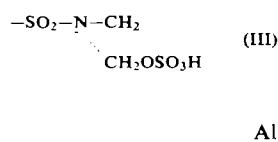


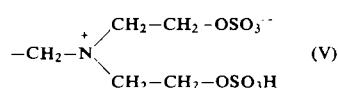
hebt die Aktivierwirkung auf; Verlängerung der Alkyl-Kette in I um eine CH_2 -Gruppe verringert die Reaktionsfähigkeit erheblich.

Substitution von R in II mit positiven Substituenten (Erhöhung der Elektronendichte im Amid-stickstoff) steigert die Reaktionsfähigkeit.

Zur Deutung der Reaktion mit der Faser wurde eine besonders reaktionsfähige Zwischenstufe formuliert:



Die Gruppierung $\text{CH}_2-\text{N}^+\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ (IV) ist wegen der stark basischen Natur des Stickstoffs sehr reaktiv, verleiht dem Farbstoff wegen Zwitterionenbildung aber keine Löslichkeit. Hohe Reaktionsfähigkeit mit der Faser bei guter Löslichkeit bringt die Gruppierung



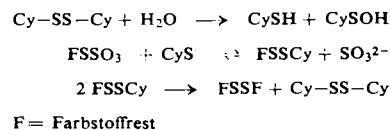
Farbstoffe mit Gruppierung I reagieren möglicherweise nicht nur mit Cellulose, sondern kondensieren evtl. über den aciden Wasserstoff mit sich selbst.

Levafixfarbstoffe enthalten, nach Vortr., neben Gruppierung I bzw. II keine löslichmachenden Gruppen, besitzen keine Substantivität und bringen den Praktikern daher keine Auswaschprobleme.

Verhalten von Farbstoffen mit Thiosulfat-Gruppen beim Färben von Wolle

F. Osterloh, Frankfurt/M.-Hoechst

Thiosulfatgruppen-haltige Farbstoffe reagieren mit Cystin nach folgendem Schema über ein gemischtes Disulfid, dessen Existenz von Votr. nachgewiesen werden konnte:



Das in der zweiten Reaktionsstufe freigesetzte Sulfit-Ion wandelt Cystin in Cystein um, das sich mit weiterem Farbstoff umsetzen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei pH 8 bis 9 am höchsten. Vorr. konnte zeigen, daß auf der Wollfaser der Farbstoff gleichermaßen mit -SH-Gruppen der Wolle reagiert und dabei sehr waschunrechte Färbungen erhalten werden. Bei Gegenwart von Thiol-Blockern, z. B. Di-vinylsulfon, wird jedoch die Reaktion mit den -SH-Gruppen blockiert und es resultieren waschunrechte Färbungen.

In der Diskussion machte Zahn darauf aufmerksam, daß bei pH 8 bis 9 auch das Zersetzungsmaximum von Cystein liegt.

[VB 604]

Untersuchungen über Autoxydationen

W. Treibs, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Freiburg/Südbaden, am 8. Juni 1962

Bei Autoxydationen werden häufig komplexe Reaktionsgemische erhalten, da die primär entstehenden peroxydischen Verbindungen je nach den Versuchsbedingungen Sekundärreaktionen (Wasserabspaltung, Übergang von Hydroperoxyden in Dialkylperoxyde, Kettenreaktionen, Abgabe des aktiven Sauerstoffs sowie Umlagerungen über Carbeniumionen) unterworfen sind, und labile Zwischenprodukte (besonders Aldehyde) nicht faßbar sind.

Zwecks Stabilisierung und präparativer Gewinnung der ersten Umlagerungsprodukte schlug Vortr. zwei Wege ein:

1. Behandlung von Alkylbenzolen und Olefinen im Druckautoklaven mit Sauerstoff bei höheren Temperaturen in Gegenwart wäßriger Laugen oder Carbonat-Lösungen, wobei aromatische Carbonsäuren (z. B. aus Xylolen) sowie Paraffinmono- und -dicarbonsäuren (z. B. aus Ölsäuren) in brauchbaren Ausbeuten erhalten wurden (Diplomarbeiten *H. Walther* und *M. Rothe*, Leipzig 1952, unveröffentlicht).

2. Sauerstoff-Behandlung der Substrate in Alkoholen in Gegenwart von Protonen, wobei sofortige Umlagerung der primären peroxydischen Verbindungen über Carbenium-Ionen in Halbacetale stattfindet, die ihrerseits durch augenblickliche Überführung in sauerstoff-beständige, chromatographisch und gaschromatographisch leicht trennbare Vollacetale stabilisiert werden.

Damit können erstmalig in einem Schritt durch Autoxydation aus sauerstoff-aktiven organischen Verbindungen Aldehyde bzw. ihre Acetale dargestellt werden (Diplom- und Doktorarbeiten Leipzig: *J. Thörmel* (1956 und 1960), *E. Heyner*, *G. Mann* (1957 und 1961) und *R. Schöllner* (1959 und 1961)).

IVB 6011

Lichtabsorptionseigenschaften und photochemisches Verhalten bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle

H. L. Schläfer, Frankfurt/M. [1]

GDCh-Ortsverband Nordbayern, Erlangen, am 12. Juni 1962

Die photochemischen Prozesse bei Einstrahlung in die kurzwelligen intensiven Charge-transfer-Banden sowie die langwelligen paritätsverbotenen Ligandenfeldbanden von Übergangsmetallkomplexen wurden diskutiert.

Im Bereich der Charge-transfer-Banden beobachtet man infolge photochemischer Red-Ox-Prozesse häufig einen Zerfall der Komplexionen (wässrige Lösungen von Aquo-Komplexen zersetzen sich unter O_2 bzw. H_2 -Entwicklung, Oxalatokomplexe zerfallen unter CO_2 -Entwicklung, Azidokomplexe mit N_3^- als Ligand unter N_2 -Entwicklung).

Bei Einstrahlung in die den $d \rightarrow d$ -Übergängen zuzuordnenden Ligandenfeldbanden werden in manchen Fällen Liganden-austausch- bzw. Isomerisierungsreaktionen, die bereits mit vergleichsweise geringer Geschwindigkeit als Dunkelreaktionen ablaufen, merklich beschleunigt.

Am Beispiel der Cr³⁺-Komplexe, wo photochemische Red-Ox-Reaktionen bisher nicht beobachtet wurden, wurde gezeigt, daß es möglich ist, die experimentellen Befunde bei Einstrahlung in die Ligandenfeldbanden zu verstehen, wenn man annimmt, daß der bei ca. 40 kcal/mol auf der Energieskala liegende metastabile langlebige Dublett-Zustand (mittlere natürl. Lebensdauer $1/10 - 1/100$ sec) für die Photochemie verantwortlich ist.

[1] Vgl. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. (Neue Folge) 11, 65 (1957); Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae 18, 375 (1959); Z. Elektrochem. 64, 887 (1960); H. L. Schläfer, O. Kling u. E. Nikolski, unveröffentlicht.