

Polycyclische und aliphatische Kohlenwasserstoffe des Tabakrauches

C. Pyriki, Dresden

Eingehend auf die komplizierte Zusammensetzung des aus Gasen, Dämpfen und festen Partikelchen bestehenden Tabakrauch-Aerosols wurde speziell auf das Vorkommen einer Anzahl polycyclischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe hingewiesen. Während erstere hauptsächlich bei der Pyrolyse des Verrauchens entstehen, sind letztere bereits im Tabak vorhanden und gehen unzersetzt in größeren Mengen in den Rauch über. Es bestätigten sich nicht die Angaben, daß die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Tabaks beim Verrauchen von Zigaretten polycyclische Kohlenwasserstoffe, besonders das stark cancerogene 3,4-Benzpyren, liefern. Trotzdem werden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe verschiedentlich als co-cancerogen bzw. leicht cancerogen angesehen. Die von anderer Seite geäußerte Vermutung, daß es sich bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Tabaks (die schlechthin auch als „Wachse“ bezeichnet werden), um polymerisierte Fettsäuren handelt und nicht, wie früher angenommen, um Paraffine, konnte durch IR-Absorptionsmessungen und Parafin-Bestimmungen auf säulenchromatographischem Wege nicht bestätigt werden. Auf Grund dieser und anderer Untersuchungen ergab sich, daß die sog. „Tabakwachse“ im Durchschnitt zu 89 % aus geradkettigen Paraffinen von C₂₆ bis C₃₁ und C₃₂ bestehen. Weiterhin zeigte sich, daß die übrigen 11 % keine langkettigen aliphatischen Ketone, d. h. polymerisierte Fettsäuren aufweisen, sondern wahrscheinlich höhere aliphatische gesättigte Ester enthalten, die trotz der vorgenommenen Reinigung als Verunreinigung aus der Gruppe der Harze stammen.

Die Reduktion von Diacylperoxyden an der Quecksilbertropfelektrode

A. Rieche, Manfred Schulz und K.-H. Schwarz, Berlin

Es wurde die polarographische Reduktion von p- und m-symmetrisch disubstituierten Dibenzoylperoxyden in verschiedenen Grundeletrolyt-Lösungen untersucht. Der Einfluß von Substituenten auf das Halbstufenpotential der Reduktionsstufe der O–O-Bindung wird durch die Hammettsche Gleichung beschrieben. Dabei konnte erstmalig bei polarographischen Messungen das Auftreten von zwei Regressionsgeraden beobachtet werden, die sich in einem Punkte nach dem p-Chlor-Substituenten schneiden. Zur Erklärung der Änderung der Reaktionskonstanten wurden zwei verschiedene Spaltungsmechanismen der O–O-Bindung in Dibenzoylperoxyden diskutiert.

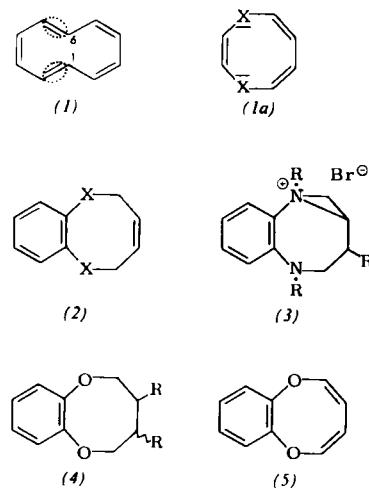
Über monocyclische 10- π -Elektronensysteme

W. Schroth, K. Kränke und J. Reinhardt, Leipzig

Hückels 4n + 2-Regel definiert das π -Elektronendezett ($n=2$) als die dem aromatischen Sextett nächstfolgende abgeschlossene Gruppe. Cyclodecapentaen (1), das einfachste monocyclische 10- π -Elektronensystem, existiert nicht, da die nach innen gerichteten H-Atome (1, C₁, C₆) einer zu großen sterischen Behinderung unterliegen. Durch isoelektronischen Austausch der diese H-Atome tragenden Doppelbindungen gegen zwei elektronenspendende Ringglieder (X = CH⁺, O, NR, S) leiten sich neue achtgliedrige 10- π -Elektronensysteme (1a) ab. Für X = CH⁺ läge das erst kürzlich als 10- π -Elektronenaromat interpretierte Cyclooctatetraen-Dianion vor[1]. cis-1,4-Dichlorbuten-(2) gibt mit Brenzkatechin das Benzo-dihydrodioxocin (2) (X = O), mit N,N'-Dimethyl-o-phenylen-diamin das analoge Dimethyldiazocin-Derivat (2) (X = N-CH₃), mit N,N'-Ditosyl-o-phenylen-diamin nach Stetter

[1] H. P. Fritz u. H. Keller, Angew. Chem. 73, 537 (1961); Z. Naturforsch. 16b, 231 (1961); Chem. Ber. 95, 158 (1962); T. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960).

(2) (X = NH). Die Wannen- bzw. Sesselform kommt bei (2) (X = O) trotz der Doppelbindung im deutlich langsameren Bromverbrauch als bei Brenzkatechin-tetramethylenäther zum Ausdruck (Relativgeschwindigkeiten in Eisessig 1:1,47). Bromaddition an (2) (X = NH, N-CH₃) in stark saurer Lösung führt zum Aziridino-diazepiniumsalz (3).



(2) (X = O) wurde sowohl zum cis- als auch trans-Diol (4) (R = OH) oxydiert. Pyrolyse (500 °C) der entspr. Diacetoxy-Verbindungen (R = OCOCH₃) liefert neben einer Reihe anderer Spaltprodukte Benzodioxocin (5) in geringer Ausbeute. Das Kernresonanzspektrum schließt ein eingeebnetes Molekül aus. Die Frage bleibt offen, inwieweit andere Heteroatome eine Einebnung des Moleküls ermöglichen.

Spektroskopische Untersuchungen, insbes. an Si- und Sn-organischen Verbindungen

H. Kriegsmann, K. Frigge, G. Seifert, R. Grimmer und G. Dube haben Polytetrafluoräthylen verschiedener Herkunft und Vorbehandlung mit einem Kernresonanz-Breitbandspektrometer (¹⁹F-Resonanz) infrarot-spektroskopisch und elektronenmikroskopisch untersucht. In den Kernresonanzspektren werden bis zu drei Signale verschiedener Breite beobachtet. Je nach Behandlung der Proben treten diese Signale mit verschiedener Intensität auf. Proben verschiedener Herkunft, aber gleicher Vorbehandlung, zeigen qualitativ gleiche, quantitativ aber unterschiedliche Spektren, was wahrscheinlich auf unterschiedliche Molekulargewichte zurückzuführen ist. Die dem amorphen Zustand zugeordneten IR-Banden zeigen in ihrer Intensität den gleichen Gang wie das schmalste, ebenfalls dem amorphen Zustand zugeordnete Kernresonanz-Signal (~ 1 Gauß). Zu den elektronenmikroskopischen Aufnahmen besteht ebenfalls eine befriedigende Parallelie.

Aus den Raman- und IR-Spektren des Monomethylzinntrichlorids und -bromids in wässrigen Lösungen schließen H. Kriegsmann und S. Pauly, daß Komplexe der Form [CH₃SnX₅]²⁻ (X = Halogen- bzw. OH) auftreten. Dabei zeigt das Bromid eine wesentlich geringere Komplexbildungstendenz als das Chlorid. H. Kriegsmann und H. Hoffmann können an Hand der IR- und Raman-Spektren der drei Komplexsalze [(CH₃)₃SnOH]₂(CH₃)₃SnBr, (CH₃)₃SnOH·(CH₃)₃SnBr·H₂O und [(CH₃)₃Sn]₃OB⁻ zeigen, daß sehr wahrscheinlich (CH₃)₃Sn⁺-Ionen neben (CH₃)₃SnOH, bzw. (CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃ vorliegen. Das Brom ist in allen Fällen ionogen gebunden. Die IR- und Raman-Spektren von Triphenylzinn-Verbindungen sowie einigen Trialkylzinn-Derivaten haben H. Kriegsmann und H. Geißler eingehend untersucht. Die Auswertung der Spektren von Triphenylzinnchlorid in verschiedenem Aggregatzustand ergibt, daß es im Gegensatz zum Trimethylzinnchlorid nicht über Sn-Cl-Sn-Brücken assoziiert. Triphenylzinnfluorid baut offensichtlich ein Ionengitter auf. Triphenylzinnhydroxyd assoziiert nicht