bei 50 mc T₂ ca. 95 % des Toluols über Mechanismus 1 markiert werden, wird dieser Weg bei einem 300 mc-Experiment nur noch zu 60 % beschritten.

Ein Zusatz von 1 Torr O₂ zeigte außerdem, daß die zerfallsinduzierte Markierung in zumindest zwei Einzelreaktionen zerfällt, von denen die eine zur Kernsubstitution führt und nicht inhibiert wird, während die andere das Tritium in die Methylgruppe einbaut und durch O₂ vollständig unterdrückt wird.

Hier erweist sich der L-Wert als unabhängig von der T₂-Konzentration. Die L-Werte des strahlenchemischen Anteils 2. steigen dagegen mit der eingesetzten T₂-Menge stark an.

[1] Vgl. auch Angew. Chem. 73, 707, 767 (1961).

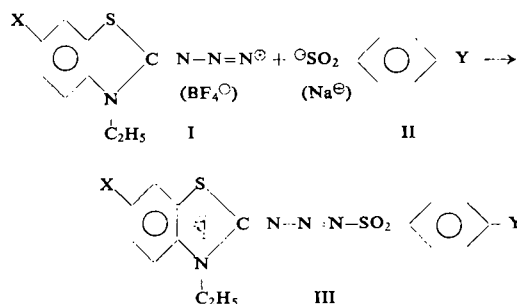
Imidazolin- Δ^3 -thione-(5),
Synthesen einer neuen Stoffgruppe [2]

F. Asinger, G. Baumgarte, F. Haaf, H. Meisel und W. Schäfer, Aachen

Azogruppen-Übertragung auf reaktive Methylen-Verbindungen mittels heterocyclischer Iminodiazosulfone

H. Balli und R. Gipp, Marburg-L.

Heterocyclische Iminodiazosulfone, z. B. III, dargestellt aus Azidiniumsalzen (I) und Arylsulfonaten (II), übertragen ihre



X: CF₃, COOC₂H₅, Cl, H, CH₃, CH₃O

Y: NO₂, COOC₂H₅, Cl, H, CH₃, CH₃CONH, CH₃O, (CH₃)₂N

Azogruppe u. a. fast quantitativ auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolon(5) unter Bildung des symmetrischen Azofarbstoffs 5,5'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azo-pyrazol, 6-X-3-Äthyl-benzthiazolin(2)-imin und Arylsulfinsäure, über 1-Phenyl-3-methyl-4-diazo-pyrazolon(5) als Zwischenprodukt.

Die Kinetik dieser Kupplungsreaktion wurde spektralphotometrisch untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die Dissoziation des Iminodiazosulfons (III) zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der komplexen Reaktion gemacht werden kann. Die Wirkung der Substituenten X und Y auf die Dissoziationsgeschwindigkeit von III läßt sich unter diesen Umständen durch Messung von k_D bestimmen. Sie gehorcht der Hammett-Beziehung mit $\rho_X = -1,59$ und $\rho_Y = +1,43$ (bei 25,0 °C in Dimethylformamid/Wasser 1:1, $\mu = 0,10$).

[2] Vgl. Angew. Chem. 73, 706 (1961).

Einige Radikalpaare

P. D. Bartlett, Cambridge, Mass. (USA)

Bei der thermischen Zersetzung von Perestern kennt man zwei oder drei Typen ionischer Mechanismen, wenigstens zwei Typen spontaner Radikalmechanismen und zwei Typen induzierter Radikalmechanismen. Diese Mechanismen lassen sich durch ein genaues Studium ihrer Kinetik und der Zersetzungsprodukte erkennen.

Die Zersetzung von Chlorperameisensäure-tert.-butylester in ätherischer Lösung wird durch 1 m Lithiumperchlorat um den Faktor 130 beschleunigt. Dies ist auf den Übergang von einem radikalischen zu einem ionischen Mechanismus zurückzuführen (H. Minato).

Bei den untersuchten Perestern $R-CO-O-O-C(CH_3)_3$ ist der vorherrschende Mechanismus gewöhnlich eine synchrone Spaltung zweier Bindungen, wobei CO_2 , $R\cdot$ und $(CH_3)_3CO\cdot$ entstehen. Die Reaktion wird durch elektronenabgebende Substituenten in R erleichtert, und zwar auch dann, wenn R eine Carbobenzoxo- oder Carbobenzhydroxy-Gruppe ist, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht gespalten wird (R. E. Pincock, N. L. Bauld).

Das stabile Phenoxy-Radikal „Galvinoxyl“ reagiert mit Cyanoisopropyl-Radikalen mindestens zehnmal so schnell wie Jod. Es addiert sich an tert.-Butoxy-Radikale und wirkt daher für solche Radikale als guter Radikalfänger. Mit seiner Hilfe wurden verschiedene Untersuchungen zum Käfigeffekt ausgeführt, und es wurden einige Perester gefunden, für welche sich aus der Isolierung der Reaktionsprodukte auf den gleichen Betrag einer internen Radikalrekombination schließen läßt wie bei der Verwendung von Radikalfängern. Der Käfigeffekt liefert bei genauer Messung Informationen über die absolute Geschwindigkeitskonstante, mit der das betreffende Radikalpaar rekombiniert (T. Funahashi, J. P. Lorand).

Bisher wurden nur zwei Perester gefunden, bei deren Zersetzung kein Käfigeffekt auftritt: Di-tert.-butyl-diperoxyoxalat und tert.-Butyl-triphenylperacetat. Di-tert.-butyl-monoperoxyoxalat liefert ein Carbo-tert.-butoxy-Radikal, das durch Galvinoxyl völlig abgefangen werden kann, hingegen nicht durch andere bekannte Radikalfänger (B. A. Gontarev, H. Sakurai).

Ein Azo-perester ließ sich bei $-100^\circ C$ darstellen, dessen thermische Zersetzung bereits bei $-45^\circ C$ freie Radikale liefert (H. Minato).

Durch Autoxydation mit einer Mischung von $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$ ergibt sich eine Möglichkeit, die Kopf-Kopf-Wechselwirkung zwischen $RO_2\cdot$ -Radikalen nachzuweisen. Man beobachtet hierzu das Auftreten und die Geschwindigkeit der Zunahme des Peaks bei der Masse 34 im Massenspektrum des Gases. Auf diese Weise ließ sich zeigen, daß die langsame Wechselwirkung zwischen zwei Cumylperoxy-Radikalen keine Kettenabbruchreaktion darstellt, während die relativ schnelle Wechselwirkung zwischen Tetralylperoxy-Radikalen als Kettenabbruchschritt wirkt (T. G. Traylor).

Über neue Phosphor-Halogen-Verbindungen

Marianne Baudler, Köln

Diphosphortetrajodid besitzt nach Dipol-, IR- und Raman-Untersuchungen in CS_2 eine andere Molekelkonfiguration als im Kristallgitter, wo die beiden PJ_2 -Gruppen in trans-Stellung [3] angeordnet sind, während in Lösung die um 90° verdrehte Form der Symmetrie C_2 vorliegt.

Das durch Umsetzung von P_2J_4 mit Sauerstoff bei $20^\circ C$ kürzlich dargestellte gelbe Phosphoroxydjodid der mittleren Zusammensetzung $P_3J_2O_6$ [4] ist röntgenamorph, in indifferenten organischen Solventien unlöslich und allen Eigenschaften

[3] Y. Ch. Leung u. J. Waser, J. phys. Chem. 60, 539 (1956).

[4] M. Baudler, Angew. Chem. 73, 761 (1961).

ten nach hochpolymer. Es hydrolysiert außerordentlich leicht unter Bildung von Unterphosphorsäure neben Phosphoriger Säure und Phosphorsäure sowie etwas Pyrophosphoriger Säure und Phosphin. Das IR-Spektrum zeigt beträchtliche Ähnlichkeit mit P_4O_{10} . Die Befunde lassen als Strukturelement P_3O_3 -Sechsringe annehmen, die über einzelne P-P-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die analoge Umsetzung von P_2J_4 mit Schwefel ergibt unter geeigneten Bedingungen als Primärprodukt orangefarbiges $P_2J_4S_2$, das bei Zimmertemperatur schon nach kurzer Zeit unter Jodabscheidung zerfällt. Bei höherer Umsetzungstemperatur werden P_4S_7 , PJ_3 und J_2 gebildet. Die Sauerstoff-Verbindung $P_2J_4O_2$ ist aus $P(O)Cl_2Br$ mit Magnesium, entweder ohne Lösungsmittel oder in Äther, darstellbar, wobei sich die gebildeten Reaktionsprodukte über den Sauerstoff der Phosphorylgruppe unter Adduktbildung zusammenlagern.

Bei den Reaktionen von Diphosphan mit Brom bzw. von Phosphoniumjodid mit Phosphor(V)-chlorid entsteht orangefarbiges, unlösliches, hochpolymeres P_3X ($X = Br, J$) von reproduzierbarer stöchiometrischer Zusammensetzung, dessen Struktur sehr wahrscheinlich aus bifunktionellen Phosphordreiringen mit einem Halogenatom als Substituenten besteht. Gegenüber den Dreiringen im P_4 -Tetraeder ist die Ausbildung einer polymeren Struktur energetisch begünstigt, da in diesem Fall nur einer der Valenzwinkel am Phosphor auf 60° deformiert ist, während die beiden anderen den normalen Wert von etwa 100° annehmen können.

Zur Chemie des Kalium-dihydrogenphosphids

G. Bergerhoff, Bonn

Kalium-dihydrogenphosphid löst sich in Dimethylformamid mit ca. 25 g/100 ml. Daraus gewonnene Einkristalle zeigen ein monoklin, pseudorhomboedrisches $NaCl$ -Gitter. Durch die Verzerrung entsteht eine deutliche Schichtung. Die Lösung des KPH_2 in Dimethylformamid ist extrem luftempfindlich. Es läßt sich papierchromatographisch zeigen, daß bei der Oxydation, unabhängig von Reaktionstemperatur und O_2 -Konzentration, Phosphat, Phosphit, Hypophosphit und Säuren mit mehreren P-Atomen unter Abgabe von PH_3 entstehen. Eine konduktometrische Verfolgung der Reaktion von Tri-t.-butoxy-siliciumchlorid ($BuOSiCl$) mit KPH_2 in Dimethylformamid zeigt ein weißes Produkt beim Molverhältnis 1:1, eine rote Lösung bei 1:2. Bei 1:2 sind außerdem entstanden: KCl , $BuOSiOK$, PH_3 ($1/2$ des eingesetzten KPH_2). Dimethylformamid ist daher an der Reaktion beteiligt. Aus der roten Lösung läßt sich ein gelber Stoff (nur im Gemisch mit KCl) isolieren. Er zersetzt sich mit Wasser und Methanol und ist in andern Lösungsmitteln unlöslich. Nach Analyse und Entstehung dürfte es sich um ein Hochpolymeres der Struktur $-PH-CHNR_2-$ handeln.

Die Zachariasen'sche Methode zur Lösung des Phasenproblems bei Kristallstrukturanalysen mit Röntgenstrahlen

H. J. Berthold, Mainz

Zur Bestimmung der Kristallstruktur des in der monoklinen Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/c$ mit $a = 9,338 \text{ \AA}$, $b = 5,890 \text{ \AA}$, $c = 20,069 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 59'$, $Z = 4$ kristallisierenden $Cl_3C-S_3-CCl_3$ (36 nahezu gleich schwere Atome Chlor und Schwefel in der Elementarzelle) wurde die statistische Methode von Zachariasen [5] herangezogen.

Für die Untersuchung wurden 44 Strukturamplituden $F(h0l)$ mit $U(h0l) > 1,4\sigma(h0l)_{\text{beob.}}$ eingesetzt. Einer starken Fläche vom Typ $h0l$ mit $h = 2n+1$ und $l = 4n+2$ wurde zu Beginn ein positives Vorzeichen gegeben. Die Vorzeichen der übrigen F-Werte waren nach der Untersuchung entweder durch ein $+$, durch einen Buchstaben oder durch

[5] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 5, 68 (1952).

ten eingeführt werden. Für die Bildung des Vorzeichenmittels gemäß Gl. 11 von *Zachariasen* standen pro Strukturamplitude im Durchschnitt 6 bis 7 Werte zur Verfügung. Die Anwendung der *Zachariasenschen* Gl. 8 hatte insgesamt zu 298 nützlichen Aussagen zwischen den ausgewählten Strukturamplituden geführt, von denen sich 252 (85 %) als richtig erwiesen haben.

Da zur Berechnung der Fourier-Projektionen der elektronische Analogrechner X-RAC von Pepinsky/USA zur Verfügung stand, wurde darauf verzichtet, die 15 Sätze verschiedener Vorzeichenkombinationen zu reduzieren. Dies hätte durch weitere Tests oder auch durch die Wahl eines positiven Vorzeichens für eine zweite Fläche – z. B. vom Typ $h0l$ mit $h = 2n+1$ und $l = 4n$ – erreicht werden können. Die Festlegung eines zweiten Vorzeichens würde es aber in der vorliegenden Raumgruppe automatisch mit sich bringen, daß der Koordinatennullpunkt in der mit dem „richtigen“ Vorzeichensatz berechneten Projektion möglicherweise nicht in einem Symmetriezentrum, sondern im Durchstoßpunkt einer zweizähligen Schraubenachse liegt. Für die Interpretation der (010)-Projektion brauchen sich hierdurch unter Umständen keinerlei Nachteile zu ergeben. Eine Korrektur der Lage des Nullpunktes kann zu einem späteren Zeitpunkt leicht vorgenommen werden. Er muß in einem Symmetriezentrum liegen, sobald berechnete und beobachtete Strukturamplituden mit $k \neq 0$ miteinander verglichen werden sollen. Zu beachten ist, daß einer Fläche $h0l$ mit $h = 2n$ und $l = 4n$ kein Vorzeichen willkürlich beigelegt werden darf.

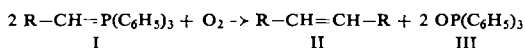
Von den auf X-RAC berechneten Projektionen zeigte die beste die 4 Molekeln sehr gut aufgelöst.

Über den Gang der Strukturklärung, die Ergebnisse der Strukturverfeinerung und die Diskussion der Bindungsverhältnisse ist an anderer Stelle berichtet worden [6].

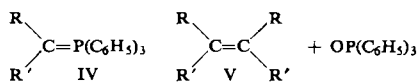
Autoxydation der Phosphinalkylene und ihre präparativen Möglichkeiten [7]

H. J. Bestmann und O. Kratzer, München

Bei der Autoxydation von Phosphinalkylenen der Struktur I erhält man Olefine (II) und Triphenylphosphinoxid (III).

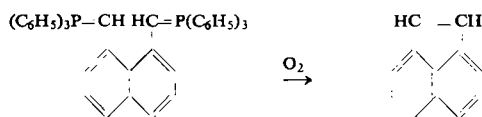


Ylide der Struktur IV gehen bei der Autoxydation in Ketone und Triphenylphosphinoxid über:



Unterbricht man die Autoxydation von IV bei Aufnahme von $\frac{1}{2}$ O₂, so setzt sich das gebildete Keton mit noch nicht oxidiertem Ylid IV durch *Wittig*-Reaktion zum Olefin V um.

Die Autoxydation von Bis-triphenylphosphinalkylen kann unter Ringschluß verlaufen, z. B.:



Methoden zur Analyse von Chrom in Nanogramm-Mengen

K. Beyermann, Mainz

Unter Verwendung von ^{51}Cr konnte gezeigt werden, daß Nanogramm-Mengen von Cr(III) mit Acetylaceton unter Butylamin-Zusatz extrahiert werden können. Weiter kann Cr(VI) aus 2 n HCl mit Methylisobutylketon ausgeschüttelt

[6] H. J. Berthold, Z. Kristallogr. 116, 290 (1961); Angew. Chem. 73, 759 (1961); Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

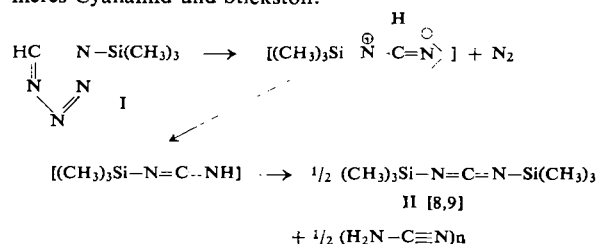
[7] Vgl. Angew. Chem. 73, 757 (1961).

titative Anreicherung des Cr aus 10^{-9} m Lösungen. Nanogramme von Cr(VI) können an Anionenaustauschern adsorbiert und von Kationen getrennt werden. Kleine Cr-Mengen lassen sich als CrO_2Cl_2 bei Abwesenheit von Fremdionen verlustfrei abdestillieren. -- Nanogramm-Mengen von Cr können durch Kolorimetrie in Kapillarküvetten bestimmt werden. Die Messung des Stroms, der zwischen zwei Auelektroden fließt, die in eine Cr(VI)-haltige Lösung eintauchen und zwischen denen eine Spannung von 60 mV anliegt, gestattet eine Cr-Bestimmung noch in 10^{-7} m-Lösung. Wenn bei der Abtrennung von Cr-Spuren die Verluste durch Zusatz von ^{51}Cr kontrolliert werden, gelingt die Trennung und Bestimmung von 70 ng Cr mit einer Standardabweichung von 9 % (10 Messungen). Die Nachweisgrenze beträgt bei Verwendung von 5 g Probenmaterial $1 \cdot 10^{-7} \%$.

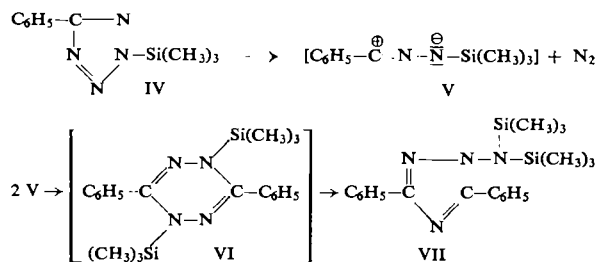
Thermolyse silylierter Tetrazole

L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Köln

Aus Tetrazol und Trimethylchorsilan bei Zimmertemperatur hergestelltes N-Trimethyl-silyltetrazol (I) zerfällt bei $>100^{\circ}\text{C}$ in N,N'-Bistrimethylsilyl-carbodiimid (II), polymeres Cyanamid und Stickstoff.



Im Gegensatz zu Tetrazol läßt sich 5-Phenyltetrazol in siedendem Hexamethyldisilazan (III) silylieren, wobei 2-Trimethylsilyl-5-phenyl-tetrazol (IV) (88 % Ausb.) entsteht. Thermolytischer Zerfall von IV tritt erst bei 190°C ein. Reaktionsprodukt ist neben Stickstoff VII, welches sich hydrolytisch in 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol überführen läßt. Für den Zerfall von IV nehmen wir folgende Zwischenstufen an [10]:



Beim thermolytischen Zerfall von 1-Trimethylsilyl-5-N-trimethylsilylamino-tetrazol entsteht kein Stickstoff, vielmehr neben II und polymerem Cyanamid das Trimethylsilylazid [11].

Trennungen von Erdalkalielelementen mit einem neuen selektiven Austauscher auf Pyridin-2,6-dicarbonsäure-Basis

E. Blasius und B. Brozio, Berlin-Charlottenburg

Es wurden chelat-bildende Gruppen in Form von Pyridin-2,6-dicarbonsäuren in das Gerüst von Formaldehyd-Kondensationsharzen eingebaut. Zur Bestimmung der Komplexbil-

[8] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962).

[9] L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, *Tetrahedron Letters* Nr. 5, 195 (1962).

[10] Vgl. R. Huisgen, J. Sauer u. M. Seidel, Chem. Ber. 94, 2503 (1961).

[11] Vgl. Angew. Chem. 74, 293 (1962).

dungsfähigkeiten der monomeren Pyridin-2,6-dicarbonsäuren dienten Titrationskurven.

Im analytisch interessanten Bereich der Erdalkali-Ionen zeigt vor allem die Chelidamsäure (4-Hydroxypyridin-2,6-dicarbonsäure) bei höheren *pH*-Werten stark unterschiedliche Komplexstabilitäten. Diese Tatsache ist auf das Auftreten der Chelidamsäure in den Komplexen als 2,6-Dicarboxypyridon-4 zurückzuführen. Ein durch Kondensation von Chelidamsäure, Resorcin und Formaldehyd hergestellter Chelat-Austauscher gestattet die quantitative Trennung analytischer Mengen der Systeme $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ sowie die Abtrennung von ^{90}Sr in Spuren von größeren Calcium-Mengen. Auch eine Trennung $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ ist besonders leicht und schnell möglich.

Das Harz ist chemisch und mechanisch beständig und besitzt eine relativ hohe Kapazität (2,5 mval/g).

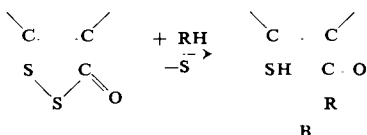
Über halogenierte 1,2-Dithia-cyclopentenone-(3)

F. Boberg und A. Marei, Hannover

Die Chlorierung des 5-Phenyl-1,2-dithia-cyclopentenons-(3) verläuft über Addukte, die unter Cl_2 -Abspaltung das Ausgangsmaterial zurückbilden, unter HCl -Abspaltung 4-Chlor-5-phenyl-1,2-dithiacyclopentenon-(3) (I) liefern (Substitution) oder zu Dischwefeldichlorid und chlorierten Zimtsäurechloriden zerfallen können (Chlorolyse). Durch Einführung von Chlor wird das 1,2-Dithia-cyclopentenon-(3)-Ringsystem chlorolysebeständiger. Brom reagiert wie Chlor, die Substitutionsreaktion ist aber gegenüber der Bromolyse stark bevorzugt.

In 5-Stellung chlorierte 1,2-Dithia-cyclopentenone-(3) [12] und 4,5-Dichlor-1,2-dithia-cyclopentenon-(3) [13] sind bekannt. Bei chlorierten 1,2-Dithia-cyclopentenonen-(3) bestimmt die Stellung des Halogens seine Reaktionsfähigkeit. 5-Amino-1,2-dithia-cyclopentenone-(3) sind aus den Chlor-Verbindungen mit Aminen zugänglich.

Die Umsetzung von I mit alkoholischem Alkali und von 5-Chlor-4-phenyl-1,2-dithia-cyclopentenon-(3) (II) mit Aminen gestatten einen Einblick in den Mechanismus der alkalischen Spaltung des Ringsystems. Mit RH entsteht dabei unter Abspaltung von S primär das Bruchstück B.



Zwei Bruchstücke B aus I und Alkoholen ($\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O}$) setzen sich weiter zu 2,5-Diphenyl-1,4-dithia-cyclohexadien-dicarbonsäureestern-(3,6) um [13].

Bei der besonders gut in Dimethylformamid ablaufenden Reaktion von II mit Piperidin ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$) stabilisiert sich das Bruchstück B zum Phenyl-monothio-malonsäure-dipiperidid. Auch substituierte Monothio-malonsäure-diamide mit verschiedenen Aminresten sind so zugänglich.

Neue anorganische Azide [14]

H. Bock, W. Wiegräbe und K. L. Kompa, München

Poly-p-lithiumstyrol als makromolekulare metallorganische Verbindung [15]

Dietrich Braun, Darmstadt

[12] K. Brack, Belg. Pat. 586027 vom 24. Febr. 1959; Hercules Powder Comp.

[13] Vgl. F. Boberg, Angew. Chem. 72, 629 (1960); 73, 579 (1961).

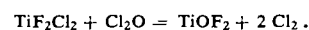
[14] Vgl. Angew. Chem. 74, 327 (1962).

[15] Vgl. Angew. Chem. 73, 204ff. (1961).

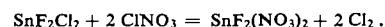
Eine neue Möglichkeit zur Darstellung von Oxydfluoriden

K. Dehnicke, Stuttgart

Außer aus Oxydbromiden und Oxydchloriden [16] kann man nun durch Behandeln von Fluoridchloriden mit überschüssigem Cl_2O glatt zu Oxydfluoriden gelangen:



Die Fluoridchloride TiF_2Cl_2 und SnF_2Cl_2 können durch Reaktion von ClF_3 mit TiCl_4 bzw. SnCl_4 erhalten werden. Da SnF_2Cl_2 mit Cl_2O nur sehr langsam reagiert, empfiehlt es sich, das stärker polare Chlornitrat [17] zu benutzen, das zu dem stabilen Zwischenprodukt Zinn(IV)fluoridnitrat führt:



Dessen thermische Zersetzung liefert bei 250°C reines, kubisch kristallisierendes SnOF_2 . Während TiF_2Cl_2 (gelb) und SnF_2Cl_2 (weiß) leicht flüchtige, sehr hygroskopische, in polaren Lösungsmitteln lösliche und thermisch empfindliche Festkörper sind, zeigen die Oxydfluoride TiOF_2 und SnOF_2 neben größerer thermischer Beständigkeit keine Neigung zur Ausbildung von Additionsverbindungen, worauf ihre Schwerlöslichkeit beruht.

Zersetzung von Cadmiumcarbonat in Gegenwart von Alkalihalogeniden

A. Doiwa und R. Fischbach, Frankfurt/M.

Alkalihalogenide beschleunigen die Zersetzung von Cadmiumcarbonat, wobei die Gleichgewichtsdrucke durch die Zusätze nicht verändert werden. Die bei der Zersetzung entstehenden CdO -Teilchen sind um so größer je schneller die Zersetzung stattfindet.

	Halbwertszeit d. Zersetz. min	CdO Kristallitgröße Å
CdCO_3	80	340
$\text{CdCO}_3 + \text{NaF}$	65	340
$\text{CdCO}_3 + \text{NaCl}$	37	430
$\text{CdCO}_3 + \text{NaBr}$	30	760
$\text{CdCO}_3 + \text{NaJ}$	8	> 2000

Zur Deutung der Ergebnisse wird ein durch Einwandern von Alkali-Ionen auf Cd^{2+} Gitterplätze ausgelöster Anionenleerstellenmechanismus diskutiert, der die Diffusion begünstigt und eine Sammelkristallisation des CdO erleichtert.

N_2O -Zerfall an der Mischkristallreihe Co_3O_4 - CoAl_2O_4

A. Doiwa und W. Sauerwein, Frankfurt/M.

An sechs Präparaten der Mischkristallreihe Co_3O_4 - CoAl_2O_4 wurde der N_2O -Zerfall kinetisch untersucht. Der durch den Kompensationseffekt definierte Zusammenhang zwischen scheinbarer Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor wurde bestätigt. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Katalysatoren wurden im Vakuum und in Luft gemessen. Es zeigte sich, daß es sich bei allen Proben um p-Leiter handelt, daß aber fast kein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der scheinbaren Aktivierungsenergie des N_2O -Zerfalls besteht. Leitfähigkeiten wurden zwischen 450 – 800°C gemessen und aus dem Temperaturkoeffizienten die scheinbaren Elektronenaktivierungsenergien im Vakuum und in Luft bzw. O_2 bzw. N_2O bestimmt. Im Gang der scheinbaren Aktivierungsenergien (E) für den N_2O -Zerfall einerseits und für die elektrische Leitfähigkeit im Vakuum (E_v) andererseits wurde ein gewisser symbater Verlauf festgestellt.

[16] Vgl. K. Dehnicke, Angew. Chem. 73, 535 (1961); 73, 763 (1961).

[17] Vgl. M. Schmeisser, Angew. Chem. 73, 388 (1961).

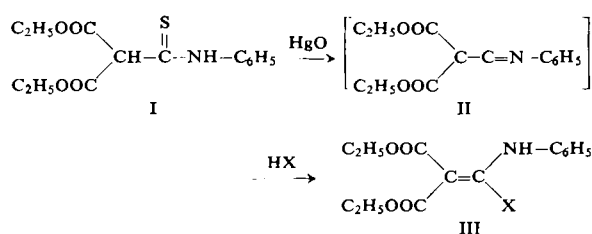
Zur Deutung des Zusammenhanges zwischen E und Ev wird angenommen, daß die für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Chemisorption des N₂O benötigten Elektronen aus besetzten Akzeptortermen stammen.

Über die Darstellung reaktionsfähiger Ketenimine

F. Effenberger, Stuttgart

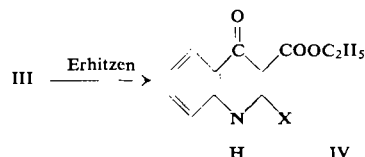
Analog der Darstellung von Carbodiimiden aus substituierten Thioharnstoffen mit Schwermetalloxyden wurde die Synthese reaktionsfähiger Ketenimine durch H₂S-Abspaltung aus geeignet substituierten Thioamiden mit Quecksilberoxyd versucht.

Als Beispiel diene Malonesterthioanilid (I), das in glatter Reaktion aus Natriummalonester und Phenylsenföhl entsteht. Der zu erwartende Keten-phenylimin-dicarbonsäureäthylester [18] (II) konnte nicht isoliert werden. Es entstand immer das Malonesteranilid. Führt man die Entschwefelung in Gegenwart additionsfähiger Partner HX aus, so entstehen Additionsprodukte dieser Verbindungen an das primär entstandene Ketenimin II:



X = OCH₃, OC₂H₅, OCH₂C₆H₅, NHCH₃, N(CH₃)₂

Die Verbindungen III eignen sich besonders zur Synthese von Heterocyclen. Durch einfaches Erhitzen konnten daraus in guten Ausbeuten die γ -Chinolone IV erhalten werden:

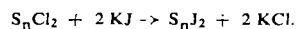


X = OCH₃, OC₂H₅, OCH₂C₆H₅, NHCH₃, N(CH₃)₂.

Zur Kenntnis der Jodsulfane

F. Fehér und H. Münzner, Köln

Zur Darstellung der Jodsulfane S₂J₂, S₃J₂, S₄J₂, S₅J₂, S₆J₂ haben Votr. eine Lösung des entspr. Chlorsulfans in Cyclohexan (10⁻³ bis 10⁻⁴ Mol/l) durch eine ca. 1 cm hohe Schicht von gepulvertem Kaliumjodid gepreßt; Reaktionsgleichung:



Derart wird verhindert, daß das gebildete Jodsulfan zu lange mit dem Kaliumjodid in Berührung bleibt, das den Zerfall der unbeständigen Jodsulfane beschleunigt.

Die Jodsulfane besitzen charakteristische Absorptionsspektren (mit drei bzw. zwei Maxima), die sich von denen der Ausgangs- und Zerfallsprodukte unterscheiden und durch letztere kaum gestört werden. Das jeweils langwelligste Maximum hat folgende Lage: S₂J₂ 350 m μ , S₃J₂ 300 m μ , S₄J₂ 297 m μ , S₅J₂ 292 m μ , S₆J₂ 290 m μ . Der Vergleich der Lage der Hauptabsorptionsmaxima in den Verbindungen S₂Cl₂ (265 m μ), S₂Br₂ (296 m μ), S₂J₂ (350 m μ) läßt erkennen, daß hier eine regelmäßige Rotverschiebung vom Chlor- über Brom- zum Jodsulfan vorliegt.

Aus der zeitlichen Veränderung der Extinktion (bei 400 m μ) ergeben sich die Zerfallskonstanten. Die Halbwertszeit be-

[18] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).

trägt für S₂J₂ 9,5 h (Zerfall 1. Ordnung), für die höheren Jodsulfane 1 bis 2,5 h bei Ausgangskonzentrationen um 10⁻⁴ Mol/l (Zerfall 2. Ordnung).

Von den Zerfallsprodukten Schwefel und Jod wurde nach dem quantitativen Zerfall das Jod photometrisch bestimmt und damit der vollständige Verlauf der Bildungsreaktion nachgewiesen.

Zur Thermochemie der Silane

F. Fehér und G. Jansen, Köln

Untersucht wurde die Reaktion von Di-, Tri- und Tetrasilan mit reinem Sauerstoff. Eine vollständige Verbrennung zu SiO₂ und Wasser läßt sich nur erreichen, wenn ein großer Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen der flüssigen Silane entwickelt. Die reinen Homologen werden durch fraktionierte Kondensation des nach Stock dargestellten Rohsilans in einer Hochvakuumapparatur gewonnen und entweder gasförmig oder flüssig mit Hilfe von Injektionskanülen und Gummi-Durchstichkappen in Abschmelzampullen gefüllt. In einer Spezial-Verbrennungsbombe aus V₂A-Stahl werden die Ampullen unter einem Sauerstoff-Druck von 30 atm elektromechanisch zertrümmert und die freiwerdende Verbrennungswärme wird kalorimetrisch bestimmt. Die Bildungsenthalpien der Silane ergaben sich zu:

$$\Delta H_B \text{ Si}_2\text{H}_6 (18^\circ\text{C}, 1 \text{ atm, g.}) = -36,2 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_B \text{ Si}_3\text{H}_8 (18^\circ\text{C}, 1 \text{ atm, fl.}) = -54,4 \pm 0,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_B \text{ Si}_4\text{H}_{10} (18^\circ\text{C}, 1 \text{ atm, fl.}) = -70,8 \text{ kcal/Mol}$$

Über Chalkogenverbindungen von Übergangsmetallen

F. Fehér, G. Jansen und K. Seyfried, Köln

Bei Untersuchungen über die Polychalkogenverbindungen des Kupfers, Silbers und Goldes wurden Me^ICuSe₄ (Me^I = NH₄, K), NH₂(CH₃)₂AgS₄ und NH₂(CH₃)₂AgSe₄ als kristalline Substanzen erhalten. Vom Gold erhielten Votr. ein Produkt der Zusammensetzung NH₄AuSe₅, wahrscheinlich eine definierte Verbindung. Die Verbindungen werden aus konz. Polychalkogenid-Lösungen nach Zugabe der entspr. Metallsalzlösungen im Laufe einiger Stunden bis einiger Tage ausgeschieden. Außer den Tetrathio- und Tetraseleno-Verbindungen des Kupfers und Silbers wurden unter Verwendung gemischter Polychalkogenidlösungen Mischverbindungen vom Typ Me^ICuS_xSe_y und NH₂(CH₃)₂AgS_xSe_y mit x + y = 4 dargestellt.

Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben, daß die Tetrachalkogenocuprate und -argentate in mehreren kristallinen Modifikationen auftreten können.

Die IR-Spektren der Tetrathiocuprate im festen Zustand zeigen zwei Banden bei 457 cm⁻¹ bzw. 442 cm⁻¹. Im Falle des Tetrathioargentats liegen die Banden bei 466 cm⁻¹ bzw. 443 cm⁻¹. Die Spektren sprechen für relativ wenig beeinflusste S₄-Ketten im Kristallgitter.

Aus den für die Umsetzungen verwendeten konz. Ammoniumpolyselenid- bzw. -polytellurid-Lösungen schieden sich bei 0°C kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung (NH₄)₂Se₅ bzw. (NH₄)₂Te₃ ab. Beide Verbindungen sind sehr unbeständig. Das Ammoniumtritellurid wird bei Luftzutritt unter Aufglühen oxydiert.

Der Substituenteneinfluß auf die Doppelbindungs-isomerisierung bei der Hydroformylierung substituierter n-Olefine

B. Fell und A. Jankowski, Aachen

Bei vielen metallocarbonyl-katalysierten Reaktionen von Olefinkohlenwasserstoffen, z. B. der Hydroformylierung, kommt es unter dem Einfluß des Katalysators zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Doppelbindungs-isomerisierung des

Olefins. Diese führt häufig zu Gleichgewichtsgemischen der Bindungsisomeren. Wie an der Undecen-1-säure-11 und dem Undecen-1-säuremethylester-11 gezeigt werden konnte, wird die metallocarbonyl-katalysierte Doppelbindungsverschiebung durch diese Substituenten deutlich gehemmt. Es wurden die Verhältnisse bei der Isomerisierung der genannten substituierten Olefine mit Kobalttetracarbonylwasserstoff und Eisenpentacarbonyl sowie die Zusammensetzung des unumgesetzten Olefins bei partieller Hydroformylierung untersucht. Bei der Behandlung von Undecen-1-säuremethylester-11 sowie Undecen-9- und Undecen-8-säuremethylester-11 mit Eisenpentacarbonyl bei 175 °C wurde dasselbe Doppelbindungsisomerengemisch erhalten. Überraschenderweise liegen in diesem Isomerengemisch der Undecen-8-säuremethylester-11 und vor allem auch der Undecen-9-säuremethylester-11, der als α - β -ungesättigte Verbindung thermodynamisch begünstigt sein sollte, nur in sehr geringer Menge vor. Möglicherweise handelt es sich hier um einen der Isomerisierung von iso-Alkylboranen zu den thermodynamisch weniger begünstigten n-Alkylboranen (wie er von H. C. Brown und Mitarbeitern beobachtet wurde) analogen Fall einer „kontrathermodynamischen“ Doppelbindungsisomerisierung.

Zusammenwirken von Transportprozessen und chemischer Reaktion bei der katalytischen Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff an Palladium

F. Fetting, Hannover

Mit Hilfe der Strömungsmethode wurde die Reaktionsgeschwindigkeit und Ordnung der katalytischen Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff an Palladium-Mohr zwischen 20 und 330 °C bei Atmosphärendruck untersucht. Das Palladium-Mohr befand sich als „ebene Platte“ von 50 oder 10 cm Länge in einem Strömungsreaktor von 25 mm Dmr. Die erhaltenen integralen Umsätze wurden nach der von Damköhler für schnelle Reaktionen vorgeschlagenen Methode ausgewertet, die das Zusammenspiel von Strömung, Diffusion und chemischer Reaktion berücksichtigt. Dazu wurden die bisher für Reaktionen 1. Ordnung vorhandenen Rechnungen mit einem Analogrechner auf acht zwischen 0 und 2 liegende Reaktionsordnungen für Strömung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil erweitert.

Der Katalysator erwies sich als so wirksam, daß die Diffusionshemmung schon bei 20 °C einsetzt und ab 200 °C den Umsatz allein bestimmt. Mit den durchgeführten Rechnungen war es möglich, die von $n=1$ abweichende und etwa bei $n=0,75$ liegende Reaktionsordnung sowie dazugehörige Aktivierungsenergien in einem Temperaturbereich zu bestimmen, in dem die Diffusion schon wesentlich mit geschwindigkeitsbestimmend wird.

Über die verschiedene antinekroge Wirkung von α -Tocopherol und γ -Tocopherol

H. Fink, Ilse Schlie, Elisabeth Herold, B. Knobel und M. Stein, Köln

Die Feststellung der Vorr., daß junge Ratten an alimentärer Lebernekrose sterben, wenn sie mit sonst für das Wachstum suffizienten Diäten aufgezogen werden, die bis zu 20 % Protein in Form von Erbseneiweiß enthalten (Nekroseschwelle 20), war überraschend: Erbsen bringen in eine solche Diät soviel des als stark Lebernekrose verhütend bekannten Vitamins E (allerdings als Gesamt-Tocopherol), daß es eigentlich garnicht zu Todesfällen an nekrotischen Leberveränderungen kommen dürfte.

Es ergab sich, daß reife Viktoria-Erbsen bei der chromatographischen Aufgliederung des Gesamt-Tocopherols weit überwiegend γ -Tocopherol und nur wenig α -Tocopherol enthalten. Auch zeigt das gefundene γ -Tocopherol im Vergleich zum α -Tocopherol eine verschwindend kleine nekroseverhütende Wirkung.

Für die Beurteilung von Lebensmitteln in bezug auf ihre ernährungsphysiologische Vitamin-E-Wirksamkeit ergibt sich

aus dem Beispiel erneut, daß das Bemühen, nur den Gehalt an Gesamt-Tocopherol zu bestimmen, nicht ausreichend sein dürfte.

Alkalische Hydrolyse cyclischer Imide

W. Flitsch, Münster/Westf.

Die IR-Spektren des 3,4-Diketo-indolizidins und des 4,5-Diketochinolizidins sowie einer Reihe anderer mono- und bi-cyclischer Imide ergeben eine Abhängigkeit der Lage der CO-Banden von der Ringgröße. Aus den UV-Spektren folgt bei nicht spannungsfrei planaren Imiden eine Störung der Imid-Mesomerie.

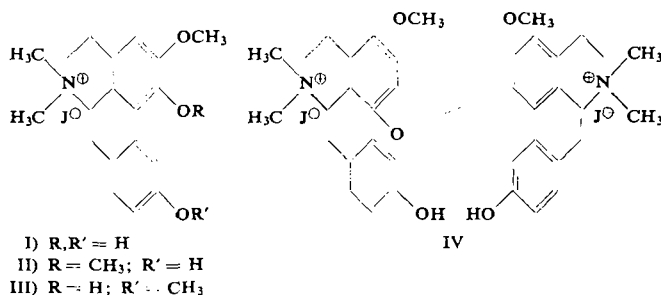
Ringgröße und Planarität der an der Imid-Mesomerie beteiligten Atome beeinflussen die alkalische Hydrolyse der Imide: Beim 3,4-Diketo-indolizidin findet ausschließlich Hydrolyse am Sechsring statt.

Da die Hydrolysenkonstanten den Einfluß der angegebenen Faktoren auf die Reaktion nicht erkennen lassen, wurden die Aktivierungswerte der Hydrolysen bestimmt. Bei der Hydrolyse des 3,4-Diketo-pyrrolizidins ist eine Reaktion nach dem Substitutionsmechanismus nicht ausgeschlossen.

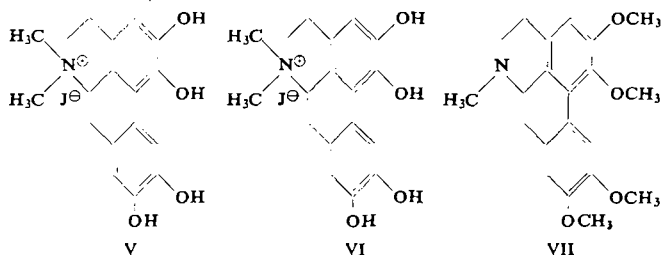
Oxydation von Benzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloiden

B. Franck, G. Blaschke und G. Schlingloff, Göttingen

Alkaloide vom Typ des Tubocurarin, Berbamins, Cularins, Morphins und Apomorphins (Aporphine) könnten in der Pflanzenzelle durch oxydative Kondensation eines oder zweier Benzyl-tetrahydroisochinoline entstehen [19, 20]. In enger Anlehnung an diese Biosynthesemöglichkeit gelang es, quartäre Benzyl-tetrahydroisochinoline oxydativ zu kristallisierten Bisbenzyl-tetrahydroisochinolin- und Aporphin-Alkaloiden zu kondensieren. So gab DL-Magnocurarinjodid (I), mit $K_3[Fe(CN)_6]$ oxydiert, ein dimeres Kondensationsprodukt (IV). Nach dem Ergebnis von Methylierung, KMR-Spektren und vergleichenden Oxydationen der quartären Basen II und III sind darin die Isochinolin-Reste ebenso wie im Berbamin und 17 ähnlichen Alkaloiden durch eine Ätherbrücke verknüpft.



Oxydation von Laudanosolin-methojodid (V) mit $FeCl_3$ bei 20 °C in wässriger Lösung lieferte mit 62 % Ausbeute das Aporphin VI, welches mit den aus natürlichem und synthetischem Glaucin (VII) dargestellten quartären O-Desmethybasen identisch war.



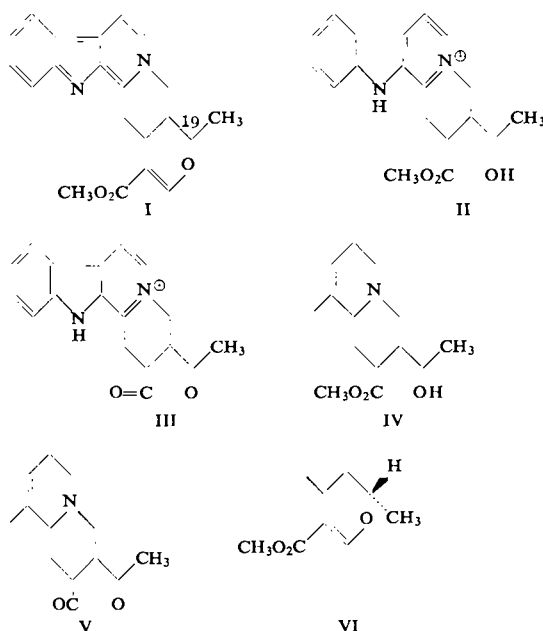
[19] R. Robinson: The Structural Relations of Natural Products, Oxford 1955.

[20] A. R. Battersby, Alkaloid Biosynthesis, Quart. Rev. 15, 259 (1961).

Über die Konfiguration am C-19 des Serpentins; zur Kenntnis der Lacton-Regel

Helmut Fritz, Frankfurt/M.

Um über die noch unbekannte Konfiguration am C-19 des Serpentins (I) Aufschluß zu erhalten, wurde dieses zu den Derivaten II und III abgebaut. Die als Verschiebungssatz angewandte Lacton-Regel ergibt für diese Derivate einen hohen positiven $\Delta[M]$ -Wert, woraus man für das C-19 auf eine *R*-Konfiguration zu schließen hätte. Überführt man jedoch II und III in IV und V mit tetrahydriertem Pyridin-Kern, so liefert der Drehungsvergleich jetzt einen negativen $\Delta[M]$ -Wert, der für das Asymmetriezentrum C-19 eine *S*-Konfiguration ergibt. Der Drehungsvergleich an den beiden Derivaten II und III ist wegen des im UV stark absorbierenden β -Carbolinium-Chromophors nicht zulässig; daher ist das an den tetrahydrierten Derivaten gewonnene Ergebnis verbindlich, wonach am C-19 eine *S*-Konfiguration vorliegt (VI).



Die Beobachtung, daß sich trotz der *S*-Konfiguration am C-19 bei II und III, die noch den bis ins Längerwellige absorbierenden β -Carbolinium-Chromophor besitzen, ein positiver Wert für $\Delta[M]$ ergibt, stellt die erste klare Ausnahme von der als Verschiebungssatz [21] formulierten Lacton-Regel dar.

Untersuchungen über Trithiokohlensäure

G. Gattow und B. Krebs, Göttingen

Die Untersuchungen über H_2CS_3 wurden fortgeführt [22]. Die aus den Zersetzungsdrucken berechnete Bildungswärme $\Delta H_f = -6,0 \pm 0,6$ kcal/Mol konnte durch bombenkalorimetrische Messungen bestätigt werden. Weiter wurden bestimmt: Viskosität zwischen -25°C und $+25^\circ\text{C}$ ($\eta^{20} = 2,74$ cP), Dipolmoment ($\mu^{20} = 2,13$ DE), spezifische Wärme und Schmelzwärme aus Wärmeinhaltmessungen ($C_p^{20} = 35,8$ cal/ $^\circ\text{C}$ Mol, $L_f = 2,01$ kcal/Mol). – Der Zerfall von H_2CS_3 in wäßriger Lösung (Leitfähigkeitsmessungen, Spektren usw.) ist formal 1. Ordnung (Halbwertszeit bei 20°C : 13 sec.); als Zerfallsprodukte treten H_2S und CS_2 auf. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten folgt für die Aktivierungsenergie $\Delta H_A = 16,6 \pm 0,5$ kcal. Mit Hilfe von *pH*-Messungen wäßriger Trithiocarbonat-Lösungen wurde die 2. Dissoziationskonstante der H_2CS_3 zu $8 \cdot 10^{-9}$ ermittelt.

[21] Vgl. W. Klyne, Chem. and Ind. 1954, 1198.

[22] Vgl. G. Gattow u. B. Krebs, Angew. Chem. 74, 29 (1962); Angew. Chem. Intern. Edit. J, 47 (1962).

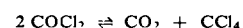
Durch Dampfdruckmessungen konnte das von Biltz [23] angegebene Zustandsdiagramm des Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ bestätigt werden. Im System $\text{H}_2\text{S}_{\text{flüss.}}-\text{CS}_{2\text{flüss.}}$ (-85° bis -60°C) zeigen die Dampfdrucke stark positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz; die integrale Mischungswärme ist entsprechend positiv: 0,30 kcal/50 Mol-proz. Mischung. Es konnte die von Biltz wahrscheinlich gemachte feste Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ durch Dampfdruckmessungen thermodynamisch charakterisiert werden (bei -120°C): Bildungswärme $\Delta H_f = -10,2 \pm 0,6$ kcal/Mol; die Normalentropie S^0 beträgt $+55,2 \pm 2,0$ Cl/Mol.

Aus H_2CS_3 lassen sich z. B. die neuen Verbindungen $[\text{SP}(\text{C}_{0,5}\text{S}_{1,5})_3]_x$, $(\text{CS}_3)_x$ und $(\text{CS}_2)_x$ als Polymere herstellen.

Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen

O. Glemser und K. Kleine-Weischede, Göttingen

Obwohl nach thermodynamischen Berechnungen das Gleichgewicht



bei 400°C zu 97 % auf der Seite des Tetrachlorkohlenstoffs liegt, ist es erst in den letzten Jahren gelungen, diesen Zerfall des Phosgens zu verwirklichen. Zwei Verfahren sind bekannt geworden, die aber beide den Nachteil haben, daß Druck angewendet werden muß: Haszeldine und Iserson (1957) arbeiteten bei $365-375^\circ\text{C}$ mit PCl_5 und Aktivkohle als Katalysator und erhielten einen Umsatz von 70 % CCl_4 . Kung (1959) wählte als Katalysator AlCl_3 oder FeCl_3 und kam bis zu 86 % an CCl_4 .

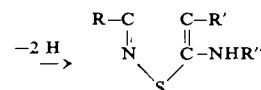
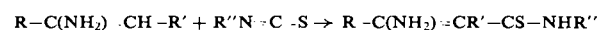
Bereits 1954 war in Göttingen die CCl_4 -Synthese bei Normaldruck erfolgreich. Die Versuche zeigten, daß die Übergangsmetalle der V. bis VIII. Gruppe des Periodensystems, insbes. Molybdän und Wolfram auf Aktivkohle katalytisch besonders wirksam sind. Vorteilhaft ist es dabei, im Temperaturbereich von $300-450^\circ\text{C}$ zu arbeiten. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,91 für COCl_2/h war der Umsatz an CCl_4 60 %; bei 10 l/h waren unter günstigen Umständen noch 24 % Umsatz zu erzielen. Nach dem IR-Spektrum ist der so hergestellte Tetrachlorkohlenstoff reiner als das im Handel befindliche technische Produkt.

Hexachloräthan konnte in nennenswerten Mengen nicht nachgewiesen werden. An Stelle von Phosgen kann auch als Ausgangsmaterial ein Gemisch von CO und Cl_2 verwendet werden.

Synthese von Isothiazolen

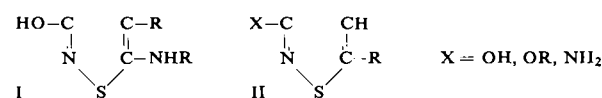
J. Goerdeler, Bonn

Nach dem allgemeinen Prinzip



wurden 5-Amino-isothiazole mit wechselnden Substituenten dargestellt. Insbes. die Verwendung des Carbophenoxy-senfs erwies sich als fruchtbar zur Herstellung prim. Amine und von Pyrimido-isothiazolen des Uracil-Typs.

Reaktionsfähige Verbindungen der Struktur $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-$ ließen sich als Natriumsalze ebenfalls im bezeichneten Sinne umsetzen. Nach Dehydrierung erhielt Vorr. Isothiazole der Art I. Schwefelung von β -Acyl-carbonamiden und -Imino-



estern zu entsprechenden β -Thioacyl-Verbindungen lieferten nach Dehydrierung Isothiazole mit funktioneller Gruppe in 3-Stellung (II).

[23] W. Biltz u. M. Bräutigam, Z. anorg. allg. Chem. 162, 49 (1927)

Reaktionen substituierter Enamine und Enole mit Acylierungsmitteln

R. Gompper, Stuttgart

α,β -Ungesättigte β -Aminoketone setzen sich mit Diketen zu γ -Pyridonen, mit Äthoxymethylen-urethan zu Pyrimidonen- (4) um. Mit Phenylisocyanat erfolgt z.T. Ringschluß zu Pyrimidinen.

Orthoameisensäureester greift die meisten Enamin-Systeme (z. B. β -Amino-crotonsäureester, arom. Amine, Imidazol) an der Aminogruppe an. Die Formylierung nach *Vilsmeier-Haack* führt dagegen zu Derivaten von Aminoaldehyden. Bei den Enolen ist der Struktureinfluß stärker ausgeprägt: Phenole mit relativ starkem aromatischem Charakter (z. B. Phenol, β -Naphthol, Brenzkatechin, Hydrochinon) verdrängen eine Äthoxylgruppe des Orthoesters durch eine Aryloxygruppe. Andere (z. B. Anthron, Dimedon) werden am Kohlenstoff substituiert.

Phenylisocyanat reagiert mit Enolen in Abhängigkeit von der Umsetzungstemperatur entweder an der OH- oder an der CH-Gruppe, kann aber auch Ringschluß zu Oxazinen bewirken.

Über ungewöhnliche Fettsäuren des Menschen

G. Grimmer, Hamburg

Bei der gaschromatographischen Untersuchung von Blut und Depotfett fallen neben den gesättigten und ungesättigten geradzahigen Fettsäuren eine Anzahl NebenkompONENTEN auf. Es handelt sich um die cis- Δ^9 -Tridecen-, Pentadecen-, Heptadecen- und Nonadecensäuren sowie um eine weitere Reihe endständig und vorendständig methyl-verzweigter Fettsäuren, wie z. B. 15-Methyl- und 14-Methyl-hexadecensäure. Alle genannten Fettsäuren wurden synthetisiert.

Die ungeradzahigen ungesättigten Fettsäuren, bes. die cis-Heptadec-9-ensäure und cis-Pentadec-9-ensäure, zeigen in einigen Entzündungsmodellen eine antiphlogistische Wirkung. Sie ist auf die cis-Formen beschränkt, bei denen sich die Lage der Doppelbindung in der 9-Stellung oder unmittelbaren Nachbarschaft befindet. Ein eindeutiger Effekt ließ sich bei klinischer Prüfung der Substanzen nachweisen. (Z. B. primär-chronische Polyarthrit, Hautdefekte usw.).

Zur Stereochemie der Makrolidzucker

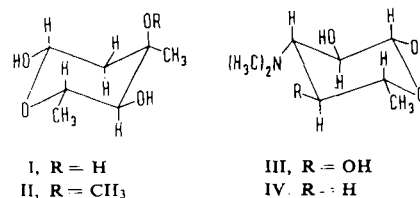
H. Grisebach und W. Hofheinz, Freiburg i. Br.

Bei Arbeiten zur Biosynthese der Makrolide [24] untersuchten Vortr. die bisher unbekannte Konfiguration der Makrolidzucker Mycarose (I), Cladinose (II), Mycaminose (III) und Desosamin (IV). Aus dem magnetischen Kernresonanzspektrum der Diacetylmicarose folgt die *erythro*-Konfiguration an C-4 und C-5. Der Vergleich mit dem KMR-Spektrum der synthetischen 3-epi-Mycarose [25] ergibt eine *ribo*-Konfiguration für I. Das KMR-Spektrum des stärker linksdrehenden Methylmycarosids zeigt dessen α -Konfiguration und damit die *1*-Konfiguration für Mycarose. Ferner ergeben die KMR-Spektren gleiche Konformation für Mycarose und Cladinose. Mit Bortrichlorid läßt sich II in I überführen. In Übereinstimmung mit der *ribo*-Konfiguration stehen die Bildung eines cyclischen Carbonats aus I-Methylmycarose und Phosgen, die Kinetik der Perjodsäureoxydation und die Boratkomplexbildung, welche durch Papierelektrophorese in Boratpuffer festgestellt wurde. Mycarose ist demnach eine 2,6-Didesoxy-3-C-methyl-*1*-*ribo*-hexose und Cladinose ihr 3-Methyläther

[24] H. Grisebach, H. Achenbach u. W. Hofheinz, Tetrahedron Letters 1961, 234 u. vorangehende Mitt.

[25] F. Korte, U. Claussen u. K. Göhring, Tetrahedron, im Druck; D. M. Lemal, P. D. Pacht u. R. B. Woodward, Tetrahedron, im Druck.

[26]. Mycaminose ist nach dem KMR-Spektrum seines stärker linksdrehenden Triacetats 3,6-Didesoxy-3-dimethylamino-*D*-gluco-hexose [27]. Für Desosamin ergibt sich in gleicher Weise eine *D*-xylo Konfiguration [28]. Nach den KMR Spektren besitzen die Zucker folgende Konformation:



Konstitution und Konfiguration des Samandaridins [29]

G. Habermehl, Darmstadt

Aus der Chemie der Fulvene [30]

K. Hafner, München

Eine Betrachtung des Bindungszustandes der Fulvene lehrt, daß der „aromatische Charakter“ des gekreuzt konjugierten Systems weitgehend von den Substituenten am exocyclischen C-Atom abhängig ist. In der Reihe der fulvenoiden Verbindungen verhalten sich das Cyclopentadienon und seine Derivate wie Olefine, die Cyclopentadien-ylide (z. B. das Triphenylphosphin-cyclopentadien-ylid) dagegen wie aromatische Systeme. Die 6,6-Dialkyl- und Diaryl-fulvene reagieren bevorzugt wie Olefine, sind jedoch auch der nucleophilen Substitution mit Alkalimetallverbindungen unter Bildung von substituierten Cyclopentadien-Metallverbindungen und unter milden Bedingungen der elektrophilen Substitution in 2-Stellung (wobei intermediär isolierbare Fulvenium-Salze entstehen) zugänglich. Ausgeprägte „aromatische“ Eigenschaften besitzt das 6-Dimethylamino-fulven – ein nicht benzoides Isomeres des N,N-Dimethylanilins. Es entsteht beim Umsatz von Cyclopentadien mit Dimethylformamid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid als Zwischenprodukt. Seine Formylierung liefert sowohl den 6-Dimethylamino-fulven-2-aldehyd als auch den 6-Dimethylamino-fulven-3,4-dialdehyd. Beide Verbindungen sowie ihre Hydrolyseprodukte – die entsprechenden 6-Hydroxy-fulven-aldehyde – lassen sich leicht in Derivate des Azulens und Thiepins sowie in Pseudoazulene und Dihydropyridazine überführen. Durch Kondensation des 6-Dimethylamino-fulvens mit N,N-Dialkylamino-acroleinen entstehen vinyloge Fulven-aldehyde, die ebenfalls leicht in bicyclische Systeme – wie z. B. das 5-Aza-azulen – überführt werden können.

N-Isonitrile und Formhydrazonoester

Ilse Hagedorn und U. Eholzer, Freiburg/BrsG.

Xanthocillinäther addiert Alkoholat-Anionen [31] an die α,β -ungesättigten Isonitrilgruppen und geht in den Mono- und Di-formimidoester über. Diese Reaktion ließ sich bis jetzt nicht auf gesättigte Isonitrile übertragen. Wurden aber – entsprechend der Isonitrilsynthese durch Wasserabspaltung aus Formamiden [31, 32, 33] – Formylhydrazone bei 0–10 °C mit

[26] W. Hofheinz, H. Grisebach u. (zum Teil) H. Friebohn, Tetrahedron, im Druck.

[27] W. Hofheinz u. H. Grisebach, Z. Naturforsch., im Druck.

[28] W. Hofheinz u. H. Grisebach, Tetrahedron Letters, im Druck.

[29] Vgl. Angew. Chem. 74, 154 (1962).

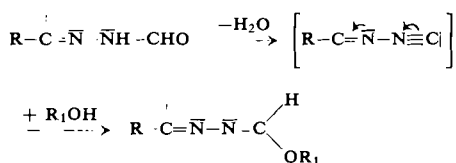
[30] Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

[31] I. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 (1957).

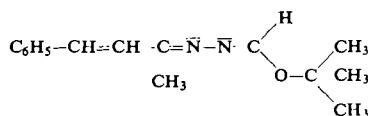
[32] W. R. Hertler u. E. J. Corey, J. org. Chemistry 23, 1221 (1958).

[33] I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960).

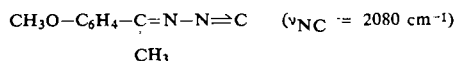
POCl_3 behandelt, so trat bei Gegenwart von Alkoholat momentan Umsetzung des Alkohols mit den intermediär entstehenden N-Isonitrilen, wahrscheinlicher direkt mit den O-phosphorylierten Formylhydrazonen zu Formhydrazonestern ein.



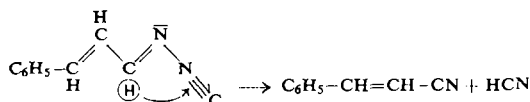
Mit Benzalaceton-formylhydrazon als Ausgangssubstanz ließ sich sogar der kristallisierte tert. Butylester darstellen.



In einigen Fällen gelang die Isolierung von N-Isonitrilen, ebenfalls Vertretern einer neuen Stoffklasse, in kristallisierter Form, z. B. von



Die Grenze der Beständigkeit von N-Isonitrilen dieses Typs scheint beim Zimtaldimin-N-isonitril erreicht zu sein: Es fragmentiert schon in der Reaktionslösung bei 0 °C in Zimtsäurenitril und HCN.



Untersuchungen an Cyclopropan-Derivaten

M. Hanack, H. Eggensperger, K. Görler, W. Kaiser und H. J. Schneider, Tübingen

Dicycloporylcarbinol reagiert mit PCl_5 , PCl_3 und HCl unter Öffnung eines Dreiringes zum 4-Chlor-1-cyclopropylbuten-1. Die gleichen Ergebnisse wurden in bezug auf die Ringöffnung auch an anderen Cyclopropylcarbinyl-Verbindungen erhalten. So reagiert Tricycloporylcarbinol mit PCl_5 zu 4-Chlor-1.1'-dicycloporylbuten-1. Tricycloporylcarbinol ist aus der Grignard-Verbindung des Cyclopropylbromids und Dicycloporylketon zugänglich. Mit Cyclopentadien reagiert Dicycloporylketon glatt zum Dicycloporylfulven.

Ausgehend vom 4-Chlor-cyclopropylbuten-1 wurde in 65 % Ausbeute 1-Cyclopropylbutadien dargestellt.

4-Chlor-1-cyclopropylbuten-1 reagiert mit 10-proz. K_2CO_3 -Lösung unter Rückbildung eines Dreiringes zu 35 % zum Dicycloporylcarbinol. Die unter Homoallyl-Resonanz verlaufende Dreiringbildung wurde an folgenden Verbindungen untersucht: 4-Brom-buten-1 (I); 1-Methyl- (II); 1.1'-Dimethyl- (III); 1-Cyclopropyl- (IV); 1-Cyclopropyl-1-methyl- (V) und 1.1'-Dicycloporyl-4-brombuten-1 (VI). Beim Erhitzen mit 10-proz. K_2CO_3 -Lösung bilden II, III und IV die entspr. Dreiringalkohole zurück, daneben wird Kohlenwasserstoff gefunden. I bildet nur Buten-1-ol-4, V und VI nur Kohlenwasserstoff. Die Umsetzung der Bromide II bis V mit feuchtem Silberoxyd führt dagegen überwiegend zum Dreiringalkohol; der entspr. Homoallylalkohol wird praktisch außer bei I nicht gebildet.

Dicycloporylcarbinylamin liefert mit HNO_2 nur Dicycloporylcarbinol.

Dargestellt wurde weiterhin das Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin. Mit HNO_2 wurde zu 70 % das Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2 erhalten.

Cyclopropylcarbinol reagiert mit HF überwiegend zum Cyclobutylfluorid. Dieses kann auch direkt aus Cyclobutanol mit HF erhalten werden. Aus Cyclopropan-carbonsäurechlorid wurde mit Diazomethan das Diazoketon dargestellt. Es liefert mit HF Fluor-methyl-cyclopropylketon.

Die Umsetzung von Bicycloheptadien mit HF , HCl und HBr führt stets überwiegend zum Nortricyclylhalogenid, das sich damit im Vergleich zum Dehydronorbornylhalogenid als stabiler erweist.

Halogenometallate von Stickstoffbasen und Möglichkeiten der Analytik in wasserfreier Essigsäure

H. D. Hardt, Saarbrücken

Halogenometallate, insbes. von Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cu^{2+} und Bi^{3+} , sind wasserfrei zugänglich, wenn die mit Acetylchlorid oder dergl. angesäuerte Eisessiglösung der Base mit der Metallacetat-Lösung versetzt wird.

$(\text{CuCl}_4)^{2-}$ -Ionen in Eisessig bilden mit K^+ oder NH_4^+ Trichlorocuprate(II), und ähnlich kann auf KCl ein Chloromanganat(III) adsorbiert werden.

Mit Acetylchlorid können UO_2^{2+} , Hg^{2+} , Th^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} und Bi^{3+} als lösliche Chloride bzw. Halogenometallate von Ti^+ , Ag^+ , Hg_2^{++} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ und Li^+ abgetrennt werden.

Innerhalb dieser Gruppen kann die Bildung von Tetrajodometallaten zum analytischen Nachweis herangezogen werden (z. B. $\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$, $\text{NH}_4(\text{BiI}_4)$, $(\text{AH})(\text{BiI}_4)$ A – Stickstoffbase). Weiterhin kommen, z.T. übereinstimmend, z.T. abweichend vom wäßrigen System, die Rhodanometallate von Cu^{2+} , Cu^{1+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} und UO_2^{2+} in Frage. Nickeldimethylglyoxim bildet sich auch in „neutraler“ Eisessiglösung. HgCl_2 kann an einer violettrotten Anlagerungsverb. mit Methylenblau, Mn^{3+} an grünen Komplexen mit Stickstoffbasen (z. B. Pyridin) erkannt werden. Eriochromazurol S scheint zur Tüpfelreaktion auf Cr^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} geeignet, insbes. zum Aluminium-Nachweis, da es in Eisessiglösung in Anwesenheit von Al^{3+} bzw. $(\text{AlCl}_4)^-$ beim Eindunsten am Glasstab über der Flamme schnell in Kornblumenblau umschlägt.

Neue Reaktionen zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns

H. Hartkamp, Dortmund

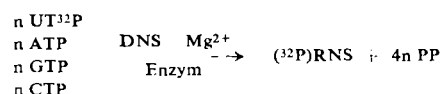
Bei der Reduktion schwach saurer Molybdatlösungen mit Zinn(II)-chlorid entstehen in Gegenwart von Picolinsäure, Lutidinsäure, 1.10-Phenanthrolin, Pyridin-2-aldoxim oder Pyrazin-2.3-dicarbonsäure intensiv farbige, unbeständige Verbindungen. Enthalten die Lösungen gleichzeitig Thioglykolsäure in genügendem Überschuß, so erhält man beständige, rötlich-braune Lösungen, deren Lichtabsorption bei $\sim 400 \text{ nm}$ und $\sim 500 \text{ nm}$ zur Bestimmung des Molybdäns im Konzentrationsbereich von 1–20 $\mu\text{g Mo/ml}$ ausgenutzt werden kann. Diese Lösungen enthalten Molybdän(V)-Komplexe, in denen außer den oben genannten Pyridin-Derivaten auch Thioglykolsäure als Ligand auftritt. Die Komplexe werden bei Zugabe von Ammoniak in charakteristisch gefärbte, noch nicht näher definierte Verbindungen umgewandelt. – Reduziert man stark salzsaure Molybdän(VI)-Lösungen in Gegenwart von Pyrazin-2.3-dicarbonsäure mit Titan(III)-chlorid oder Zinn(II)-chlorid, so erhält man eine intensiv violette, im kristallisierten Zustande diamagnetische Verbindung des dreiwertigen Molybdäns, die als Liganden Pyrazin-2.3-dicarbonsäure und Chlorid-Ionen enthält. Die Verbindung wird auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften als Zweikern-Komplex mit einer Mo–Mo-Bindung formuliert.

Die zu ihrer Bildung führende Reaktion ist sehr gut reproduzierbar. Die Lichtabsorption der resultierenden Lösungen ist unempfindlich gegen Schwankungen der Konzentrationen von Pyrazin-2,3-dicarbonsäure, Zinn(II)-chlorid und Salzsäure; die Extinktionsmeßwerte sind über lange Zeit konstant, sie werden von den meisten Kationen nicht beeinflusst. Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie der Nachweis des Molybdäns mit Rhodanid und läßt sich deshalb zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 µg Mo/ml verwenden. Das Bestimmungsverfahren ist der Rhodanid-Methode hinsichtlich Genauigkeit und Selektivität überlegen.

Zum biologischen Wirkungsmechanismus der Actinomycine

G. Hartmann und U. Coy, München

Die cytotatisch wirkenden Actinomycine bringen in vivo die Synthese der Ribonucleinsäuren zum Erliegen, während zell-eigene Desoxyribonucleinsäure und Virusprotein weiter gebildet werden können (E. Reich). Um den Wirkungsmechanismus der Actinomycine aufzuklären, wurde ihr Einfluß auf ein Enzym aus *Escherichia coli* B untersucht, das nach dem Schema



Ribonucleinsäuren synthetisiert. Vortr. fanden, daß der Nucleotideinbau schon in Anwesenheit von nur $4 \cdot 10^{-6}$ m Actinomycin C₂ auf die Hälfte zurückgeht. Etwa die gleiche Hemmwirkung zeigen die Actinomycine C₁, C₃, F₁, F₂, F₃, F₄, E₁ und X. Der Angriffspunkt der Actinomycine liegt nicht beim Enzymprotein, da die Hemmung bei höheren Enzymkonzentrationen nicht verringert ist. Die Hemmung wird vielmehr durch eine inaktive DNS-Actinomycin-Verbindung hervorgerufen und wird erwartungsgemäß durch steigende DNS-Konzentrationen aufgehoben. Die Deutung des Wirkungsmechanismus der Actinomycine mit der Bildung einer inaktiven DNS-Actinomycin-Verbindung wird gestützt durch die Beobachtung von Rauen und Mitarb., daß DNS mit Actinomycin Komplexe bilden kann. (Anmerkung bei der Korrektur: Diese Komplexe lassen sich durch Gel-filtration isolieren. Sie dissoziieren in Gegenwart von Harnstoff.)

Abhängigkeit des Umsatzes von Mischungsvorgängen bei der Hydrierung von Äthylen in einer Wirbelschicht

K. Heidel, K. Schügerl und F. Fetting, Hannover

In drei Wirbelschichten (Durchm.: Länge = 10:21 cm (A); 7,5:35,5 cm (B); 4,5: 80 cm (C)) wurden der Umsatz, die Dichteschwankung des Feststoffes und die Gasvermischung bei der Hydrierung von Äthylen an einem Kupfer-Katalysator (0 42 µ, 42–60 µ, 60–90 µ Korndmr.) zwischen 110° und 150 °C gemessen.

Die durch Absorption von Röntgenstrahlen ausgeführten Dichtemessungen wurden statistisch ausgewertet, wodurch die mittlere Korndichte und die „Inhomogenität“ als relative Intensität der Dichteschwankungen der Wirbelschicht bestimmt wurden.

Die Umsätze wurden mit denen eines entsprechenden idealen Strömungsrohres sowie eines idealen Rührkessels verglichen. Während sich der Umsatz bei der kleinsten Korngröße nur wenig von dem eines idealen Strömungsrohres unterschied (homogene Aufströmung), näherte er sich bei den beiden größeren Korndurchmessern mit steigender Strömungsgeschwindigkeit dem eines idealen Rührkessels und unterschritt ihn sogar bei sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit („by-pass“).

Mit der Stoß-Methode wurden Verweilzeit-Verteilungen gemessen und mit den entsprechenden für das Strömungsrohr und den Rührkessel verglichen.

Zur modellmäßigen Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gasvermischung wurde ein Diffusionsmodell entwickelt, worin die Mischungsvorgänge durch einen Mischungskoeffizienten gekennzeichnet werden.

Die mit den so erhaltenen Mischungskoeffizienten berechneten Umsätze stimmen mit den gemessenen überein, sofern kein „by-pass“ auftritt.

Untersuchungen an ringförmigen Silicium-Verbindungen

E. Hengge, Marburg-L.

Optische Untersuchungen des Siloxens und seiner Derivate zeigten, daß Farbe und Fluoreszenz echte Moleküleigenschaften sind [34]. Die Fluoreszenzmaxima verschiedener Substitutionsderivate zeigen den gleichen spektroskopischen Substituenteneffekt wie beim Benzol. Das führt zu der Annahme, daß die freien Elektronenpaare der Substituenten über zusätzliche d_π-p_π-Bindungen an einem d_π-d_π-Elektronensystem des Si₆-Ringes beteiligt sind. Unterstützt wird diese Annahme durch die hypsochrome Verschiebung von Farbe und Fluoreszenz bei BF₃-Addition an Alkoxy-siloxenen und bei der Salzbildung (mit CO₂) an Aminosiloxenen. Der die Ringe verknüpfende Sauerstoff muß sich mit seinen freien Elektronenpaaren ebenfalls an dem π-System beteiligen, da Siloxen selbst fluoresziert, die Absorption knapp an der Grenze des Sichtbaren liegt und BF₃ an diesen Sauerstoff nicht angelagert, sondern nur locker adsorbiert werden kann.

Um das zu prüfen, sollen monomere Ringe über Sauerstoff gekoppelt werden, wobei farbige hochpolymere Verbindungen entstehen müßten. Wie Gilman [35] zeigte, entsteht aus Diphenyldichlorsilan mit Na u. a. ein Dodekaphenyl-cyclohexasilan. Spaltet man dieses nach G. Fritz [36] mit HJ, so erhält man Produkte der Zusammensetzung Si₆φ_xJ_y (x+y = 12). Das bisher jodreichste Produkt ist Si₆φ₃J₉. Hydrolysiert man diese Cyclosilanjodide, so kondensieren die entstehenden Hydroxycyclosilane sofort zu dem gesuchten System, das sich als intensiv gelb und fluoreszenzfähig erweist.

Damit ist gezeigt, daß im Si₆-Ring des Siloxens ein Elektronensystem in Form von d_π-d_π-Bindungen vorliegt. Die dazu notwendigen Elektronen stammen aus den die Ringe verknüpfenden Sauerstoff-Atomen und aus Substituenten, die Elektronen zur Verfügung stellen können.

Unterwirft man Cyclosilanjodide der Alkoholyse, so bleibt die Kondensation aus und es entstehen lösliche Alkoxyphenyl-cyclohexasilane. Auch sie sind farbig, meist gelb und fluoreszieren kräftig, so daß auch dabei die Existenz eines Systems über d_π-d_π-Bindungen angenommen werden muß. Damit dürfte erstmals in der Chemie des Si ein aromatenähnliches System in Form des Cyclohexasilans mit elektronenspendenden Substituenten gefunden sein.

Eine neue Synthese der Filicinsäure

K. Hoefer und W. Riedl, Weihenstephan b. Freising

Filicinsäure (I), ein Baustein der Filixkörper, ist aus aliphatischem Material synthetisiert worden [37]. Präparativ ergiebiger erwies sich die Kernmethylierung von Phloracetophenon (IIa), die bis zu 4 % 3-Acetyl-filicinsäure (IIIa) lieferte [38].

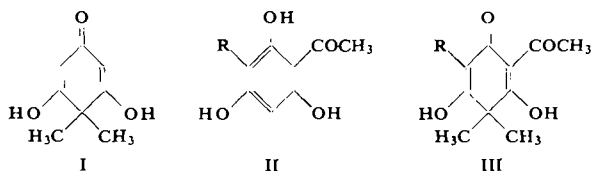
[34] E. Hengge, Chem. Ber. 95, 648 (1962).

[35] H. J. S. Winkler, A. W. P. Jarrie, D. J. Peterson u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 83, 4089 (1961).

[36] G. Fritz u. D. Kunmer, Z. anorg. allg. Chem. 306, 191 (1960).

[37] A. Robertson u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) 1933, 1617; E. B. Reid u. Th. E. Gompf, J. Amer. chem. Soc. 75, 1661 (1953); L. G. Angus, M. L. Clark u. K. R. Hargreaves, Chem. and Ind. 19, 546 (1954).

[38] W. Riedl u. K. H. Risse, Liebigs Ann. Chem. 585, 209 (1954).



a) R = -H; b) R = -CH₃; c) R = -COCH₃

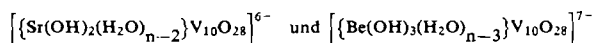
Das Hauptprodukt bei letzterem Verfahren ist III b.

Wir gingen nun aus von 2,4-Diacetyl-phloroglucin (IIc), in dem nur noch eine substituierbare Kernstelle vorliegt. Durch Natriummethylat in methanolischer Lösung wurde bei Zimmertemperatur IIc zwar ziemlich schnell abgebaut (zu IIa und Phloroglucin), in Gegenwart von Methyljodid aber überwiegend die schneller verlaufende Kernmethylierung. Das gewünschte Reaktionsprodukt, die noch unbekannte 3,5-Diacetyl-filicinsäure (IIIc), Fp. 64–66 °C, ließ sich durch Wasserdampfdestillation abtrennen (Ausb. 35 %); der Abbau durch verdünnte, heiße Salzsäure lieferte Filicinsäure (I) (90 %; Gesamtausbeute bei dem dreistufigen Verfahren 20 %).

Über Einschlußkomplexe mit Dekavanadat-Ionen

K. F. Jahr und J. Fuchs, Berlin-Dahlem

Die Dekavanadinsäure, H₆V₁₀O₂₈, ist imstande, mit mehrwertigen Kationen Verbindungen mit einem höheren Base-Säure-Verhältnis als 6:10 zu bilden. Durch Leitfähigkeitsmessungen läßt sich zeigen, daß die Kationen in Lösung teilweise komplex gebunden werden. Die Stärke der Komplexbildung ist dabei abhängig vom Ionenradius des (hydratisierten) Kations. Deshalb wird angenommen, daß die Komplexbildung durch einen räumlichen Effekt, einen „Einschlußeffekt“, überlagert wird. Das Dekavanadat-Ion wird als annähernd kugelförmiges Teilchen aufgefaßt, in dessen Zentrum „passende“ hydratisierte Kationen eingeschlossen werden können. Durch die starke Feldwirkung der Sauerstoff-Atome des Polyanions können Wasserstoff-Atome des Hydratwassers des eingeschlossenen [Me(H₂O)_n]²⁺ azid werden, so daß im Innern des Dekavanadat-Ions Metallhydroxyde bzw. Metallationen vorliegen unter Bildung z. B. folgender Komplexionen:



So läßt sich das Auftreten höherbasischer Dekavanadate erklären, das nicht nur durch Leitfähigkeitsmessungen, sondern auch präparativ-chemisch sichergestellt wurde.

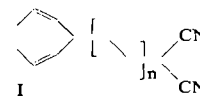
Über Methinfarbstoffe mit quasiaromatischen Systemen

Ch. Jutz, München

Nach dem Schema: Donor-Chromophor-Acceptor für Methinfarbstoffe lassen sich zahlreiche neue Farbstoffe voraussagen, in denen neben den bekannten Resten carbocyclische Systeme als Donoren und Acceptoren stehen, die durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen, stabile, quasiaromatische π -Elektronen-Sextette mit Effektivladung ausbilden. Als Donorsysteme sind aufzufassen der anionische Cyclopentadienylid-Rest (Indenylid-, Fluorenylid-) und auch der Heptafulvenyl-Rest, als Acceptoren Fulvenyl- und Tropylium-Rest. Es wurden die Carbanionomethine [39] besprochen. U. a. wurde auch aus Fluoren-Lithium und 1-Methylanilino-2-dicyanoäthylen das gelbe Anion (λ_{max} 410) des 1-Fluorenyl-2-dicyanoäthylens (Fp 117 °C) von der Acidität einer Carbonsäure gewonnen. Tropomethine waren aus Methyltropylium-perchlorat zugänglich. Vilsmeier-Formylierung liefert das

[39] Angew. Chem. 73, 806 (1961).

8-Formylheptafulven-methylanil-perchlorat (Fp 130 °C; λ_{max} = 460 m μ). Auch das folgende Vinyloge (λ_{max} 560 m μ) wurde dargestellt. Das 8,8-Dicyanoheptafulven (I, n=0) [40]

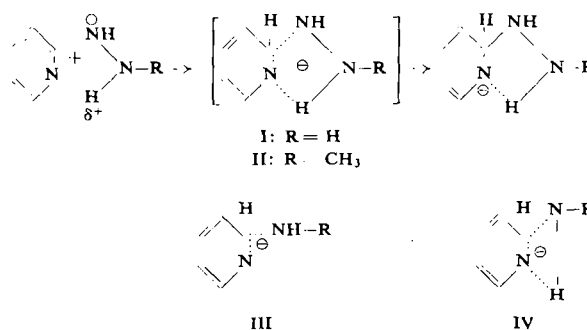


und die folgenden Vinylogen mit n=1 und n=2 wurden nach einem neuen Verfahren synthetisiert (I n=0 orange Ndln., Fp 199 °C; n=1 metall.-blaue Ndln., Fp 177 °C; n=2 metall. blaue Ndln. Fp 157 °C). Die Verbindungen zeigen ausgeprägte positive Solvatochromie.

Addiert sich das Hydrazid-Ion in einem Synchronprozeß als 1,3-Dipol an Mehrfachbindungen?

Th. Kauffmann, H. Henkler und Jutta Schulz, Darmstadt

Natrium-hydrazid und -methylhydrazid addieren sich in Toluol schon bei 10–15 °C an Pyridin; Natrium-amid und -N,N-dimethylhydrazid dagegen erst beim Erhitzen auf 80–90 °C. Wegen der schwächeren Basizität des Hydrazid- und Methylhydrazid-Ions im Vergleich zum Amid- und N,N-Dimethylhydrazid-Ion waren diese Befunde überraschend. Die unerwartete Additionsfähigkeit des Hydrazid- und Methylhydrazid-Ions wird verständlich, wenn man annimmt, daß diese Ionen, wie nachstehend formuliert, als 1,3-Dipole in einem Synchronprozeß an die CN-Doppelbindung des Pyridins angelagert werden. Der Übergangszustand I bzw. II sollte nämlich wegen der Delokalisierung der negativen Ladung in einem 5-Ring energieärmer sein als die möglichen Übergangszustände III oder IV (R = H oder N(CH₃)₂) bei der Addition des Amid- oder N,N-Dimethylhydrazid-Ions.



Mit einem derartigen Additionsmechanismus läßt sich auch zwanglos erklären, warum Natrium-hydrazid und Natrium-methylhydrazid in Benzol mit p-Fluortoluol schon bei 30 °C nach dem additiven Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution reagieren, während die Reaktion des p-Fluortoluols mit Natrium-N,N-dimethylhydrazid erst beim Erhitzen auf 80 °C einsetzt und nach dem Arin-Mechanismus verläuft.

Papierelektrophoretische Wanderung einiger Komplexe der Erdalkalimetalle

H. Klumberg, Marburg-L. [41]

Pyridinium-Verbindungen der Aldosen

Almuth Klemer, G. Hallermann und I. Ridder, Münster/Westf.

Pyridinium-Verbindungen der Aldosen werden durch die Einwirkung von Pyridin/Pyridin-hydrochlorid auf die betreffenden 1-Fluorzucker erhalten, wenn der Fluorzucker eine bestimmte Voraussetzung erfüllt: Er muß an seiner Kette min-

[40] T. Nozoe et al., Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961).

[41] Vgl. Angew. Chem. 74, 185 (1962).

destens eine freie Hydroxylgruppe besitzen. Diese kann sich an jedem beliebigen C-Atom der Kette befinden. Ohne Einfluß auf die Reaktion ist die Stellung des Fluors am C₁-Atom. Diese Befunde ergeben sich aus dem Verhalten der freien anomeren Fluor-*D*-glucosen und einigen Derivaten.

Die α -1-Fluor-Verbindungen der 2,3,4-, 2,3,6- und 2,4,6-Trimethyl-*D*-glucose reagieren z. B. zu den betreffenden 1-Pyridinium-Verbindungen. Keine Umsetzung jedoch geben die vollsubstituierten Fluorzucker (α -1-Fluor-2,3,4,6-tetramethyl- und α - bzw. β -1-Fluor-2,3,4,6-tetraacetyl-*D*-glucose.

Pyrolyse von o-Halogenbenzoaten.

Ein neuer Weg zum Dehydrobenzol

G. Köbrich, Heidelberg [42]

Analogrechner als Hilfsmittel bei der Untersuchung der Kinetik heterogen-katalytischer Prozesse

H. Kölbel und H. Hammer, Berlin

Die Prüfung komplizierter kinetischer Gleichungen kann durch Verwendung eines Analogrechners sehr erleichtert werden. Es wurde für zwei heterogen-katalytische Reaktionen die Ableitung der Maschinengleichung und die Programmierung auf einem Telefunken-Analogrechner RA 463/2 erläutert.

Die Kinetik der Hydrierung von CO mit Wasserdampf zu Kohlenwasserstoffen an Kontakten mit Metallen der 8. Gruppe ist vom Typ geschlossener Folgen und läßt sich durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen darstellen, in denen im Mitteldruckbereich gebrochene Exponenten auftreten.

Die Hydrierung des CO mit H₂ zu Methan wurde bei Normaldruck untersucht. Das Zeitgesetz weist neben gebrochenen Exponenten den für eine Hemmung durch Adsorption typischen Ausdruck im Nenner auf.

Durch die Integration auf dem Analogrechner wird die Gültigkeit der differentiellen Ansätze kontrolliert, die ihrerseits Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlauben.

Die Nachbildung der Prozesse auf dem Analogrechner ermöglicht bei Variation der Parameter einen raschen Überblick über den Einfluß der Änderungen der Betriebsvariablen (Temperatur, Partialdrucke, Verweilzeit).

Die Phasengrenzfläche in Gas-Flüssigkeits-Reaktoren

H. Kölbel und H. Langemann, Berlin

Es wurden die Grundtypen technisch wichtiger Gas-Flüssigkeits-Reaktoren miteinander verglichen. Die Bestimmung der Phasengrenzfläche ist aus Messungen der Licht- und der Ultraschallabsorption, aus photographischen Aufnahmen sowie aus der Umsetzungsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion mit bekannter Kinetik möglich. An Blasensäulen-Reaktoren war es durch Ermittlung des relativen Gasgehaltes der Mischphase, der Verweilzeitverteilungen und der örtlichen Druckschwankungen möglich, die Bereiche „homogener“ und „heterogener“ Strömung sowie das Gebiet laminaren Strömungsverhaltens gegeneinander abzugrenzen. Durch Auswertung photographischer Aufnahmen der Mischphase wurden die Blasenform, der mittlere Blasendurchmesser, die Blasengrößenverteilungen und die spezifische Phasengrenzfläche bestimmt. Dabei zeigt es sich, daß diese Größen in erster Linie davon abhängen, ob in dem untersuchten System Koaleszenz der Gasblasen auftritt oder nicht. Die Verhinderung der Koaleszenz durch grenzflächenaktive Stoffe wird auf den Marangoni-Effekt zurückgeführt. Die mittlere Blasengröße nimmt bei koaleszierenden Systemen bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten mit steigendem Gasdurch-

[42] Vgl. Angew. Chem. 74, 428 (1962).

satz stark zu und wird bei großen Strömungsgeschwindigkeiten nahezu konstant. Diese Beobachtung ist sowohl auf die Vereinigung der Blasen bei der Blasenbildung als auch während ihres Aufstieges in der Säule zurückzuführen. Bei engen Säulen ist der zur Verfügung stehende Durchsatzbereich nach oben hin durch das Auftreten von Kolbenblasen beschränkt. Mit wachsendem Säulendurchmesser wird die mittlere Blasengröße kleiner, da die den Aufstieg der Blasen in der Säule hemmenden Randwirkungen abnehmen. Mit steigendem Abstand von der Gasverteilerplatte werden die Blasen in koaleszierenden Systemen größer, während bei Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe kaum ein Einfluß festzustellen ist. Eine Erhöhung der Viskosität führt zu einer Vergrößerung des mittleren Blasendurchmessers. Die Blasengrößenverteilungen hängen auch von den Eigenschaften des Gases ab, und zwar scheint die mittlere Blasengröße mit sinkendem Molekulargewicht des Gases zuzunehmen. Bei mittleren Drucken wurden vom Verhalten bei Normaldruck abweichende Vereinigungs- und Zerfallstendenzen der Gasblasen nicht beobachtet.

Reaktionen zwischen den Komponenten der Fehlingschen Lösung

E. Kordes und F.-J. Dany, Bonn

Vermittels der „kryoskopischen Titration“ und anderer physikalischer Meßmethoden wurden bei der Reaktion zwischen C₄H₄O₆²⁻, NaOH und Cu²⁺ die Bildung mehrerer, zum Teil noch unbekannter Kupfer-Tartrat-Komplexe in wäßriger Lösung nachgewiesen. Die Komplexverbindungen entstehen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, wobei der jeweils in der Lösung herrschende pH-Wert wesentlich ist. Ohne Berücksichtigung des wechselnden Alkaligehaltes weisen alle beobachteten Verbindungen ein molares Verhältnis von Cu: Tartrat = 1:1 bzw. 2:1 auf. Für die Bildung eines Komplexes mit dem molaren Verhältnis Cu: Tartrat = 1:2, wie er allgemein nach P. Pfeiffer als vorherrschend in der Fehlingschen Lösung angenommen wird, wurde kein Anhaltspunkt gefunden.

¹⁴C-markierte Insektizide aus der Reihe der halogenierten Kohlenwasserstoffe und des Iridomyrmecins

F. Korte, W. Kochen, G. Ludwig, G. Rechmeier, H. J. Schreiber, M. Stiasni und J. Vogel, Bonn

Es wurden Mikrosynthesen für ¹⁴C-markiertes [®]Aldrin, [®]Dieldrin, [®]Telodrin, [®]Heptachlor, [®]Chlordan und Iridomyrmecin ausgearbeitet. Ausgehend von Bariumcarbonat-¹⁴C (spez. Aktivität ca. 20 mC/mMol) erhält man über Hexachlor-cyclopentadien-¹⁴C Produkte gleicher spezifischer Aktivität mit ¹⁴C im chlorierten Ring. Die Gesamtausbeuten bezogen auf Bariumcarbonat-¹⁴C betragen für Aldrin 36 %, Dieldrin 35 %, Telodrin 25 %, Heptachlor 32 % und Chlordan 22 %. Telodrin-1,3-¹⁴C₂ (Markierung im Tetrahydrofuran-Ring) wurde mit 21 % Gesamtausbeute synthetisiert. Beim Iridomyrmecin-3-¹⁴C beträgt die Ausbeute bezogen auf Bariumcarbonat-¹⁴C 16 %.

Untersuchungen mit Aldrin-¹⁴C an verschiedenen Pilzen und Moskitolarven (*Aedes Aegypti*) ergaben, daß Aldrin von den Organismen aufgenommen und nicht nur in Dieldrin, sondern im größeren Maße (bis zu 60 %) in andere Komponenten umgewandelt wird. Dieldrin gibt die gleichen Umwandlungsprodukte, die hydrophiler als Aldrin und Dieldrin sind und in das wäßrige Medium ausgeschieden werden. Bei Untersuchungen mit Ratten zeigte sich, daß auch Säugetiere fähig sind Aldrin umzuwandeln und auszuschcheiden. Nach intravenöser Injektion von Aldrin-¹⁴C und Dieldrin-¹⁴C wurden z. B. in den Faeces und in verschiedenen Organen die gleichen wasserlöslichen Umwandlungsprodukte gefunden.

Auch Telodrin-¹⁴C, Heptachlor-¹⁴C und Chlordan-¹⁴C werden von Mikroorganismen, Moskitolarven und Ratten in hydrophilere Komponenten umgewandelt und ausgeschieden.

Neue Chromyl-Verbindungen [43]

H.-L. Krauss, München

Atomverteilung im geschmolzenen Ge, Sn und Bi

H. Krebs und L. Winkler, Stuttgart

Für die genaue und schnelle Messung der von Flüssigkeiten gestreuten Röntgenstrahlung wurde eine lichtstarke *Bragg-Brentano*-Kamera gebaut, bei der der Monochromator sich zwischen dem Präparat und einem Szintillationszähler befand. Die Harmonischen der K α -Strahlung wurden mit einem Diskriminator eliminiert.

Es wurden die Streukurven gemessen von Sn bei 226 (unterkühlt), 240, 300, 450, 680, 930, 1140 °C von Ge bei 985 und 1270 °C und von Bi 268 (unterkühlt), 280, 340, und 510 °C. Die Atomverteilungskurven wurden berechnet.

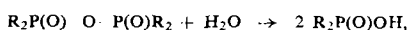
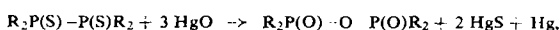
Geschmolzenes Sn besitzt im untersuchten Temperaturgebiet eine Nahordnung, die der des tetragonalen Sn ähnlich ist. Mit steigender Temperatur wird der Ordnungsgrad der Atome herabgesetzt. Ge besitzt kurz oberhalb des Schmelzpunktes eine verzerrt oktaederrförmige Umgebung. Die Verzerrung wird mit steigender Temperatur abgebaut. Die Atomverteilungskurven des Bi deuten ebenfalls auf eine verzerrt oktaederrförmige Anordnung der Atome hin.

Der leichte Wechsel der Valenzelektronen zwischen reinen p- und sp-Hybridquantenzuständen erklärt das Auftreten der verzerrten Oktaederkonfiguration und die leichte Beweglichkeit der Atome in der Schmelze.

Synthese von Dialkylphosphor-Verbindungen

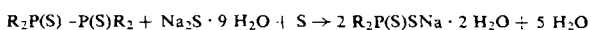
W. Kuchen, Aachen

Ausgehend von Tetraalkyl-diphosphindisulfiden R₂P(S) P(S)R₂ (I) (R: n-Alkyl) wurden Dialkylphosphor-Verbindungen synthetisiert. Die Umsetzung von I mit HgO, die in Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Dialkylphosphinsäuren führt, verläuft über die Dialkylphosphinsäureanhydride nach

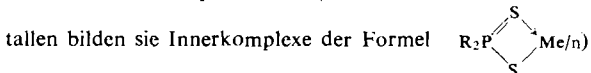


die bei peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß isoliert werden konnten.

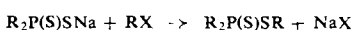
Umsetzung von I nach



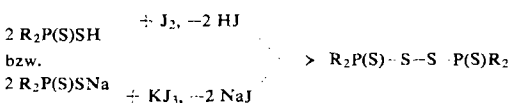
führt glatt zu Na-Dialkyl-dithiophosphinaten, die als durchaus beständige, gut kristallisierende Dihydrate anfallen. Diese sind als Komplexbildner (mit einer Vielzahl von Metallen bilden sie Innerkomplexe der Formel



und für Synthesen von Interesse. Mit Alkylhalogeniden geben sie nach

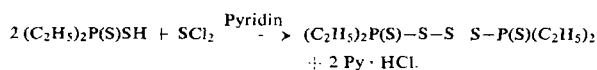


Ester der Dialkyl-dithiophosphinsäuren, mit HCl-Gas in Dioxan in über 90 % Ausbeute die Dialkyl-dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH. Bis-dialkyl-thiophosphoryl-disulfane wurden nach



[43] Z. Naturforsch. 176, 344, 345 (1962).

erhalten, Bis-diäthyl-thiophosphoryl-trisulfan nach



Ein Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit von R₂P(O) O-P(O)R₂ (II), R₂P(S) O-P(S)R₂ (III) (aus R₂P(S)Br und Ag₂O) und R₂P(S) S-P(S)R₂ (IV) (erhalten nach R₂P(S)Br + R₂P(S)SNa → IV + NaBr) ergab folgende Reihenfolge: II ≫ IV > III, R: C₃H₇ > C₂H₅.

Kondensation von Glutardialdehyd mit Nitromethan

F. W. Lichtenthaler, Darmstadt

Bei der Kondensation von Glutardialdehyd mit Nitromethan (pH 10) tritt Cyclisierung zu trans-2-Nitrocyclohexandiol-1.3 [44] ein (Ausb. 55 %). Die Hydrierung in saurem Medium liefert trans-2-Amino-cyclohexandiol-1.3, weiter charakterisiert durch das N-Acetat und Triacetat. Die all-trans-Konfiguration wurde diesen Verbindungen auf Grund folgender Ergebnisse zugeordnet:

1. Beim Erhitzen in Äthanol mit Natriumacetat verliert das N-Acetyl-di-O-methansulfonyl-Derivat des Aminocyclohexandiols beide Mesyl-Gruppen. Dies ist nur möglich, wenn beide Mesyl-Gruppen trans zur Acetamido-Gruppe stehen [45]. Das entstehende N-Acetat des cis-Amino-cyclohexandiols, als Triacetat isoliert (74 % d. Th.), unterschied sich in Fp und IR-Spektrum von der entsprechenden trans-Verbindung.

2. Die kernresonanzspektroskopischen Daten der Amindiol-Triacetate stimmen mit den zugeordneten Konfigurationen überein.

Wirkung von homologen und analogen Verbindungen des Tryptophans auf die Biosynthese des Tryptophans

F. Lingens (mitbearbeitet von K. H. Weiler), Tübingen

Das Endprodukt einer biologischen Synthesekette kann eine Hemmwirkung auf seine Biosynthese ausüben. Tryptophanmangel-Mutanten z. B. liefern in Gegenwart überschüssiger Mengen L-Tryptophan kein Akkumulat. Am Beispiel einer Indol akkumulierenden *Salmonella typhimurium*-Mutante ließ sich zeigen, daß auch D-Tryptophan die Indol-Anhäufung unterdrückt. Zur Untersuchung der Frage, welche Strukturelemente des Tryptophans für die Entfaltung der Hemmwirkung notwendig sind, wurden analoge Verbindungen in ihrer quantitativen Wirkung auf die Indol-Bildung getestet. Dabei zeigte es sich u. a., daß DL-Homotryptophan eine geringere Wirkung als D-Tryptophan entfaltet, während DL-Bishomotryptophan ebenso stark wie D-Tryptophan hemmt. DL-5-Äthyl-tryptophan wirkt weniger stark hemmend im Vergleich zum DL-5-Methyltryptophan. DL-Bishomotryptophan wurde aus Indolyl-3-propionsäureester dargestellt, dessen Reduktion mit Lithiumalanat den entspr. Alkohol lieferte. Der Alkohol ergab bei der Behandlung mit Phosphortribromid eine Bromverbindung, die mit Natrium-acetamido-malonsäuredimethylester umgesetzt wurde. Die Verseifung des Alkylierungsproduktes führte zum DL-Bishomo-tryptophan. Zur Darstellung von DL-5-Äthyltryptophan wurde p-Äthylphenylhydrazin mit dem Michael-Addukt aus Acrolein und Acetamido-malonsäuredimethylester zum Hydrazon kondensiert. Dieses wurde der Fischerschen Indolsynthese unterworfen. Dabei entstand 5-Äthyl-skatyl-acetamidomalonsäuredimethylester, dessen Hydrolyse DL-5-Äthyltryptophan lieferte.

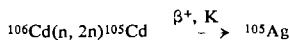
[44] F. W. Lichtenthaler, Angew. Chem. 73, 654 (1961).

[45] S. Winstein, L. Goodman u. T. Boschan, J. Amer. chem. Soc. 72, 2311 (1950); F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 94, 3071 (1961).

Über die Bildung der Silberisotope ^{105}Ag , ^{106}Ag , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ und ^{111}Ag bei der Bestrahlung von Cadmium mit Reaktorneutronen

Franz Lux, München

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die aktivierungsanalytische Silber-Bestimmung in Stoffen mit hohem Cadmium-Gehalt wurde die Bildung radioaktiver Silberisotope bei der Einwirkung von Reaktorneutronen auf Cadmium untersucht. Es entstehen von den längerlebigen Silberisotopen durch (n,p)-Reaktion die Nuclide ^{106}Ag , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ und ^{111}Ag . Das ^{105}Ag bildet sich praktisch ausschließlich auf dem Weg



und nicht durch (n,pn)-Reaktion aus ^{106}Cd , wie durch Messung der während und nach der Bestrahlung entstandenen ^{105}Ag -Aktivitäten nachgewiesen wurde.

Bezogen auf die Reaktion $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ ergeben sich für Spalt-spektrum-Neutronen folgende Wirkungsquerschnitte:

$^{106}\text{Cd}(n, 2n)^{105}\text{Cd}$ 0,24 mb; $^{106}\text{Cd}(n,p)^{106}\text{Ag}$ 0,51 mb;

$^{110}\text{Cd}(n,p)^{110\text{m}}\text{Ag}$ 0,009 mb (R. S. Rochlin: 0,1 mb; keine detaillierten experimentellen Angaben); $^{111}\text{Cd}(n,p)^{111}\text{Ag}$ 0,053 mb. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß bei einer aktivierungsanalytischen Silber-Bestimmung in cadmium-haltigen Stoffen das sonst übliche Verfahren einer Neutronenbestrahlung der unveränderten Analysenprobe vor allem wegen der entstehenden hohen ^{106}Ag -Aktivität bei Silbergehalten von 10^{-5} g und weniger pro 1 g Cadmium praktisch nicht mehr durchführbar ist. Die früher beschriebene elektrolytische Abtrennung des Silbers vor der Neutronenaktivierung ist also bereits bei höheren Silbergehalten erforderlich, als nach den damaligen Berechnungen erwartet worden war.

Synthesen und Reaktionen organischer Fluorverbindungen

H. Machleidt, V. Hartmann, R. Wessendorf und W. Grell, Bonn

α -Alkyl-acetessigsäureester lassen sich mit Perchlorylfluorid zu α -Fluor- α -alkyl-acetessigsäureestern umsetzen. Die Hydrolyse der Fluor-ester in Gegenwart von ^-OH gibt α -Fluor-ketone; durch Alkoholyse in Gegenwart katalytischer Mengen RO^- -Ionen tritt Retroesterkondensation unter Bildung von α -Fluor-carbonsäureestern ein. Das Verfahren läßt sich zur Darstellung von 3-Fluor-6-methyl-5-hepten-2-on und von anderen, zum Aufbau von Fluor-isoprenoiden geeigneten Ketonen anwenden.

α -Fluor-ketone reagieren mit dem Natriumsalz des Diäthyl-carbäthoxymethylen-phosphonats und - im Gegensatz zu fluor-freien Ketonen - nach der Wittig-Methode mit Triphenyl-carbäthoxymethylen-phosphoran zu γ -Fluor-substituierten isoprenoiden Carbonsäureestern. Aus C_3 -, C_8 - und C_{13} -Ketonen lassen sich α,β -ungesättigte α -Fluor-ester sowohl durch Reformatsky-Reaktion mit Brom-fluoressigester und Dehydratisierung der β -Hydroxy- α -fluor-ester als auch durch Reaktion mit dem Carbanion des Diäthyl-carbäthoxyfluor-methylen-phosphonats gewinnen. Für die Darstellung von Bromfluoressigester wurde eine Einstufensynthese aus Diazooessigester und BrF beschrieben.

7-Fluor-6-methyl-5-hepten-2-on wird aus Fluoraceton durch Wittig-Reaktion mit Triphenyl-5-(2,2-äthylendioxy)-pentyl-phosphoran und anschließende Entketalisierung erhalten. Dieses ω -Fluor-keton läßt sich mit Hilfe der Phosphonat-Methode zum ω -Fluor-geraniumsäureester umsetzen.

Ungesättigte isoprenoide Fluor-carbonsäureester können mit LiAlH_4 zu den Fluor-alkoholen reduziert werden.

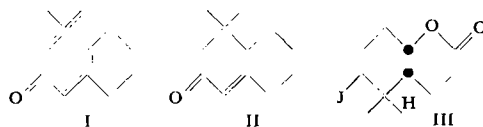
Cyclisierung terpenoider Verbindungen

A. Mondon, Kiel

Der natürliche Ringschluß triterpenoider Polyenktenen, der formal durch Addition eines OH^+ an eine endständige Doppelbindung der Kette ausgelöst wird, läßt sich im Experiment bisher nicht nachahmen. Nach neueren Untersuchungen gelingt die Einführung funktioneller Gruppen in den Ring A terpenoider Strukturen durch Cyclisierung.

Zuerst wurde das Verhalten sauerstoffhaltiger Vorstufen bei der säurekatalysierten Cyclisierung untersucht. Aus dem Keton I, das durch Wasseranlagerung an 1-[1-Cyclohexenyl-(1)]-4-methyl-3-penten-1-in erhalten wurde, entsteht als Hauptprodukt das Octalon-Derivat II [46], dessen Struktur durch eine andere Synthese bewiesen ist [47]. Im Gegensatz hierzu haben I. N. Nasarow u. a. bei ähnlichen Reaktionsfolgen stets Derivate des Cyclopentenons erhalten.

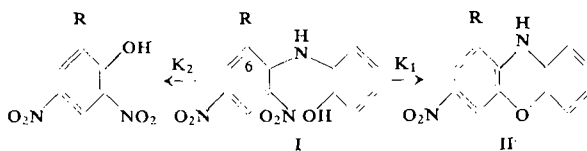
Dann wurde Geranylessigsäure als Modell verwendet. Sie läßt sich unter den Bedingungen einer Jodlactonisierung in einer Ausbeute von etwa 20 % direkt in das bicyclische Jodlacton III umwandeln, das im Ring A die gewünschte funktionelle Gruppe trägt. Die Struktur ist durch Folgereaktionen gesichert [48].



Über die Turpin-Reaktion

H. Musso, Marburg/L.

Bei 2,4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylaminen (I) gelingt der Ringschluß nach G. S. Turpin zu 2-Nitrophenoxazinen (II) in wäßrigem Alkali nur, wenn die 6-Stellung durch einen Substituenten, gleichgültig welchen elektronischen Charakters, besetzt ist. Fehlt dieser, so erfolgt hauptsächlich Hydrolyse in 2,4-Dinitrophenol und o-Aminophenol sowie Zersetzung.



Erwärmt man aber die Natriumsalze von I in Dimethylformamid oder -sulfoxyd, so erhält man II auch mit $\text{R} = \text{H}$ in 60 bis 90 % Ausbeute. Eine Methylgruppe in 6-Stellung verschiebt das Verhältnis K_1/K_2 um den Faktor 350 zu Gunsten der Turpin-Reaktion. Der sterische und elektronische Einfluß dieses Substituenten auf das Gelingen der Reaktion wurde an Hand der Konformationsanalyse und kinetischer Messungen diskutiert.

Chronopotentiometrische Bestimmung des Thalliums nach Abscheidung an einer amalgamierten Pt-Elektrode

R. Neeb, Mainz

Nach Abscheidung kleiner Mengen von Thallium an einer mit Quecksilber überzogenen Pt-Elektrode [49] kann die Konzentration des gebildeten Amalgams durch die Aufnahme einer Zeit-Potentialkurve erhalten werden. Nach Abschalten der zur Abscheidung des Thalliums notwendigen Elektrolyse-

[46] G. Klatt, Dissert. Kiel 1957 u. unveröff. Versuche.

[47] F. Caesar, Dipl.-Arbeit, Kiel 1960.

[48] F. Erdmann, Dissert. Kiel 1961.

[49] R. Neeb, Z. analyt. Chem. 171, 321 (1959).

spannung sinkt das Potential der Amalgamelektrode bis zum Auflösungspotential des Thalliums. Nach einer gewissen Zeit, der Transitionszeit, sinkt die Spannung weiter ab. Die Transitionszeit ist proportional der Konzentration des Thalliums im Amalgam, die wiederum bei konstanten Elektrolysebedingungen nur von der Konzentration des Thalliums in der wäßrigen Lösung abhängig ist.

Durch Messung der Transitionszeiten lassen sich die Thallium-Gehalte bis zu einigen Zehntel ng/ml bestimmen.

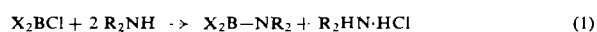
Die Verwendung einer Ableitungsschaltung ist besonders für die mittels Röhrenvoltmeter und Stoppuhr vereinfachte Messung der Transitionszeiten vorteilhaft.

Die inverse chronopotentiometrische Thallium-Bestimmung ist weitgehend selektiv und kann zur Spurenanalyse des Thalliums herangezogen werden.

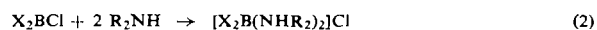
Darstellung von Salzen des Typus $[X_2B(NHR_2)_2]Cl$

H. Nöth, München

Untersuchungen zum Aminolyseverlauf von Borchloriden X_2BCl haben ergeben, daß sich der normalen Aminolyse gemäß

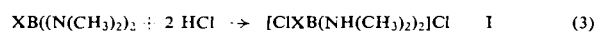


die Konkurrenzreaktion



überlagert. Diese kommt mit $X = H$ oder Phenyl allein, mit $X = \text{Methyl bis Butyl}$ weitgehend zum Zuge, insbesondere wenn $R = H$ ist. Ein großes R begünstigt Reaktion (1). So beobachtet man bei der Einwirkung von NH_3 , NH_2CH_3 und $NH(CH_3)_2$ auf BH_2Cl und $(C_6H_5)_2BCl$ in Äther bei $0^\circ C$ praktisch nur Reaktion (2), während im Falle des $(C_6H_5)_2BCl$ mit $HN(C_2H_5)_2$ die Umsetzung nach (1) zu rund 70 % vor sich geht.

Salze vom Typus $[XCIB(NH(CH_3)_2)_2]Cl$ sind bei der Reaktion von HCl mit Bisamino-boranen $((CH_3)_2N)_2BX$ leicht zugänglich. Im Falle von $X = H, Cl, CH_3, C_2H_5$ und C_6H_5 erhält man nach

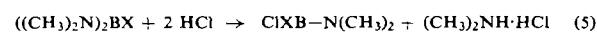


in Äther unlösliche, in $CHCl_3$ lösliche Salze, die sich in Tetrachloroaluminate, Tetrachloroferrate und Hexachloroantimonate überführen lassen. Thermisch zersetzen sie sich vorwiegend nach:



zu Amino-boranen mit drei verschiedenen Liganden am Boratom.

Setzt man hingegen die Aminoborane $((CH_3)_2N)_2BX$ mit $X = N(CH_3)_2, C_3H_7, C_4H_9, Si(C_6H_5)_3, B(N(CH_3)_2)_2$ mit 2 Mol HCl gemäß Gl. (3) um, so erhält man eine glatte Spaltung der $B-N$ -Bindung nach



Die Gesetzmäßigkeiten der Reaktionen wurden diskutiert.

Vierring-Synthesen mit Enaminen [50]

G. Opitz, M. Kleemann, F. Zimmermann und H. Schempp, Tübingen

Eine auf das Element Bor übertragene Curtius-Umlagerung

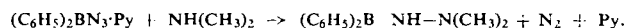
P. Paetzold, München

Aus Diphenylborchlorid und Natriumazid wurden nach mehrtägigem Rühren in Pyridin bei Raumtemperatur in 90 % Ausbeute farblose, beständige Kristalle von Diphenyl- [50] *Angew. Chem.* 74, 32, 77 (1962).

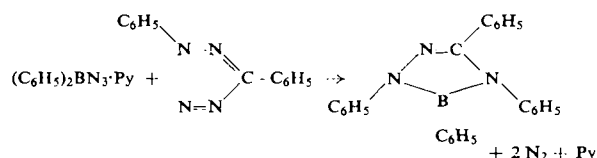
borazid-Pyridin $(C_6H_5)_2BN_3 \cdot Py$ (I) erhalten. Beim lösungsmittelfreien Erhitzen von I im Bombenrohr auf $200^\circ C$ geht I unter Pyridin- und Stickstoff-Abspaltung und unter Wanderung von Phenylanion fast quantitativ in Hexaphenylborazol über:



Mit einem Überschuß an Dimethylamin bildet sich aus I bei $250^\circ C$ im Rohr in geringer Ausbeute Diphenylbor-dimethylhydrazid:



Es tritt also Diphenylbor-Azen $(C_6H_5)_2B \cdot N$ als Zwischenstufe des Zerfalls von I auf. Mit 2,5-Diphenyl-tetrazol reagiert I bei $210^\circ C$ im Rohr unter Bildung von Tetraphenyl-1-bora-2,3,5-triaza-cyclopenten-(3):



Das entstandene Produkt zeigt, daß Phenylborphenylimid, $C_6H_5B-N(C_6H_5)$, ein weiteres Zwischenprodukt des thermischen Zerfalls von I darstellt.

Zur Wirkungsweise des Diphospho-Pyridin-Nucleotids

Gerhard Pfeiderer, E. Sann und A. Stock, Frankfurt/M.

Kristallisierte Glyceraldehydphosphat-Dehydrogenase kann, wie Vortr. fanden, gebundenes $DPNH-X$ enthalten. Dieses kann durch Inkubation von $DPNH$ in 3 m Phosphatpuffer vom pH 7,2 bei Zimmertemperatur dargestellt werden. Im Gegensatz zu dem primären Säureprodukt des $DPNH$ ist $DPNH-X$ ein sehr starker kompetitiver Hemmstoff für die normalen Coenzyme verschiedener Dehydrogenasen. Auch ADP-Ribose, dargestellt durch Behandlung von DPN mit Nucleosidase, wird von einzelnen Dehydrogenasen verhältnismäßig fest gebunden. Da über die Bedeutung des Adenin-Anteils im DPN noch wenig bekannt ist, haben Vortr. nach N. O. Kaplan Nicotinamid-Hypoxanthin-Dinucleotid durch Diazotierung dargestellt und elektrophoretisch rein gewonnen. Das längerwellige Absorptionsmaximum des hydrierten Produkts liegt bei $338 m\mu$ ($DPNH = 340 m\mu$). Die enzymatische Aktivität ist im Vergleich zu DPN nur wenig vermindert. Durch partielle Hydrolyse in 0,7 m HCl bei $100^\circ C$ konnte ein adenin-freies DPN dargestellt und durch Hochspannungs-Elektrophorese mit pH -Gradienten rein gewonnen und charakterisiert werden. Diese Substanz zeigt eine außerordentlich unterschiedliche Wirksamkeit bei den einzelnen Dehydrogenasen, die auf eine wesentliche Beteiligung des Adenins an der Bindung des Coenzym hinweist. Die Verschiebung des längerwelligen UV-Maximums nach $336 m\mu$ spricht sehr für eine H-Brückenbindung zwischen der Amino-Gruppe des Adenins und dem O der Carbonamid-Gruppe des Pyridin-Rings.

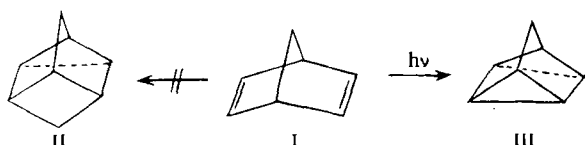
Zur Synthese von Pteridin-glykosiden

Wolfgang Pfeiderer, Stuttgart

Zur 1,3- bzw. 1,4-Addition photochemisch erzeugter Carbene an Diene

H. Prinzbach und J. Hartenstein, Freiburg/Brsg.

Norbornadien (I) lieferte in Lösung bei Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen ($R = H, C_6H_5$) unter UV-Be-strahlung neben den Pyrazolinen, den Produkten einer 1,3-dipolaren Addition, lediglich 1,2-Carben-Additionsprodukte.



II, das Produkt einer homokonjugierten Addition von CH_2 an I, konnte nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurde in guter Ausbeute das inzwischen auch von anderer Seite [51] beschriebene Quadricyclen (III) erhalten.

Die pyrolytische wie photolytische Umsetzung von CH_2N_2 mit trans-trans-Muconsäurediäthylester erbrachte in keinem Fall Cyclopenten-4-dicarbonsäureester-1,3, das von Guha et al. [52] beschriebene Produkt einer zumindest formalen 1,4-Addition von CH_2 . Die nicht-katalysierte Reaktion von CH_2N_2 führte in bekannter Weise zu den Pyrazolin-Verbindungen. Pyrolyse des CH_2N_2 -Monoadduktes (210°C) gab lediglich β -Methyl-muconsäureester neben geringen Mengen Pyrazol-3-carbonsäureester. Die Photolyse des CH_2N_2 -Monoaddukts (10°C) lieferte hauptsächlich Pyrazol-3-carbonsäureester, das Produkt einer Photofragmentierung.

Auch bei der Umsetzung von Cyclohexadien-1,3-dicarbonsäure-1,4-dimethylester mit CH_2N_2 konnte die von Guha et al. [53] publizierte Addition in 1,4-Stellung zum Bicyclo-(2.2.1)-hepten-Derivat nicht bestätigt werden. Dunkelreaktion führte zum Δ^1 -Pyrazolin.

Verbindungen von Quecksilberhalogeniden mit Phosphor, Arsen oder Chalkogen

H. Puff, Kiel

Durch Tempern von Hg_2Cl_2 bzw. Hg_2Br_2 mit rotem Phosphor bzw. Arsen wurden folgende Verbindungen dargestellt: Hg_2PCl_2 (gelb, monoklin), Hg_2PBr_2 (gelb, monoklin), Hg_2AsCl_2 (braun, monoklin), Hg_2AsBr_2 (schwarz, monoklin); $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$ (schwarz, monoklin), $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{Cl}_2$ (schwarz, monoklin); $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$ (braun, kub.).

Alle Verbindungen sind schwerlöslich und sehr beständig gegen Säuren. Es wird angenommen, daß sie sich von P_2H_4 bzw. As_2H_4 ableiten.

Durch Umsetzung von Quecksilber(II)-halogeniden mit Quecksilberchalkogeniden wurden folgende, z. T. schon bekannte Verbindungen dargestellt:

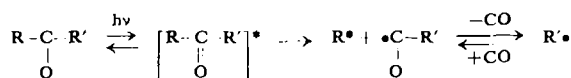
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ (fbl., kub.), $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ (fbl., kub.), $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ (gelb, kub.); $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ (hellgelb), $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ (gelb, rhomb.), $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ (gelb, kub.); $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{J}_2$ (ockergelb), $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{J}_2$ (hellrot), $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{J}_2$ (dunkelrot, monoklin).

Die Strukturaufklärung der kubisch kristallisierenden Verbindungen zeigt, daß es sich z. B. beim $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ um eine Sulfoniumverbindung mit dreibändigem Schwefel, Atombindung zwischen S und Hg und isolierten Cl^- -Ionen handelt.

Lichtinduzierte Decarbonylierungen von Ketonen

G. Quinkert, K. Opitz und J. Weinlich, Braunschweig

Die mit der Bildung von Alkyl-Radikalen verbundene photochemische Decarbonylierung von Ketonen ist an α,α' -phenyl-substituierten Ketonen in benzolischer Lösung un-



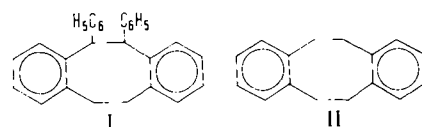
[51] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961).

[52] P. C. Guha u. D. K. Sankaran, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2109 (1937).

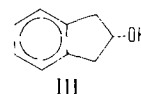
[53] P. C. Guha u. G. D. Hazra, J. Indian Inst. Sci. 22 A, 263 (1939); C. A. 1940, 2822.

tersucht worden. Unter Bedingungen, unter denen gesättigte Ketone, wie 3-, 6-, 7- oder 17-Steroidketone, Campher und Homocampher nicht decarboxylieren, geben die 1,3-di-, 1,1,3-tri- und 1,1,3,3-tetraphenyl-substituierten Aceton-Derivate praktisch vollständig CO ab. Die ausschließlich gebildeten nichtflüchtigen Reaktionsprodukte, Dibenzyl, ein Gemisch aus Dibenzyl, 1,1,2-Triphenyl- und dem symmetrisch substituierten Tetraphenyl-äthan sowie 1,1,2,2-Tetraphenyl-äthan, entstehen durch Kopplung der freigewordenen Benzyl-Radikale. Diese Reaktion verläuft außerhalb des Solvent-Käfigs im Ausmaß der statistischen Bildungswahrscheinlichkeit, da in Übereinstimmung mit der Beobachtung am 1,1,3-Triphenylacetone ein aus äquimolaren Mengen bestehendes Gemisch der beiden symmetrisch substituierten Di- bzw. Tetraphenylacetone bei der Belichtung Di-, Tri- und Tetraphenyläthan im Verhältnis 1:2:1 liefert.

α -Phenyl- β -indanon eliminiert ebenfalls CO rasch und vollständig. Zu über 80 % lassen sich die beiden cis/trans-Isomeren von I isolieren.



β -Indanon decarboxyliert in benzolischer Lösung kaum, in ätherischer Lösung zu ca. 50 %; II ist mit einer Ausbeute von niedriger als 5 % isolierbar. Das Bestrahlungsprodukt besteht zu fast 50 % aus III.



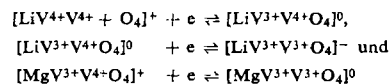
Die reversible Natur des Acylradikal-Zerfalls läßt sich experimentell an der Umsetzung reaktiver Radikale mit CO unter schließlicher Bildung von Ketonen demonstrieren.

Elektronenprozesse in Lithium-Magnesium-Vanadin-Spinellen

B. Reuter und J. Jaskowsky, Berlin-Charlottenburg

Spinnelle der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_2^{3+} + \text{V}_4^{4+})\text{O}_4$ [54] sind Halbleiter mit hoher Defektelektronenkonzentration und geringer Defektelektronenbeweglichkeit. Das Bändermodell ist zur quantitativen Behandlung des Systems ungeeignet. Ein atomistisches Modell dagegen führt zu einer Deutung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes und, in Verbindung mit der Fermi-Statistik, zu einfachen Ausdrücken für die Thermokraft. Es kann der Schluß gezogen werden, daß nicht, wie in Bandhalbleitern, die Defektelektronenkonzentration von der Temperatur abhängt, sondern ihre Beweglichkeit.

Die Thermokraft läßt sich darüber hinaus mit den Hilfsmitteln der Elektrochemie deuten, wenn man die Temperaturabhängigkeit von Redoxpotentialen berechnet, die den Elektrodenvorgängen



entsprechen. Der Zusammenhang zwischen der elektrochemischen und der quantenstatistischen Behandlung des Systems kann über die „Standardpotentiale“ der Redoxprozesse hergestellt werden.

Elektrische Leitfähigkeit von Silbersulfidbromid und Silbersulfidjodid

B. Reuter und K. Hardel, Berlin-Charlottenburg

An mit Ag kontaktierten Sinterkörpern von Ag_3SBr und Ag_3SJ wurde die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ zwischen 20 und 350 bzw. 400°C

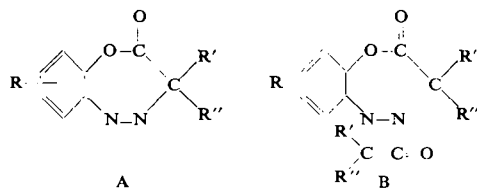
[54] Vgl. B. Reuter u. J. Jaskowsky, Angew. Chem. 72, 209 (1960).

im Vakuum und unter Ar gemessen. Danach beträgt bei 20 °C σ von Ag_3SBr 10^{-3} und von $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; bei 300 °C ist σ von $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ ca. $1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Am Umwandlungspunkt $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ} \rightarrow \alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ (235 °C, Umwandlung Ordnung \rightarrow Unordnung) nimmt σ sprunghaft um 1 Zehnerpotenz zu. Durch Aufnahme von Strom-Spannungskurven an der Zelle $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SX}/\text{C}^+$ (X = Br, J) bei 100–350 °C im Vakuum oder unter Ar [55] und durch *Tubandtsche* Überführungsversuche ($\text{Ag}/\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}/\text{Pt}$) bei 300–400 °C im Vakuum ergab sich, daß Ag_3SBr , β - und $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ im Gleichgewicht mit Ag gemischte Silberionen- und Elektronenüberschuleiter sind; allerdings überwiegt bei allen Temperaturen der Anteil der Kationenleitung bei weitem. Das stimmt mit den von *Reuter* und *Hardel* [56] ermittelten Strukturen überein. Im Diagramm $\log \sigma \sim 1/T$ erhält man für die Silberionen- und die Elektronenüberschuleitung von Ag_3SBr , β - und $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ Gerade. Beim $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ liegen σ_0 und die Aktivierungsenergie in derselben Größenordnung wie bei $\alpha\text{-AgJ}$.

Neue Reaktionen mit 1,2-Diazo-carbonyl-Verbindungen

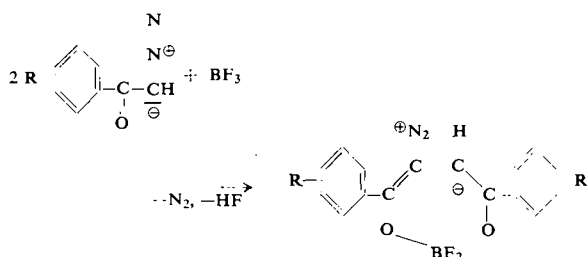
W. Ried, W. Bodenstedt, R. Dietrich und H. Mengler, Frankfurt/M.

Während bei der Thermolyse von o-Chinon-diaziden in Gegenwart von Diphenylketen „gemischte“ 2-Methylen-dioxole [57, 58] entstehen, gelingt es in der Kälte, Diphenylketen und andere Ketene an o-Chinon-diazide anzulagern. Je nach dem Mengenverhältnis an zugesetztem Ketene entstehen 1:1- oder 1:2-Addukte. Die Konstitutionsermittlung ergab, daß die 1:1-Addukte (A) Oxadiazepine darstellen, in denen sich bei den 1:2-Addukten an die farbgebende Azogruppe noch ein weiteres Molekül Ketene zu einem 4-Ring-Lactam angegliedert hat (B).



Die Mono-Addukte sind in Lösung in der Wärme teilweise in die Komponenten gespalten und wandeln sich dabei in die Di-Addukte um. Die Di-Addukte thermolysieren in inerten Lösungsmitteln unter N_2 -Abspaltung in „gemischte“ und „korrespondierende“ 2-Methylen-dioxole. 1,2-Diazoketone reagieren mit Ketenen immer zu β,γ -Butenoliden [59].

Aromatische Diazoketone bilden mit BF_3 -ätherat unter N_2 -Entwicklung 7-ringgliedrige resonanzstabilisierte BF_2 -Komplexe folgender Konstitution:



[55] Vgl. C. Wagner, Z. Elektrochem. 60, 4 (1956).

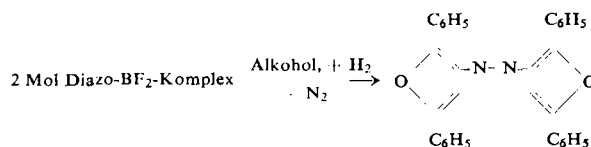
[56] Angew. Chem. 72, 138 (1960); Naturwissenschaften 48, 161 (1961).

[57] W. Ried u. R. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 639, 32 (1961).

[58] P. Yates u. E. W. Robb, J. Amer. chem. Soc. 79, 5760 (1957).

[59] W. Ried u. H. Mengler, Angew. Chem. 73, 218 (1961).

Sie kuppeln mit sich selbst und geeigneten fremden Partnern zu Azo-furan-Farbstoffen, z. B.:



Die völlige N_2 -Abspaltung aus dem Diazo- BF_2 -Komplex gelingt bereits in der Kälte in Alkohol mit Cu-Pulver, wobei sich unter „Wolff-Umlagerung“ 2,4-Diphenyl-Furan bildet.

Theorie zur Entstehung des Erdöls

Sir Robert Robinson, London

Die Annahme, Erdöl-Kohlenwasserstoffe seien nicht-biologisch entstanden (aus Metallcarbiden), wurde zugunsten einer biogenetischen Entstehung aufgegeben. In jüngster Zeit erlangte diese Frage aus geologischen Gründen erneutes Interesse. Indessen halten die meisten Forscher den biologischen Ursprung von Erdgas, Petroleum, Wachsen und asphaltartigen Substanzen für bewiesen.

Unglücklicherweise pflegen die meisten Forscher Lösungen zu bevorzugen, die völlig das eine oder das andere Extrem darstellen. Weil man Anzeichen für eine biologische Entstehung im Erdöl findet, wird angenommen, das gesamte Erdöl sei biologischen Ursprungs. Nach Meinung des Vortr. ist das Erdöl hingegen zu einem Teil biologisch und zum anderen Teil nicht-biologisch entstanden.

Die Beweise für einen (teilweise) biologischen Ursprung des Erdöls waren

- a) die Lage der Fundstätten (Cox 1946);
- b) die optische Aktivität einiger Fraktionen;
- c) die Anwesenheit von Vanadin- und Nickel-porphyrinen in Erdöl (Treibs 1935, 1939). Sie sind von der gleichen Art wie die Atmungspigmente im Tier- und Pflanzenreich.
- d) Das Überwiegen normaler Kohlenwasserstoffe mit ungerader Kohlenstoff-Zahl gegenüber solchen mit geradzahlgigen Kohlenstoff-Ketten;
- e) das Überwiegen von Naphthenen mit einem oder vier Ringen gegenüber solchen mit zwei oder drei Ringen.

Die kürzliche Entdeckung, daß Phytan und Pristan in Erdöl vorkommen, läßt sich dieser Liste hinzufügen, obwohl diese Substanzen auch durch Polymerisation von Isopren und Butadien entstanden sein könnten.

Die angeführten Merkmale sind stark ausgeprägt in Ölen aus jüngeren Meeressedimenten, schwächer (aber noch immer gut wahrnehmbar) in Ölen aus Miozen-Schichten und sehr schwach oder gar nicht in sehr viel älteren Ölen. Man nimmt allgemein an, daß die älteren Öle sich im Laufe der geologischen Perioden verändert haben, wobei zweifellos katalytische Prozesse eine Rolle spielen. Allerdings sind über diese Prozesse keine näheren Aussagen möglich. Angeblich sollen diese bemerkenswerten Umwandlungen nicht durch Temperaturen oberhalb 200 °C und nicht durch sonderlich hohe Drucke bewerkstelligt worden sein. Theorien, nach denen die Einwirkung von Bakterien, eine „Filtration“ über Einschlußverbindungen oder Äquilibrierungen eine Rolle spielen, wurden in Betracht gezogen und wieder verworfen.

Tatsächlich zeigen neuere Analysen gewisser Erdölfractionen, daß die Zusammensetzung relativ einfach ist, verglichen mit der großen Zahl isomerer Kohlenwasserstoffe, die anwesend sein könnten. Den Hauptanteil vieler Rohöle bilden n-Paraffine aller Kohlenstoff-Zahlen, wobei die Konzentration mit wachsender Kohlenstoff-Zahl monoton abnimmt. Die anderen Anteile machen weniger den Eindruck, als handle es sich um Abbauprodukte biologischen Ausgangsmaterials, sondern vielmehr als stellten sie modifizierte n-Alkane dar, deren Abwandlung entsprechend der bekannten Umwandlungsrich-

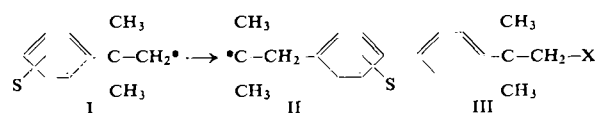
tung thermischer und katalytischer Prozesse verlief. Speziell spricht die Art der Nebenbestandteile alter Rohöle für einen hydrierenden Reformierungsprozeß, angewandt auf eine lückenlose Reihe von n-Alkanen.

Sollte sich diese Ansicht einer doppelten Entstehungsweise des Erdöls und seiner Begleiter als zutreffend erweisen, so ergeben sich einige Konsequenzen, die zu interessanten Spekulationen bezüglich des Ursprungs des Lebens auf der Erde Anlaß geben. Eine Möglichkeit ist die, daß n-Alkane nach Art einer Fischer-Tropsch-Synthese oder eines ähnlichen Prozesses erzeugt und später durch Reformierung unter hydrierenden Bedingungen modifiziert wurden. Solche Verbindungen könnten den Kohlenstoff für die ersten Synthesen von Aminosäuren (Urey, Miller) und Peptiden (Bahadur und Srivasta) und später für die ersten einzelligen Organismen geliefert haben. Höher entwickelte Lebensformen könnten vergesellschaftet mit den Ölen vegetiert und dabei eventuell biogenes Material beige-steuert haben (dessen relativer Anteil bis in die Neuzeit laufend größer wurde).

Der Substituenteneinfluß bei Radikalumlagerungen

C. Rüchardt, S. Eichler, R. Hecht und H. Trautwein, München

Relative Wanderungsgeschwindigkeiten substituierter Phenylreste wurden bei der Isomerisierung von β -Aryl-isobutyl-Radikalen (I) in Aryl-tert.-butyl-Radikale (II) mittels Konkurrenzmethoden bestimmt. Die Werte (Tab. I) sind, mit einzelnen Ausnahmen unabhängig davon ob die β -Aryl-isobutylradikale (I) der Decarboxylierung von β -Aryl-isovaleraldehyden (IIIX - CHO) [60], dem thermischen Zerfall von β -Aryl-isovaleriansäure-per-tert.-butylestern (III X - COO - O-tert.-Butyl) oder der Kharasch-Reaktion [61] von β -Aryl-isovaleriansäurechloriden (III X - Cl) entstammen.



Subst.	Aldehyde-decarboxylierung	Perester-zersetzung	Kharasch-Reakt.
p-CH ₃ O	0,35	0,36	0,78
p-F	0,38	0,40	0,28
p-CH ₃	0,65	0,76	
o-Cl	0,90	0,9	
unsubst.	1,00	1,00	1,00
o-CH ₃ O	1,10	—	0,40
m-F	1,45	—	1,27
m-Cl	1,55	1,33	
m-Br	1,70	1,58	
p-Br	1,79	1,90	
p-Cl	1,82	1,88	1,78
p-CN	19	—	

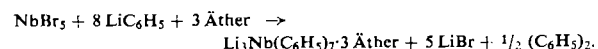
Tabelle 1. Relative Wanderungsgeschwindigkeiten

Der Substituenteneinfluß dieser intramolekularen radikalischen Alkylierung ist zehnmal größer als der intermolekulare Phenylierungen und teilweise durch einen polaren Substituenteneffekt [62] bestimmt. Die Wanderungsverhältnisse können als Kriterium zur Unterscheidung von Carbonium-, Carbanionen- und Radikalumlagerungen dienen.

Über eine metallorganische Verbindung des Niobs

Brigitte Sarry und Viktor Dobrusskin, Berlin

NbBr₅ und Lithiumphenyl reagieren in Äther unter N₂ nach:



[60] C. Rüchardt, Chem. Ber. 94, 2599, 2609 (1961); C. Rüchardt u. S. Eichler, Chem. Ber., im Druck.

[61] W. H. Urry u. M. S. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 66, 1438 (1944).

[62] P. D. Bartlett u. C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960).

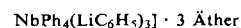
Der feinkristalline, schwarzviolette Niederschlag ist außerordentlich oxydations- und hydrolyseempfindlich, in trockenem Zustand pyrophor, nicht sublimierbar und thermisch instabil. Der Äther wird im Hochvakuum bereits bei Zimmertemperatur abgegeben, zwischen 40 und 50 °C tritt weitere Zersetzung ein.

Auch in Lösung wird der Äther abgespalten, in Benzol im Laufe von Tagen, in Dioxan sofort. Parallel läuft in Dioxan eine Abspaltung von LiC₆H₅, worauf der Farbumterschied zwischen den Lösungen in Benzol (schwarz-violett, allmählich in schwarz-blau übergehend) und Dioxan (kirschrot) zurückgeführt wird. Eine elektrolitische Dissoziation tritt nicht ein.

Die Verbindung ist paramagnetisch. Das magnetische Moment von 1,66 B.M. entspricht dem für Nb(IV) zu erwartenden Wert.

Das IR-Spektrum weist im Gebiet der Ringschwingungen Banden bei 1560 und 1539 cm⁻¹ auf. Die starke Verschiebung gegenüber der Normallage wird als Beweis für σ -Bindungen zwischen Nb und C₆H₅ angesehen. Die beiden Banden verschwinden bei Zersetzung der Substanz, während gleichzeitig eine für ungebundenes LiC₆H₅ charakteristische Absorption bei 1600 cm⁻¹ auftritt.

Eine Diskussion der Bindungsmöglichkeiten unter Berücksichtigung der Eigenschaften führt zu einer Formulierung der Verbindung als



Zur Kenntnis des Chlorgraphits

H. Seidel und R. Juza, Kiel

Im Anschluß an die magnetischen Untersuchungen der Einwirkung von Chlor auf Aktivkohle und Ceylon-Graphit wurden die Bildung und Zersetzung von Chlorgraphit, C₈Cl, untersucht, ausgehend von künstlichem spektroskopisch reinen Graphit SP2 oder Halogengraphit-Restverbindungen. Chlorgraphit bildet sich bei -78 °C aus reinem Graphit SP2 in 90 Tagen, aus C₂₉Cl in 17 Tagen, aus C₁₀₄Br schon in wenigen Stunden. Die Verbindung ist nur unterhalb -12 °C unter Chlor-Sättigungsdruck beständig. Bei -22 °C zersetzt sich reiner Chlorgraphit unter überschüssigem flüssigen Chlor in 300 Tagen in C₂₉Cl und Chlor, schwach brom-haltiger, aus C₁₀₄Br gebildeter Chlorgraphit schon in wenigen Stunden in C_{13,9}Hal und Chlor (Hal = 0,87 Cl + 0,13 Br).

Durch Debye-Scherrer-Aufnahmen von Chlorgraphit unter flüssigem Chlor bei -45 °C wurde gefunden, daß das Chlor in jede 2. Schichtlücke des Graphitgitters eingelagert wird. Dabei wird das Graphitgitter in Richtung der c-Achse um 50,5 % aufgeweitet.

Tensimetrische Abbauprobe bei -57,7 °C bzw. 60,2 °C zeigten, daß die Zusammensetzung der aus Graphit SP2 und Chlor gebildeten Verbindung nur C_{8,5}Cl analog zu der aus dem gleichen Graphit und Brom gebildeten Verbindung C_{8,5}Br ist. Das Abweichen von der wahrscheinlich idealen Zusammensetzung C₈Cl wird auf Gitterstörungen des hier verwendeten künstlichen Graphits zurückgeführt.

Umsetzung von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid

Th. Severin, Marburg/L.

Durch Umsetzung mit Natriumborhydrid lassen sich eine Anzahl von Polynitroaromaten unter Erhaltung der Nitrogruppen am aromatischen Kern reduzieren. Dabei entstehen zunächst durch Anlagerung von Hydrid-Ionen die Natriumsalze der entspr. aci-Nitrocyclohexane, die dann mit Säuren die zugehörigen Nitrocyclohexane (bzw. Nitrocyclohexene) ergeben. So erhält man z. B. aus 1.3.5-Trinitrobenzol 1.3.5-Trinitrocyclohexan und aus 1.8-Dinitronaphthalin 1.4-Dihydro-1.8-dinitronaphthalin. Analog wird 9-Nitroanthracen zu 9.10-Dihydro-9-nitroanthracen reduziert, das leicht unter Abspaltung von HNO₂ Anthracen ergibt. Als Beispiel

für Dinitrobenzol-Derivate sei 2,4-Dinitrochlorbenzol angeführt, das in 2-Chlor-3,5-dinitrocyclohexen übergeht. Analog reagieren 2,4-Dinitrobrombenzol und 2,4-Dinitrotoluol, während 3,5-Dinitrobenzoesäure in 3-aci-Nitro-5-nitro-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) übergeführt wird. Auch einige Nitrophenole sind dieser Kernreduktions-Reaktion zugänglich. Aus Natriumpikrat entsteht unter Ringsprengung 1,3,5-Trinitropentan. 2,4-Dinitronaphthol hingegen geht in eine Dihydro-Verbindung über, die wahrscheinlich eine der Nitrogruppen in der aci-Form enthält. Die bei der Einwirkung von Natriumborhydrid auf die Nitro-Aromaten entstehenden Salze lassen sich auch mit Formaldehyd und einem sek. Amin, vorzugsweise Piperidin, in gut kristallisierende Aminomethyl-Derivate überführen.

Chromatographie von Steroiden und Terpenen an käuflichen Kieselgel- und Aluminiumoxyd-Papieren

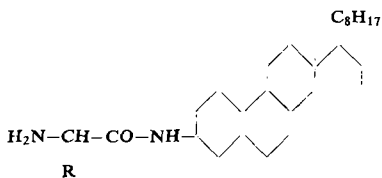
G. Snatzke, Bonn

Auf Papieren mit eingelagerten Pigmenten (Schleicher u. Schüll Nr. 288: Aluminiumoxyd-Einlagerung und 289: Kieselgel-Chargierung, je 35 bis 40 % anorganisches Pigment enthaltend; Whatman TAL/A 1 und 2 mit 3 bis 7,5 % Al_2O_3 und TAL/S 1 und 2 mit 7 und 11 % SiO_2) lassen sich schnell bei guter Trennfähigkeit Steroide und Triterpene chromatographieren. 50 ng Cholesterin sind im entwickelten Chromatogramm noch deutlich nachweisbar, der Zeitbedarf für eine Laufstrecke von 10 cm beträgt etwa 15–20 Minuten. Es wurden Systeme angegeben für die Trennung von C_{19} - und C_{21} -Steroiden, Sterinen und deren Derivaten, Gallensäuren, Spirostanolen, Cardenoliden, Glykosiden und Triterpenen.

Aminosäure-steroid-amide

P. Schellenberg, Stuttgart

Die Kondensation von Acyl-aminosäuren mit 3-Aminosteroiden der Cholestan-Reihe nach bekannten Methoden der Peptidchemie (Anhydrid-, Carbodiimid-, p-Nitrophenylester-, Chlorid-) führt zu Acyl-aminosäure-steroid-amiden. Als Amino-Schutzgruppe eignet sich besonders der Carbo-benzoxy-Rest, der wie üblich durch katalytische Hydrierung, auch selektiv neben einer Doppelbindung im Steroid-Teil, abgespalten werden kann, wobei die Aminosäure-steroid-amide entstehen, z. B.



Es wurde ein Verfahren zur Darstellung von reinem β -Amincholestan [63] angegeben, das bisher nur umständlich und in geringer Ausbeute erhalten wurde [64]. Setzt man Cholestan-3-on mit Diphenylmethylamin unter den Bedingungen der Leuckart-Wallach-Reaktion um, so läßt sich nach Verseifung der Formyl-Verbindung β -Benzhydrylamino-cholestan isolieren. Hydrierung an Palladium-Kohle führt zu β -Amino-cholestan. Die reduktive Debenzylierung von β -Benzylamino-cholestan [65] gelang bisher nicht.

[63] C. W. Shoppee et al., J. chem. Soc. (London) 1956, 1649.

[64] W. R. Hertler u. E. J. Corey, J. org. Chemistry 23, 1221 (1958); R. E. Havranek u. N. J. Doorenbos, J. Amer. pharm. Assoc. 49, 328 (1960).

[65] R. R. Sauers, J. Amer. chem. Soc. 80, 4721 (1958).

Zur photosensibilisierten O_2 -Übertragung auf Schwefel-Verbindungen. Neuer Weg zu Sulfoxyden

G. O. Schenck und C. H. Krauch, Mülheim/Ruhr (vorgetr. von C. H. Krauch)

Die photosensibilisierte O_2 -Übertragung auf Dialkyl- und Alkyl-aryl-thioäther (z. B. Di-n-butyl-, Di-isoamyl-, Di-tert-butyl-, Di-allyl-, Di-benzyl- Äthyl-p-tolyl-thioäther) liefert selektiv und mit guter Quantenausbeute (von 0,9 für Di-benzyl-thioäther bis 0,1 für Äthyl-p-tolyl-thioäther abfallend) die Sulfoxyde, wesentlich langsamer die Sulfone. Hexosedialkyl-mercaptale liefern die Monosulfoxyde.

Diphenyl-, Diphenylen-thioäther, Thiophen, Thianthren, Aneurin, Thiophthalsäureanhydrid, Essigsäure-S-äthylester, und nicht gespannte Disulfide bleiben unverändert.

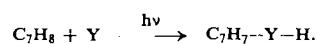
Als Photosensibilisatoren eignen sich solche, die den Sauerstoff nach rein biradikalischem Mechanismus übertragen (Askaridol-Synthese), wie z. B. Chlorophyll, Protoporphyrin, Rose Bengale, Methylenblau.

Durch univalente Addition von angeregten Photosensibilisatoren am Schwefel können reversible Photo-Addukt-Biradikale entstehen, deren ESR-Spektren in photostationären fluiden Systemen in Untersuchungen mit R. Wolgast gemessen wurden.

Photochemische Umsetzungen mit Cycloheptatrien

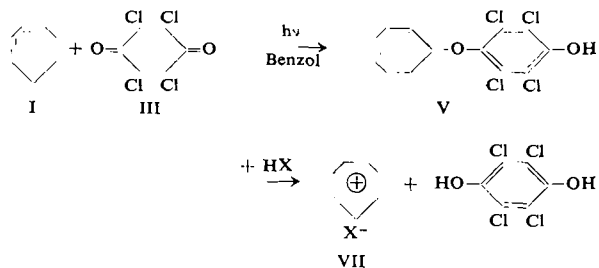
G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, B. Kim, G. v. Bünau und G. Pfundt, Mülheim/Ruhr (vorgetr. von E. Koerner von Gustorf)

Cycloheptatrien (I) addiert Maleinsäureanhydrid (II) photochemisch zum Diels-Alder-Addukt [66]. Mit Phenanthrenchinon bildet I ein Schönberg-Addukt [67]. Photodehydrodimernisierung von I mit Bengalrosa oder Durochinon unter O_2 -Ausschluß führt zum Doeringschen Dicycloheptatrienyl. Die photochemische Umsetzung von I mit $\text{Y} = \text{O}_2$, Chloranil (III) und Azodicarbonsäure-diäthylester (IV) verläuft hingegen unter substituierender Addition nach



Photosensibilisierte O_2 -Übertragung [68] auf I liefert ein instabiles Cycloheptatrienyl-hydroperoxyd, das in Tropon übergeht.

Durch saure Spaltung von V und VI lassen sich beliebige (z. B. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4$) Tropyliumsalze (VII) darstellen.



Das aus I + IV photochemisch (durch Addition eines phototrop-isomeren Biradikals aus IV an I) und thermisch [69, 70] entstehende VI addiert II und IV wie ein Norcaradien-Derivat.

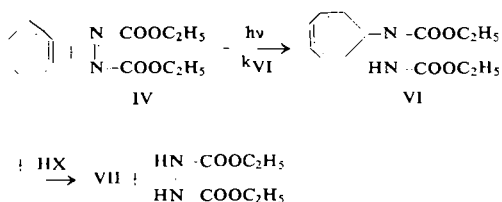
[66] K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953).

[67] G. O. Schenck, Z. Elektrochem. 64, 997 (1960).

[68] G. O. Schenck, Angew. Chem. 69, 579 (1957).

[69] G. O. Schenck, Plenarvortrag „Mehrzentrentermination“, Uppsala 6./7.7. 1961; Naturwissenschaften, im Druck.

[70] J. M. Cinnamon u. K. Weiss, J. org. Chemistry 26, 2644 (1961).



Acrylnitril und Azoisobuttersäure-dinitril haben keinen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit von VI; die Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ist gering (in Toluol: $k_1^{10} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ l/Mol·sek.; $E_A = 14,7$ kcal/Mol; $\Delta S = -34$ cal/Grad·Mol; in Acetonitril: $k_1^{10} = 12,9 \cdot 10^{-5}$ l/Mol·sek.; $E_A = 9,6$ kcal/Mol; $\Delta S = -48$ cal/Grad·Mol). Eine im Sinne von *R. Huisgen* und *H. Pohl* [71] über einen cyclischen Übergangszustand verlaufende Mehrzentrenreaktion stellt eine ungezwungene Deutung dieser Befunde dar.

Die saure Spaltung eines aus IV und 1,1'-Dicycloheptatrienylferrocen erhältlichen 1:1-Addukts führt unter Oxydation des zentralen Fe-II durch zunächst gebildete Tropylium-ionen zu substituierten Ferricinium-salzen.

Die Konstitution des Phosphorperoxyds [72]

Peter W. Schenk und Horst Vietzke, Berlin

Reaktionen von Alkali amididen mit Imiden der dritten bis fünften Gruppe [73]

Peter W. Schenk und J. B. P. Tripathi, Berlin

Neuere Untersuchungen zur Etardreaktion

H. Schildknecht und W. Föttinger, Erlangen-Nürnberg

Zur Vermeidung von halogenhaltigen Nebenprodukten bei der Oxydation von Olefinen mit Chromylchlorid wurde versucht, statt dessen Chromylacetat zu verwenden. Dieses oxydiert jedoch die zunächst entstehenden Aldehyde weiter zu Carbonsäuren. Bessere Ergebnisse erhält man mit Chromylbenzoat. Aber auch hier entstehen aus Cycloolefinen neben den gewünschten Dialdehyden u.a. Epoxyde; z.B. entstand aus Cycloocten nur zu 6 % Korksäuredialdehyd und 25 % Cyclooctenoxyd.

Nach elektronentheoretischen Überlegungen mußte für die Darstellung von Carbonyl-Verbindungen aus Olefinen besonders Chromyltrichloracetat geeignet sein. Das Reagenz wurde aus Chromtrioxyd und Trichlor-essigsäureanhydrid in CCl_4 dargestellt und konnte lange Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Mit Chromyltrichloracetat gelang die Oxydation von Cycloocten zu Korksäuredialdehyd (68 %), Cyclohepten zu Pimelinsäuredialdehyd (58 %), Cyclohexen zu Adipinsäuredialdehyd (46 %) und von Cyclopenten zu Glutarsäuredialdehyd (32,5 %). Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Oxydation über das Carbonium-Ion eines 1:1-Komplexes mit nachfolgender Bildung eines 1:2-Komplexes (1 Mol Olefin auf 2 Mol Chromylverbindung) läuft.

Synthese der Antibiotica Thiolutin und Aureothricin [74]

Ulrich Schmidt, Freiburg/Brsg.

[71] Chem. Ber. 93, 527 (1960).

[72] Vgl. Angew. Chem. 74, 75 (1962).

[73] Vgl. Angew. Chem. 74, 116 (1962).

[74] Angew. Chem. 74, 328 (1962).

Zur Thermochemie intermetallischer Phasen mit Atombindungen

Armin Schneider und R. Blachnik, Göttingen

Aus thermochemischen Daten kann man Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse ziehen. Auf intermetallische Verbindungen vom NaTi-Typ übertragen [75] sind für einen nicht-linearen Anstieg der Wärmeinhaltskurven 50 bis 100 °C unterhalb des Schmelzpunktes zur Deutung in Erwägung zu ziehen: 1) steigende Leerstellenbildung, 2) Bindungsauflockerung im Sinne einer Radiennormalisierung und damit ein Übergang von der Atombindung innerhalb des Ti-Teilgitters zu einer mehr metallischen. Anschließend an diese Beobachtungen wurde InSb thermochemisch untersucht. Dabei trat bei der Wärmeinhaltskurve des InSb eine Anomalie auf, die in der C_p -Kurve bei 575 °C ein Maximum bewirkt. Diese Tatsache wird als Erhöhung der Koordinationszahl in der Schmelze gedeutet; ein Befund, der durch die Annahme eines Abbaues von „kovalenten Resten“ zugunsten „metallischer Bindung“ (d.h. Erhöhung der Koordinationszahl und der Leitungselektronen-Konzentration) gedeutet werden kann. Eine analoge Beschreibung des Zustandes einer InSb-Schmelze geben *D. A. Petrov* und *V. M. Glazov* auf Grund von Viscositätsmessungen. In die erörterten Bindungsverhältnisse fügen sich die gemessenen Werte für Schmelzenthalpie ($5,9 \pm 0,3$ kcal/g.-at.) und Schmelzentropie ($7,4 \pm 0,4$ Cl/g.-at.) ein.

Fällung intermetallischer Phasen aus einem flüssigen Lösungsmetall

Armin Schneider und G. Strauss, Göttingen

Die Fällung intermetallischer Phasen aus einem flüssigen Lösungsmetall läßt sich formal in gleicher Weise beschreiben (Fällungsgerade bei Auftragung von p_A über p_B) wie die Fällung schwerlöslicher Verbindungen im wäßrigen Medium. Ist die Sättigungskonzentration der Phase klein (< 1 Mol %), kann Gültigkeit des Henryschen Gesetzes angenommen und somit aus analytisch bestimmten Konzentrationen die freie Bildungsenthalpie der gefällten Phase berechnet werden. Unter Verwendung von Magnesium als Lösungsmetall, wurden Fällungen der folgenden Phasen beobachtet und ausgewertet: Fe_2Zr ($p_L = 14$; $\Delta G = -8,5$ kcal \pm 1,0/Grammatom); Al_2Zr ($p_L = 11$; $\Delta G = -13,6 \pm 2$ kcal/Grammatom); Al_3Zr_2 ($p_L = 18$; $\Delta G = -12,8$ kcal \pm 2/Grammatom); Al_3Zr_4 ($p_L = 26$; $\Delta G = 10,4 \pm 2$ kcal/Grammatom); „ Fe_3Si “ ($p_L \approx 7$; $\Delta G = -8,4 \pm 1,5$ kcal/Grammatom); Mn_5Si_3 ($p_L \approx 4$; $\Delta G = -13 \pm 2$ kcal/Grammatom [76]); Ti_5Si_3 ($p_L \approx 24$; $\Delta G = -17,0 \pm 2$ kcal/Grammatom). Die praktischen Konsequenzen der Kenntnis dieser Fällungsbedingungen werden an Beispielen erörtert:

- Unerwünschte Zirkonverluste beim Legieren von Magnesium mit Zirkon in Gegenwart von Aluminium, Silicium u.a.
- Erwünschte Erniedrigung des Eisen- und Silicium-Gehaltes auf Konzentrationen unter 10⁻² % durch Zulegieren von Mangan zu Magnesium-Schmelzen und hierdurch bewirkte Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Magnesium.
- Beeinflussung des Erstarrungsgefüges von Magnesium-Legierungen durch geringe Mengen fein verteilter Keime, die durch Fällung in der Schmelze erzeugt werden, z.B. Ti_5Si_3 -Keime durch Titan-Mengen unter 10⁻²–10⁻³ %;

[75] Vgl. hierzu Z. anorg. allg. Chemie 286, 97, 118 (1956).

[76] Der von *L. Rossemyr* u. *T. Rosenquist* (Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Engineers 140, 140 (1962) für Mn_5Si_3 mitgeteilte Wert für $\Delta G = -5,2$ kcal erscheint uns im Zusammenhang mit unseren Werten und den von *D. A. Robins* u. *J. Jenkins* (Acta Metall. 3, 598 (1955) für analoge Silicide (Ti_5Si_3 usw.) ermittelten zu niedrig.

d) präparative Darstellung hochschmelzender Phasen in geeigneten Lösungsmetallen, z. B. β -SiC in Cu-Sb-Si-Schmelzen, die mit Kohlenstoff gesättigt sind [77].

Die Kristallstruktur des $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$

H. G. v. Schnering, Münster

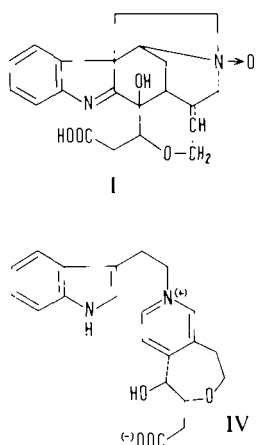
Über den Aufbau ternärer Hydroxyde im festen Zustand ist bisher nichts bekannt. Als erster Vertreter wurde $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ röntgenographisch untersucht. Hiernach gibt die Formel $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ nicht nur die Zusammensetzung sondern auch weitgehend die Konstitution dieser Verbindung im festen Zustand wieder: Jedes Zn ist planar von 3 O-Teilchen umgeben. Zwei weiter entfernte O-Partner ergänzen das Koordinationspolyeder zu einer gestreckten trigonalen Bipyramide. Jedes Na ist verzerrt oktaedrisch von 6 O-Teilchen umgeben. Kurze O-O-Abstände weisen auf Wasserstoff-Brückenbindungen hin. Die Lage der Wasserstoffatome konnte bisher nicht fixiert werden.

Das IR-Spektrum zeigt neben den starken Banden des stets anhaftenden Na_2CO_3 ($\sim 3000, 1440, 878, 705, 700 \text{ cm}^{-1}$) und H_2O im Bereich der Knickschwingungen $\delta(\text{OH})$ eine Reihe gut aufgelöster Banden, die dem $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ zugeschrieben werden: (~ 3000), 1072, 968, 922, 850, 799 cm^{-1} . Die Anwesenheit von ZnCO_3 , bas. ZnCO_3 und auch $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kann ausgeschlossen werden. — An etwa 2 n Na-alkalischen Zinkat-Lösungen wurden in diesem Bereich keine Absorptionen beobachtet.

Ein neuer Typ katalytisch aktiver Nickelkomplexe mit ungesättigten Nitrilen

G. N. Schrauzer und S. Eichler, München

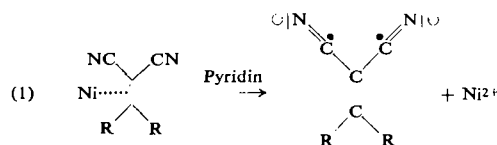
Als Liganden in Komplexen des Nickel(0) eignen sich bevorzugt Doppelbindungssysteme mit energetisch tiefliegenden, unbesetzten Zuständen. Diese können bei der Komplexbildung mit einem 3d-Orbital des Nickels in Wechselwirkung treten und so die Metall-Ligand-Bindung stabilisieren.



LCAO-MO-Berechnungen zeigen, daß die Energie des ersten unbesetzten Zustandes in ungesättigten Nitrilen, Dinitrilen, und Trinitrilen relativ tief liegen, so daß die Elektronen-Rückgabebindungen in den Nickelkomplexen einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Bindungsenergie liefern. Während bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Fumarnitril noch ein dem Bis-acrylnitril-nickel(0) analoges „Bis-fumarnitril-nickel(0)“ entsteht, ergibt die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Derivaten des 1.1-Dicyan- und 1.1.2-Tricyanäthylens Kom-

[77] Vgl. auch: F. A. Halden, Silicon Carbide, Conference on SiC, Boston, Mass. April 1959; Pergamon-Press 1960, S. 115; R. C. Ellis, ebenda, S. 124.

plexe vom Typ $\text{Ni}(\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2)$ bzw. $\text{Ni}(\text{RC}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2)$. Die roten bis dunkelvioletten Komplexverbindungen lösen sich in polaren Lösungsmitteln unter Spaltung der Nickel-Ligand-Bindung (Gl. 1):



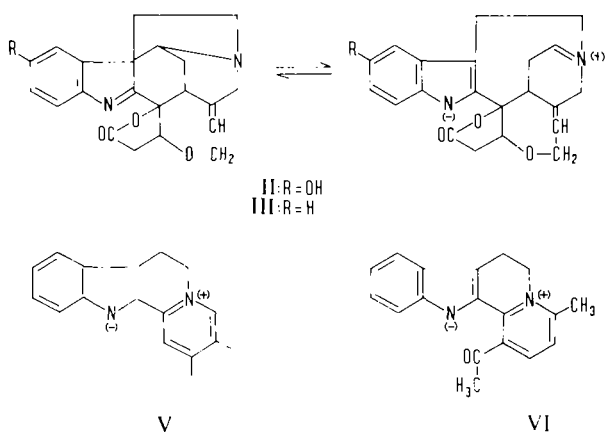
Die beiden Elektronen liegen in den entstehenden Anionen teilweise in einem tiefliegenden Triplett-Zustand vor, wie durch E.S.R.-Messungen nachgewiesen werden konnte. Magnetische Messungen an den festen Komplexen deuten darauf hin, daß die tiefliegenden Triplett-Zustände teilweise auch bereits im unsolvatisierten Zustand besetzt sind. Die Komplexe liegen somit an der Grenze der Existenzbereiche von π -Komplexen und Radikalanion-Salzen. Sie katalysieren sowohl die Cyclisierung von Alkinen als auch die Dimerisierung von Norbornadien. Des weiteren gelingt auch die katalytische Addition von Acrylnitril und Acrylestern an Norbornadien, die zu Derivaten des Quadricyclo-(2.2.1.0^{2,6}.2^{3,5})-nonans unter überraschend milden Bedingungen führt.

Ein Übergang vom Strychnin- zum Yohimbin-Typ der Indolalkaloide

Hans-J. Teuber und A. Walter, Frankfurt/M.

Isostrychninsäure reagiert mit Peressigsäure [78] nach dem Schema $-2 \text{ H} + 2 \text{ O}$ zur Indolenin-hydroxysäure I [79], die beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren einen γ -Lactonring schließt. Teilweise wird dabei der Aminoxyd-Sauerstoff unter Bildung von II [78] auf den aromatischen Kern übertragen. Schweflige Säure reduziert zur Base III, die in einer tautomeren Indolenin- und Indolform vorkommt [80].

III geht beim Erwärmen mit 2n HCl in IV über. Durch Stehenlassen in Methanol liefert IV zwei gelbe Stoffe vom Typ V (vermutlich autoxydable Dihydropyridin-Zwischenstufe).



Verbindungen vom Typ V erhält man auch aus III mit 5n HCl bei 50 °C oder beim Erhitzen in 90-proz. Methanol auf 120 °C. Die Spektren stimmen mit dem Spektrum des Grundkörpers V [81] überein.

[78] Vgl. H.-J. Teuber u. E. Fahrbach, Chem. Ber. 91, 713 (1958).

[79] Nämlich zu zwei Diastereomeren je nach Stellung der OH-Gruppe. Für die Umsetzungen wurde das in größerer Ausbeute anfallende und stärker saure Stereomere verwendet.

[80] l. c. [1] Formel XXV; vgl. auch J. A. Joule u. G. F. Smith, Proc. chem. Soc. 1959, 322.

[81] Vgl. J. chem. Soc. (London) 1958, 2024.

Die Möglichkeit des Brückenschlags zwischen Indol- α -Stellung und Pyridinkern wird durch die Bildung von VI aus Tryptamin und β -Keto-butyraldehyd-acetal (oder 1-Methoxy-butenon) bestätigt [82].

Neue mikrochemische Methoden in der Silicat-Analyse

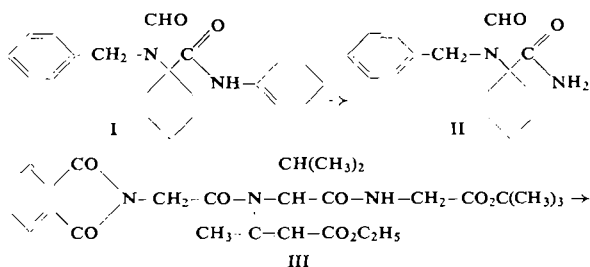
G. Tölg, Mainz

Vortr. berichtete über die quantitative Mikroanalyse von Gläsern und anderen mit Flußsäure zersetzbaren Silicaten [83].

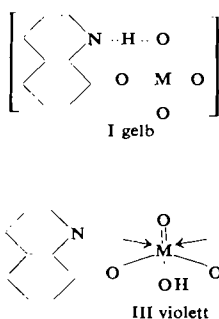
Neue α -Eliminierungen und α -Additionen [84]

F. Beck, E. Böttner, K. Offermann, K. Rosendahl, K. Sjöberg und I. Ugi, München

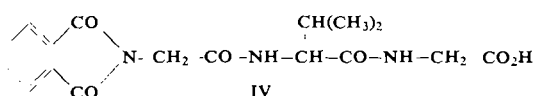
Die unter S-Acylierung und Rhodanwasserstoff-Abspaltung zu Phenylisocyanid (70 %) verlaufende Umsetzung von Thioformanilid mit Bromcyan in Gegenwart von Triäthylamin sowie die Darstellung von Δ^1 -Cyclohexenyl-isocyanid (58 %) aus 1-Cyan-cyclohexenyl-formamid mittels Kalium-tert.-butylat und Phosphoroxchlorid sind neue Isonitrilsynthesen durch α -Eliminierung.



Cyclohexanon-N-benzylimid läßt sich mit Ameisensäure und Δ^1 -Cyclohexenyl-isocyanid zu I (97 %) vereinigen, das durch verd. methanolische Salzsäure leicht zu II (93 %) und Cyclohexanon gespalten wird.



Aus Phthalylglycin, β -Amino-crotonsäure-äthylester, Isobutyraldehyd und Isocyanessigsäure-tert.-butylester wird III erhalten; anschließende schonende saure Hydrolyse führt zu IV (54 %) und Acetessigsäure-äthylester.



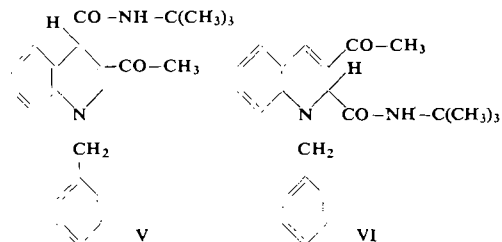
[82] H.-J. Teuber, Angew. Chem. 73, 161 (1962). — Die zusätzliche Verbrückung von Indol- und Pyridinkern unter Bildung einer Verbindung vom Typ V ist bereits von K.T. Potts u. Sir R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1955, 2675, als möglich erachtet worden. Der entsprechende Versuch mit einem Isochinolin- an Stelle eines Pyridinkerns mißlang jedoch.

[83] W. Geilmann u. G. Tölg, Glastechn. Ber. 33, 245 (1960); 30, 335 (1957); 31, 260 (1958); 33, 332 (1960); 33, 376 (1960); 34, 253 (1961); 35, 85 (1962); 35, 138 (1962); 35 (1962), im Druck.

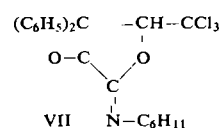
[84] Vgl. Angew. Chem. 74, 9 (1962).

5,5-Dimethyl- Δ^3 -thiazoliny-(2)-phenacetursäure bildet in Tetrahydrofuran-Wasser mit Isopropyl-isocyanid die cis-Form des Benzylpenicillin-isopropylamids, das allerdings unter den Reaktionsbedingungen zum Teil hydrolytischer Ringspaltung unterliegt.

tert.-Butyl-isocyanid addiert Benzylchinolinium- und Acetat-Ion wahrscheinlich zu V; dieses unterliegt innermolekularer C-Acylierung oder gibt nach einem cyclischen Mechanismus VI (46 %).



Diphenylketen, Chloral und Cyclohexyl-isocyanid gehen eine Tripecycloaddition zu VII ein.

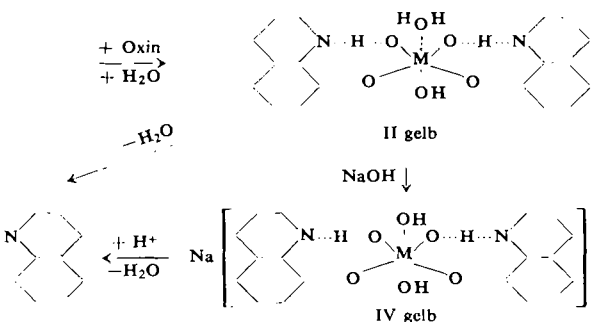


Vermutlich bildet sich aus Diphenylketen und Cyclohexyl-isocyanid ein polares Addukt, das mit Chloral unter 1.3-Addition reagiert.

Chelate des 8-Hydroxychinolins und einiger seiner Derivate mit Vanadin, Molybdän und Wolfram

F. Umland und W. Rachwitz, Hannover

VV und MoV bilden eine ähnliche Reihe von Verbindungen mit Oxin und Derivaten (5-Sulfo-, 5-Sulfo-7-Jod-, 2-Methyl- und dem 7-CMAB-Oxin [85]) nach folgendem Schema:



I kann mit Vanadin nicht erhalten werden, und II ist nur mit den Sulfoxinen, 2-Methyloxin oder als Na-Salz IV nachzuweisen. Beim Mo entsteht III erst nach längerer Zeit aus dem wasserlöslichen Oxiniumester I über II. Die MoV-Verbindung III mit CMAB-Oxin ist überraschend oxydationsbeständig. Gut extrahierbar oder fällbar sind nur Verbindungen vom Typ III. Die Mo-Oxinverbindung II kann teilweise mit Chloroform extrahiert werden.

Die Neigung, in wäßriger Lösung, z. B. mit Sulfoxinen, (1:1)-Komplexe zu bilden, ist auch bei MoVI und WVI vorhanden. WVI wird mit Oxin/Chloroform-Lösung sogar als (1:1)-Komplex extrahiert.

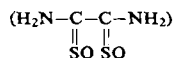
Durch Verwendung verschiedener Oxin-Derivate und Kombination entspr. Verfahren sind selektive photometrische Bestimmungen von V, Mo und W möglich.

[85] F. Umland u. K.-U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 177, 244 (1960).

Oxydationen an bifunktionellen Thioamiden

W. Walter, Hamburg

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Oxydationen an multifunktionellen Thioamiden [86] wurde über die Reaktion des Dithio-oxamides mit H_2O_2 berichtet. Es entstehen drei Reaktionsprodukte, die durch ihre Reaktion mit Eisen-(III)-chlorid als Thioamid-S-oxyd erkannt werden, eine der Verbindungen konnte isoliert und als Dithiooxamid-bis-S-oxyd



erkannt werden. Durch Oxydation von Monothiooxamid wurde das Monothiooxamid-S-oxyd erhalten, das mit einer weiteren der drei bei der Oxydation des Dithiooxamides entstehenden Verbindungen identifiziert wurde. N-substituierte Dithiooxamide reagieren mit H_2O_2 unter oxydativer Eliminierung des Schwefels zu den entsprechenden Oxamiden, nur im Falle des N,N'-Bis(carboxymethyl)- und des N,N'-Bis(hydroxymethyl)-dithiooxamides konnten S-Oxyde als Zwischenstufen nachgewiesen werden. In der Reihe der substituierten Monothiooxamide tritt nur dann Sauerstoff in das Molekül ein, wenn eine primäre Thioamid-Gruppe vorliegt; die Amid-Gruppe wirkt also auf eine unmittelbar benachbarte Thioamid-Gruppe in gleicher Weise wie eine zweite Thioamid-Gruppe. Die Wirkung einer unmittelbar benachbarten Estergruppe auf die Thioamid-Gruppe ist dagegen deutlich anders. In der Reihe der Carbäthoxy-thioformamide kann die Thioamid-Gruppe unabhängig davon, ob sie primär, sekundär oder tertiär ist, zum Thioamid-S-oxyd oxydiert werden; das Carbäthoxy-thioformamid-S-oxyd und das Carbäthoxy-N,N-dimethyl-thioformamid-S-oxyd wurden isoliert.

Pro-anthocyanidine

K. Weinges, Heidelberg

Die nach der Theorie der Farbstoffchemie möglichen Leukobasen und Pseudobasen der Anthocyanidine [87] sind bisher nicht in freier Form isoliert worden. Bei den in der Natur nachgewiesenen, als Leuko-anthocyanidine bezeichneten Verbindungen handelt es sich um Hydroxy-flavandiole-(3,4), die kristallin isoliert wurden und als durch Wasseranlagerung stabilisierte Leukobasen anzusehen sind. Die Frage nach der Stabilisierung der Pseudobasen wurde durch Isolierung zusammengesetzter Pro-anthocyanide [88, 89] geklärt. Durch Einwirkung von Säuren zerfallen die zusammengesetzten Pro-anthocyanidine in ein Hydroxy-flavanol-(3) (Catechin) und ein Anthocyanidin. Das Hydroxyl 3 des Catechins bildet mit dem Hydroxyl 2 einer hydratisierten Pseudobase eines Anthocyanidins eine Ketalbindung, wodurch gerade die empfindliche Stelle einer Pseudobase stabilisiert wird.

Anomale Reaktionen

von 2-Trifluormethyl-oxazolonen-(5)

F. Weygand, W. Steglich, H. Tanner und B. Spiess, München

2-Trifluormethyl-oxazolone-(5) lassen sich nicht nur aus Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid durch Erhitzen, sondern vorteilhaft auch aus N-TFA-Aminosäuren mit POCl_3 /Pyridin in Methylenchlorid darstellen. Nach der zuletzt genannten Methode konnte in der Seitenkette optisch aktives Oxazolone aus N-TFA-L-Isoleucin dargestellt werden, mit der Trifluoressigsäureanhydrid-Methode fand Racemisierung statt.

[86] W. Walter u. J. Curtis, Liebigs Ann. Chem. 649, 88 (1961).

[87] K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 8, 336 (1960).

[88] K. Weinges, Chem. Ber. 94, 3032 (1961).

[89] K. Freudenberg u. K. Weinges, Angew. Chem. 74, 182 (1962).

Die 2-Trifluormethyl-oxazolone-(5) gehen [90] bei der Hydrolyse in α -Ketosäuren über und geben mit Mercaptanen in Eisessig/HBr Mercaptole von α -Ketosäuren. Überraschenderweise kondensieren sie in Eisessig ohne Durchlaufen der α -Ketosäurestufe mit aromatischen oder heterocyclischen o-Diaminen zu Pyrazin-Derivaten. So erhält man mit o-Phenylendiamin direkt 2-Hydroxy-3-alkyl-chinoxaline oder mit 2,4,5-Triamino-6-isopropoxy-pyrimidin in gerichteter Reaktion 9-Alkyl-xanthopterin (nach der Hydrolyse der Zwischenprodukte).

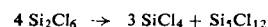
Die Hydrolyse der 2-Trifluormethyl-oxazolone-(5) zu α -Ketosäuren und Trifluoracetaldehyd wurde an Hand der UV-Spektren am 2-Trifluormethyl-4-methyl-oxazolone-(5) kinetisch untersucht. Durch das Auftreten von isobestischen Punkten beim Übergang des Oxazolonspektrums in das der Brenztraubensäure wurde bewiesen, daß die Reaktion eindeutig verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark vom pH-Wert abhängig. Unter pH 2 liegt H-Ionen-Katalyse vor, von pH 2 bis 6 ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und über pH 6 setzt OH-Ionen-Katalyse ein. Messungen in Pufferlösungen zeigten, daß die Reaktion allgemein basenkatalysiert ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist danach in saurem Medium die Isomerisierung in die Pseudo-oxazolone-Form (Doppelbindung in 3,4-Stellung), der schnelle Hydrolyse folgt. In alkalischem Medium geht die Isomerisierung über ein mesomeriestabilisiertes Anion rasch vor sich und die Hydrolyse wird geschwindigkeitsbestimmend.

Spaltungsreaktionen an den Chlorsilanen

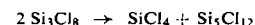
Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 und $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

E. Wiberg und A. Neumaier, München

Hexachlor-disilan soll unter dem katalytischen Einfluß von Trimethylamin in SiCl_4 und SiCl_2 disproportionieren [91]. Eine Nachprüfung ergab, daß nur 0,75 Mol SiCl_4 je Mol Si_2Cl_6 entstehen und daß das Siliciumsubchlorid die Bruttoformel „ $\text{SiCl}_{2,40}$ “ und die Molekulargröße $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ besitzt [92]. Die Disproportionierungsreaktion lautet also:

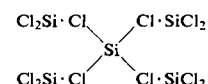


Das durch 3 h Stehenlassen von Si_2Cl_6 in Gegenwart katalytischer Mengen Trimethylamin bei Raumtemperatur zugängliche $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ bildet farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Fp 306°C (Zers.), die sich leicht in Äther und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff lösen und im Hochvakuum oberhalb von 50°C unzersetzt sublimierbar sind. Auch Si_3Cl_8 gibt in Anwesenheit von Trimethylamin $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$:



$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ bildet mit HCl bei $50-70^\circ\text{C}$ $\text{SiCl}_4 + 4 \text{ HSiCl}_3$. Überschüssiges Lithiumalanat hydriert $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ in ätherischer Lösung bei -100°C in 1 h zu einem Gemisch von 1 Mol SiH_4 und 4 Mol SiH_2 . Chlor führt $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ bei 200°C in langsamer, mehrtägiger Reaktion in 5 Mol SiCl_4 über.

Diese Reaktionen von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ sprechen für eine Struktur



und gegen eine „n-Pentan“- , „Isopentan“- oder „Neopentan“-Struktur, da in diesem Falle unter den Reaktionsbedingungen andere Reaktionsprodukte auftreten müßten.

Mehrtägige Einwirkung von Trimethylamin bei Raumtemperatur oder in der Wärme führt zur Disproportionierung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ („ $\text{SiCl}_{2,40}$ “) in SiCl_4 und chlor-ärmere Sub-

[90] F. Weygand u. W. Steglich, Angew. Chem. 73, 433 (1961). Die Reaktion wurde inzwischen an weiteren Beispielen studiert, und die Ausbeute an α -Ketosäuren konnte verbessert werden.

[91] C. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1953, 3409.

[92] Vgl. J. Amer. chem. Soc. 82, 751 (1960) u. Nucl. Chem. 17, 186 (1961).

chloride „SiCl₂<2,40“. In Übereinstimmung damit erhält man auch bei analoger mehrtägiger Einwirkung von Trimethylamin auf SiCl₂ über die Disproportionierungsstufe „SiCl₂,40“ hinaus chlorärmerer Produkte „SiCl₂<2,40“, deren Chlorgehalt – insbesondere beim Erhitzen – selbst unter den Wert des SiCl₂ sinken kann.

Relative Bindungslängen im Übergangszustand und Arrhenius-Parameter bei organisch-chemischen Reaktionen

A. V. Willi, Bern

Swain und Thornton [93] haben am Beispiel einiger nucleophiler Substitutionsreaktionen gefunden, daß in einem Übergangszustand R...Z...B eine Erhöhung der Elektronendonoreigenschaften von R die „reagierende Bindung“ zwischen R und Z verlängert und die „reagierende Bindung“ zwischen Z und B verkürzt. Dieses Ergebnis beruht auf qualitativen Schlußfolgerungen über die Ladungstrennung im Übergangszustand, aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittel-Polarität sowie auf gemessenen kinetischen Isotopeneffekten.

Die säurekatalytische Decarboxylierung von Salicylat-Ionen stellt eine elektrophile Substitution dar, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Angriff des Wasserstoffions auf den aromatischen Ring bildet. Für die verschiedenen substituierten Salicylat-Ionen bleibt die Aktionskonstante A (bzw. ΔS[‡]) nicht konstant, sondern steigt mit wachsender Aktivierungsenergie. Das wird auf die stärkere Annäherung der entgegengesetzten Ladungen im Übergangszustand bei schwächeren Elektronendonoreigenschaften des Substituenten zurückgeführt. Somit besteht auch hier Übereinstimmung mit der Swain-Thornton-Regel. Vor allem aber erkennt man an diesem Beispiel eine der Ursachen für die häufig beobachteten Beziehungen zwischen den Parametern der Arrhenius-Gleichung.

Die alkalische Hydrolyse von substituierten Benzamiden ist eine Ion-Molekül-Reaktion. Verschieden starke Lockerungen der zu lösenden C–N-Bindungen erzeugen Verschiedenheiten in den (ziemlich niedrigen) Deformationsschwingungsfrequenzen der Übergangszustände. Diese wirken sich nach den Gleichungen der statistischen Mechanik auch auf ΔS[‡] aus.

Addition von Dialkylaluminiumhydriden an Olefin-π-Komplexe des Nickels

G. Wilke, G. W. House und H. Breil, Mülheim/Ruhr

(Erscheint ausführlich in dieser. Ztschr).

Reversibilität der Dehydrobenzol-Bildung aus Arylhalogeniden und starken Basen

G. Wittig und R. W. Hoffmann, Heidelberg

Die Zersetzung von 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd zu Dehydrobenzol, Schwefeldioxyd und Stickstoff lieferte in Gegenwart von Halogenionen Halogenbenzole in beträchtlichen Ausbeuten. Damit läßt sich die Reversibilität der Bildung von Dehydrobenzol aus Arylhalogeniden und starken Basen beweisen. Konkurrenzversuche mehrerer Halogenionen um Dehydrobenzol zeigten, daß letzteres eine erstaunlich große Auswahlbarkeit besitzt.

[93] Tetrahedron Letters 6, 211 (1961).

Fraktionierung der löslichen Ribonucleinsäure

H. G. Zachau, M. Schweiger und F. Melchers, Köln

Aus der löslichen Ribonucleinsäure (s-RNA), die in der Proteinbiosynthese als Aminosäureüberträger fungiert, wurden nach drei Methoden Fraktionen isoliert, die einzelne Aminosäure-spezifische Transfer-Ribonucleinsäuren in angereicherter Form enthalten:

1. Perjodat-Behandlung einer s-RNA, die mit nur einer Aminosäure beladen ist, und Fraktionierung des Oxydationsproduktes mit einem Polyacrylsäurehydrazidharz [94].
2. Gegenstromverteilung des Tri-n-butylammoniumsalzes der s-RNA in einem Butanol- und Wasser-haltigen System [94].
3. Verteilungschromatographie des gleichen RNA-Aminsalzes an Cellulose-Säulen, wobei die Unterphase des Lösungsmittelsystems der Gegenstromverteilung als stationäre Phase und die Oberphase als mobile Phase benutzt wird.

Es wurden Aminosäure-spezifische Transfer-Ribonucleinsäuren erhalten, die auf der Basis eines Molekulargewichts von 30000 etwa 90 % rein sind. Die Analyse der angereicherten Valyl- und Seryl-Ribonucleinsäuren ergab:

1. Die komplementären Nucleotide (AMP/UMP bzw. GMP/CMP), die in der Gesamt-s-RNA jeweils angenähert im Verhältnis 1:1 vorkommen, treten in ungleicher Menge auf.
2. Das Oligonucleotidmuster, das durch Ribonucleasespaltung und Austauschchromatographie erhalten wird, ist bei den einzelnen Transfer-Ribonucleinsäuren charakteristisch verschieden.

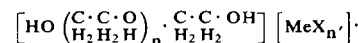
Extraktion anionischer Metallkomplexe unter Verwendung von Polyäthylenglykolen

Max Ziegler, Göttingen

Die Flüssig-flüssig-Extraktion anionischer Chloro-, Bromo-, Jodo-, Rhodano- und Saccharinato-Komplexe der Übergangsmetalle:

[PdCl ₄] ²⁻ [AuCl ₄] ⁻	[HgBr ₄] ²⁻ [PdBr ₄] ²⁻ [AuBr ₄] ⁻	[HgJ ₄] ²⁻ [PdJ ₄] ²⁻	[Fe(NCS) ₆] ³⁻ [Co(NCS) ₄] ²⁻ [Hg(NCS) ₄] ²⁻ [Pd(NCS) ₄] ²⁻	[CuSacch ₂] ⁻ [AgSacch ₂] ⁻ [AuSacch ₄] ⁻
---	---	--	--	--

unter Verwendung von Polyäthylenglykolen (oder deren Äthern) und von aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen als Extraktionsmitteln führt in nichtwäßriger Phase zu einer durch IR-Spektren belegbaren Stabilisierung von Oxonium-Verbindungen:



Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer(I), Kobalt, Eisen (und Aluminium als Lactat-Komplex) können nacheinander quantitativ aus der gleichen wäßrigen Lösung ihrer Salze extrahiert, und in nichtwäßriger Phase photometrisch oder gravimetrisch (z.B. als Ag₂S oder HgS) bestimmt werden. Die Extraktion von Polybromid- oder Polyjodid-Ionen erfolgt mit Verteilungskoeffizienten von etwa 10⁷. Kupfer ist als blauer Kupfer(II)-carbonato-Komplex in nichtwäßriger Phase in empfindlicher Reaktion photometrisch meßbar.

[VB 588]

[94] H. G. Zachau, M. Tada, W. B. Lawson u. M. Schweiger, Biochim. Biophys. Acta 53, 221 (1961).