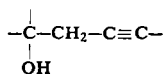
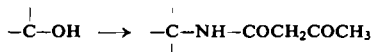


An Stelle der α,β -ungesättigten Ketone können auch β -Hydroxy- oder β -Haloketone eingesetzt werden. Propargylcarbinole



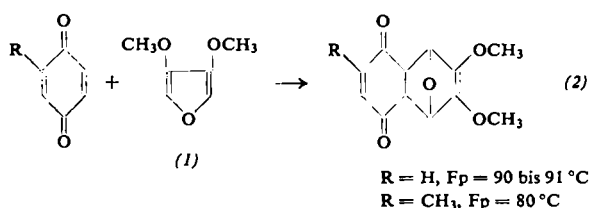
geben nach Zusatz von $HgSO_4/H_2O$ zur Reaktionslösung dieselben 3-Acyl-dihydropyridone. Tertiäre Carbinole liefern substituierte Acetoacetamide:



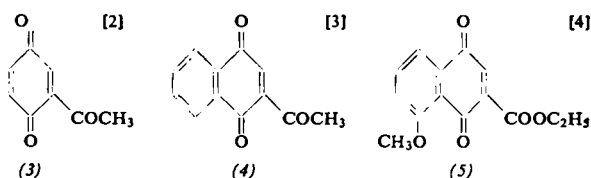
Die neue Reaktion stellt eine Erweiterung der *Ritter-Graf*-Reaktion dar. Sie ist dieser gegenüber aber wegen des bifunktionellen Charakters des Acetoacetamid-Restes vielseitiger.

Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Furanen und Chinonen

Chinone konnte man bisher nicht mit Furan nach Diels-Alder umsetzen. Die Reaktion gelingt jedoch leicht mit dem aktivierten 3,4-Dimethoxyfuran (1):

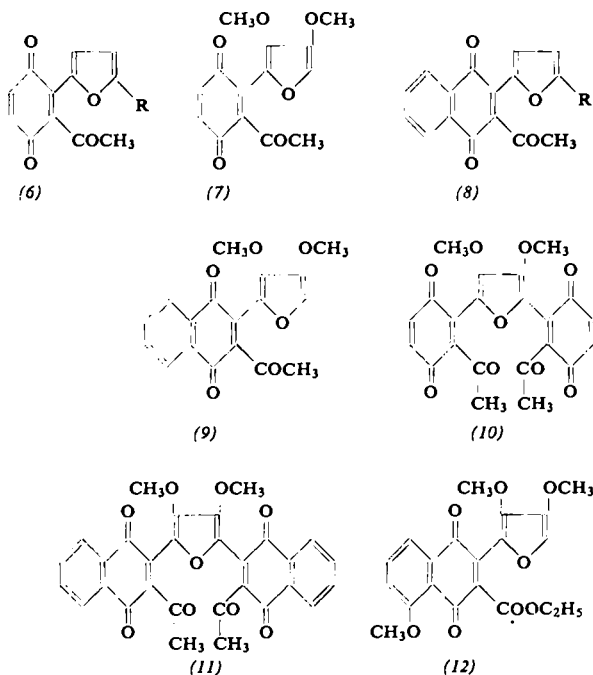


Reaktionsprodukte sind Endioläther vom Typus (2) [1]. Anders verläuft die Reaktion mit negativ substituierten Chinonen, z. B. mit (3), (4) und (5).



- [1] C. H. Eugster u. A. Hofmann, *Chimia* 15, 518 (1961).
[2] C. H. Eugster u. P. Bosshard, *Chimia* 15, 528 (1961).

Ihre Umsetzungsprodukte mit Furanen sind die ortho-furylierten Chinone, bzw. deren Hydrochinone (6–12).



- (5) $\text{Fp} = 102-103^\circ\text{C}$; (6) $R = H$ $\text{Fp} = 123-124^\circ\text{C}$
 $R = CH_3$ $\text{Fp} = 121-122,5^\circ\text{C}$
(7) $\text{Fp} = 87^\circ\text{C}$ $R = CH_2-COOEt$ $\text{Fp} = 84-87^\circ\text{C}$
(8) $\text{Fp} = 123-124^\circ\text{C}$ ($R = H$)
 $\text{Fp} = 129-130^\circ\text{C}$ ($R = CH_3$)
(9) $\text{Fp} = 140-142^\circ\text{C}$, Hydrochinon $\text{Fp} = 120-122^\circ\text{C}$
(10) Hydrochinon $\text{Fp} = 193,5-194^\circ\text{C}$; Chinon kein Fp
(11) $\text{Fp} = 201-204^\circ\text{C}$
(12) $\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$.

Über Reaktionen an (6) ($R=H$) wurde berichtet [5]. Sie verlaufen am Furanrest unter Beteiligung der orthoständigen Carbonyl-Gruppe.

[VB 649]

- [3] C. H. Eugster u. P. Bosshard, *Chimia* 16, 45 (1962).
[4] C. H. Eugster u. R. Good, *Chimia* 16, 343 (1962).
[5] C. H. Eugster u. P. Bosshard, *Chimia* 15, 530 (1961).

Verein Österreichischer Chemiker

Wien, am 12. Oktober 1962

Aus den Vorträgen:

Ringschlußreaktionen in der Zuckerreihe

V. Prey, Wien

Durch Acyloinkondensation des Tetramethylzuckersäure-dimethylesters, nach einer Methode zur Darstellung makrocyclischer Acyloine, erhält man in guter Ausbeute Monohydroxytetramethoxy-cyclohexanon. Dessen Entmethylierung ergibt eine Substanz mit den typischen Reaktionen, dem IR-Spektrum und dem R_f -Wert (im Dünnschichtchromatogramm) der epi-meso-Inosose. Nach der Konformationslehre sind vier Inososen, von denen zwei energetisch begünstigt sind, darunter die epi-meso-Inosose, zu erwarten. Durch Reduktion der Inososen erhält man ein Gemisch von Inositen, in dem der meso-Inosit und der epi-Inosit durch Dünnschichtchromatographie festgestellt werden können.

Durch einen biochemischen Test ergibt sich, daß der meso-Inosit zu 64 % vorhanden ist.

Kalorimetrische Untersuchungen von Koordinationsreaktionen

V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, Wien

Die Chloridionen-Affinitäten von Acceptorchloriden wie $SbCl_5$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ sind in Lösung von Phosphoroxchlorid auf Grund spektrophotometrischer und potentiometrischer Ergebnisse bekannt. Die Chloridionen-Koordination verläuft dabei gegen die Konkurrenz der Solvation (O-Koordination), da die Acceptorchloride zunächst mit dem Lösungsmittel über den Sauerstoff koordinierte Solvate bilden. Um ein Maß der Acceptorstärken der Chloride gegenüber dem

Lösungsmittel zu erhalten, wurden die Solvatationsenthalpien bestimmt. Unter Berücksichtigung der Verdampfungs- und Sublimationswärmen liegen diese pro Koordinationsplatz zwischen 35 und 10 Kcal und nehmen in der Reihe $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{GaCl}_3 \sim \text{SnCl}_4 \sim \text{BCl}_3$ ab. Bei ersteren sind die Solvatationsenthalpien stark von der Konzentration abhängig, vermutlich zufolge des nur langsamen Abbaues von Polymerkörpern in stärker konzentrierten Lösungen.

Ferner wurden die ΔH -Werte für den Ligandentausch Solvens-Chlorid-Ion annähernd bestimmt. Diese liegen für SbCl_5 bei 6, für TiCl_4 bei 1,2 Kcal/Mol. Die Summe von Solvatationsenthalpie und Ligandentauschenthalpie entspricht der Wärmetönung des Bildungs-gleichgewichtes des Chlorokomplexes. Die experimentelle Anordnung gestattet es, entsprechende genaue kalorimetrische Messungen mit reaktionsfähigen Lösungsmitteln, wie Phosphoroxchlorid, auszuführen.

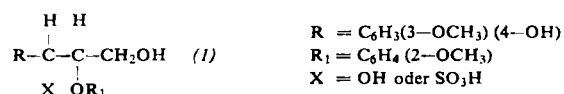
Neue Versuche zur β -Eliminierung

K. Kratzl, E. Wittmann und E. Risnyovszky, Wien

Gymnospermen-Ligninsulfosäure ist durch Alkali allein in Vanillin und Acetaldehyd bzw. Acetovanillon und Formaldehyd spaltbar [1]. Infusion von ^{14}C -markiertem Coniferin, markiert am C_3 oder C_2 der Seitenkette [2], zeigte, daß diese Spaltprodukte aus demselben Teil des Moleküls stammen.

Als eine β -Aryläther-Verknüpfung des Guajacylglycerins als wichtige Gruppierung des Lignins erkannt wurde, sulfitierten Votr. als Modell den β -Guajacyläther des Guajacylglycerins. Die Sulfogruppe tritt in α -Stellung ein (1). Diese Sulfosäure gibt bei anaerober, alkalischer Hydrolyse in hoher Ausbeute und, verglichen mit dem Abbau der Ligninsulfosäure, in ähnlicher Kinetik sämtliche obige Abbauprodukte. Der nicht sulfitierte β -Aryläther sowie Guajacylglycerin geben wie Lignin selbst diese Spaltung nicht.

Es wurden Modellgruppierungen hergestellt und untersucht. Für den Mechanismus der Reaktion bietet eine β -Eliminierungsreaktion eine plausible Erklärung.



Die stark elektronenanziehende Sulfogruppe, aber nicht eine Hydroxyl-Gruppe, lockert das Proton am α -C-Atom. Es bildet sich über ein Carbanion unter β -Eliminierung des Phenolat-Anions ein Zwischenprodukt, das nach Austausch der Sulfogruppe gegen $-\text{OH}$ die Enolform des ω -Hydroxypropionguajakons darstellt, das, als Aldol aufgefaßt, in Acetovanillon und Formaldehyd zerfällt. Findet eine sogenannte *Hibbertsche* Allyl-Umlagerung [3] statt, so bildet sich das 3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-1,3-dihydroxy-propen-1, das sich zum Aldol des Vanillins und Acetaldehyds (hydratisierter Coniferylaldehyd) umlagert. Dieses spaltet sich wieder reversibel in Vanillin und Acetaldehyd.

Verhalten von Halogeniden in Silicatgläsern

L. Merker, Würzburg

Silicatglasschmelzen können verschieden große Mengen von Halogeniden homogen lösen, ohne beim Erkalten erkennbare Entmischungen oder Kristallisationen zu zeigen. Besonders stark beeinflusst das gelöste Halogenid die Viskosität des Glases im Bereich tiefer Temperaturen (z. B. Transformations-temperatur), da beim molaren Austausch von Oxyd durch

[1] K. Kratzl, Mh. Chem. 78, 173 (1948); 80, 313 (1949); K. Kratzl, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 144 (1948).

[2] K. Kratzl u. G. Hofbauer, Mh. Chem. 89, 96 (1958).

[3] L. Mitchell u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 66, 602 (1944).

Halogenid $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Brückenbindungen im räumlichen Silicat-Netzwerk durch Si -Halogen-Trennstellen ersetzt werden. Bei üblichen Natron-Kalk-Gläsern läßt sich wegen der hohen Schmelztemperaturen (etwa 1400°C) und der hohen Flüchtigkeit der übrigen Halogenide nur der Einfluß von Fluorid verfolgen. Dabei beobachtet man besonders die Ähnlichkeit von Fluorid und Hydroxyl-Ion (als $\text{Si}-\text{OH}$ im Glas strukturell gebundenes Wasser) bezüglich der viscositätsherabsetzenden Wirkung, eine Ähnlichkeit, die kristallchemisch erklärlich ist.

Hoch-bleihaltige Gläser lösen relativ große Mengen sämtlicher Bleihalogenide; im Glas der Zusammensetzung $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$ lassen sich bis etwa 17 Mol % des PbO durch Halogenid ersetzen. Die Gläser lassen sich in abgeschmolzenen Kieselglasampullen herstellen; die Glasigkeit nimmt mit steigendem Halogengehalt zu.

Von den physikalischen Eigenschaften der Gläser ist neben der Dichte und der thermischen Ausdehnung bes. die Lichtbrechung interessant. Die Dichte sämtlicher halogenhaltiger Gläser ist geringer als die des entspr. Ausgangsglases; die thermische Ausdehnung nimmt in der Reihenfolge Fluor-Chlor-Brom-Jod stark zu; die Lichtbrechung wird durch Fluor und weniger durch Chlor erniedrigt, durch Brom und bes. Jod wird sie stark erhöht. Die Viskosität wird durch Fluor stark erniedrigt; Chlor läßt sie in einem weiten Konzentrationsbereich unverändert; Brom und bes. Jod erhöhen sie. Diese Eigenschaften lassen sich aus der Raumerfüllung, sowie den Eigenschaften und Bindungsverhältnissen der Bausteine erklären.

Die Infrarotspektren der Gläser lassen an dem Verhalten der OH-Banden (herrührend von Spuren von gelöstem Wasser) erkennen, daß Fluor vermutlich am Si gebunden, die übrigen Halogene am Pb gebunden vorliegen.

Über das Gift der Gelbbauch-Unke (*Bombina variegata*)

H. Michl und Gertrude Kreil-Kiss, Wien

Die Gelbbauch- oder Rotbauchunken (*Bombina variegata* L. bzw. *Bombina bombina* L.) scheiden bei Gefahr ein giftig wirkendes Hautsekret ab. Dieses reizt besonders stark die Schleimhäute; es ruft Niesen und Tränenfluß hervor und hämolysiert menschliche Erythrozyten bis zu Verdünnungen von 1:2000000. Die letalen Dosen (weiße Maus) sind etwa ein zehntel der der Viperidengifte.

Das lymphisierte Sekret enthält etwa 10 % 5-Hydroxytryptamin (Serotonin), 5 % basische Polypeptide, 20 % freie Aminosäuren und 20–30 % lösliche Proteine, z. T. mit Enzymcharakter. Die Zusammensetzung ist weit weniger von dem Fundort, der Ernährung oder der Jahreszeit abhängig, als die der Schlangengifte. Aus dem Unkensekret wurden mittels Verteilungschromatographie und Chromatographie an $^{\circ}\text{Sephadex}$ 25 vier Polypeptide isoliert und ihre Aminosäurezusammensetzung bestimmt. Eines der Peptide wurde in mg-Mengen hergestellt. Nach Abbaubersuchen mit Subtilisin und Chymotrypsin wurde folgende Sequenz vorgeschlagen: Ala-Glu-His-Phe-Ala-Asp(NH_2)₂.

Über den Zusammenhang von Kovalenzradien und Bindungslängen mit den Elektronegativitäten

O. E. Polansky und G. Derflinger, Wien

Schomaker und Stevenson [1] haben eine empirische Formel für die Bindungslängen

$$d_{AB} = r_A + r_B - c \cdot (\chi_B - \chi_A) \quad (1)$$

angegeben, in welcher $\chi_A < \chi_B$ die Elektronegativitäten, r_A und r_B die Kovalenzradien der Atome A und B, d_{AB} die

[1] V. Schomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 (1941).