

## Reduktone

G. Hesse, Erlangen

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M., am 24. Januar 1963

Die Reduktone enthalten die Gruppierung



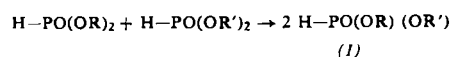
die ein neuartiges Verhalten, z. B. amphotere Salzbildung und Reduktionsvermögen zeigt. Weder die Kohlenstoff-Doppelbindung noch die Carbonylgruppe lassen sich in üblicher Weise reduzieren; letztere gibt auch keine Oxime. Die Reduktone sind mit Dicarbonylalkoholen isomer oder tautomer und werden meist daraus hergestellt. Am beständigsten sind die Formen, welche coplanare Chelate bilden können. Angrenzende aromatische Systeme können die Carbonylgruppen in ihre Resonanz einbeziehen und dadurch die Ausbildung der Reduktongruppe stören. Erstmals hergestellt wurden cis-trans-isomere Dimethyläther des Diphenylreduktions, Ninhydrinreduktion und sein Äther, 4,4-Dimethyl- und 4,4,5,5-Tetramethylreduktionsäure. Triosereduktion wurde erstmals über Distyrylcarbinol und Tartrondialdehyd synthetisiert. Cyclopentan-1,2,3-trion und 2,5-Diketocarbonylsäuren können sich in Dien-diole, die sich wie vinyloge Reduktone verhalten, umlagern. Typische Umwandlungen der Reduktongruppierung sind Redox-Disproportionierung sowie Oxydation mit Luft, Silberoxyd, Diazoniumsalzen und Perjodsäure. [VB 684]

## Über Lösungsvermittlung und die Synthese neuer Lösungsvermittler

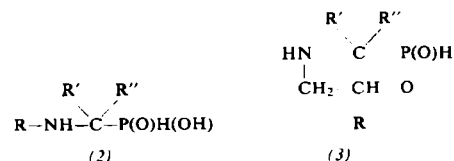
N. Kreutzkamp, Berlin-Dahlem

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 14. Februar 1963

Gemischte Diester der phosphorigen Säure (1) können durch Umsetzung der leicht zugänglichen symmetrischen Diphosphite in Gegenwart von etwas phosphoriger Säure erhalten werden:



Wird als R ein stark hydrophober und als R' ein stark hydrophiler Rest gewählt (z. B.  $\text{R} = -\text{C}_{18}\text{H}_{35}$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), so besitzen die Ester lösungsvermittelnde und emulgierende Eigenschaften und zeigen eine stark antioxydative Wirkung. Da letztere auf die Oxydationsstufe +3 des Phosphors zurückzuführen ist, wurden auch Phosphonigsäuren in die Untersuchung einbezogen. Die aus primären Aminen, Carbonylverbindungen



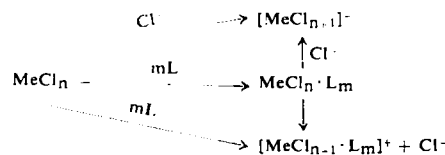
und unterphosphoriger Säure darstellbaren Amino-phosphonigsäuren (2) sind besonders geeignet. In die Säuren (2), die als Natriumsalze eingesetzt werden, können als Reste R, R' und R'' hydrophobe und hydrophile Gruppen in mannigfacher Kombination eingeführt und dadurch die Eigenschaften als Lösungsvermittler, Netzmittel und Emulgatoren vielfach variiert werden. Die besten Wirkungen besaßen ringförmige Ester (3), die aus den entsprechenden hydroxysubstituierten Säuren (2) durch Erhitzen gewonnen wurden. [VB 689]

## Wasserfreie Acceptorchloride in nicht-wässrigen Lösungen

V. Gutmann, Wien

GDCh-Ortsverband Berlin, 28. Januar 1963

Die charakteristischen Reaktionen eines Acceptorchlorides in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel (L) wurden an einem Schema näher erläutert.



Ionisation ist möglich a) durch direkten Halogenidionen-Übergang, b) aus dem Solvatkomplex und c) unter Bildung von Autokomplexen, welche über die Solvatkomplexe führt.

Nach einer Diskussion von Dissoziations- und Assoziationsmöglichkeiten wurden Gleichgewichte mit Chloridionen-Donoren diskutiert; die dabei festgestellten Koordinationsformen und die Chloridionen-Affinitäten der Acceptorchloride wurden besprochen. Chlorokomplexe entstehen in Acetonitril aus Triphenylchlormethan und Acceptorchloriden, welche das  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ -Ion unsolvatisiert enthalten, ohne Rücksicht auf die Natur des Acceptorchlorides. Als Ligandeneffekt wird die Erscheinung bezeichnet, daß Di- und Tetrachloride schwache, Tri- und Pentachloride starke Chloridionen-Acceptoren sind. Dabei wird ein freies Elektronenpaar als Pseudoligand gezählt (Ligandeneffekt des freien Elektronenpaares), d. h.  $\text{SbCl}_3$  verhält sich als Pseudotetrachlorid, und  $\text{TeCl}_4$  als Pseudopentachlorid. Es gelang, die relativen Chloridionen-Donorstärken der „Acceptorchloride“ in einigen Systemen festzulegen. [VB 677]

## Neues zum Substitutionsproblem bei den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen

GDCh-Ortsverband Essen, am 13. Dezember 1962

F. Asinger, Aachen

Bei der Monosubstitution der höhermolekularen, geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe wird der Substituent statistisch über die Kohlenstoffkette verteilt, wie Versuche zur Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung ergeben haben. Das Ausmaß der Substitution ist am Moleküleinde infolge der herabgesetzten Reaktionsfähigkeit des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe geringer. Nun wurde die Aufklärung der Verhältnisse bei der Disubstitution an Hand der Sulfochlorierung und Nitrierung in Angriff genommen. Für die Sulfochlorierung wurde n-Hexan-1-sulfochlorid, für die Nitrierung 1-Nitro-n-octan als Ausgangsmaterial verwendet, also Verbindungen, die einen Substituenten in bereits bekannter Stellung enthalten, was die Mannigfaltigkeit an möglichen Disubstitutionsprodukten herabsetzt.

Die Disulfochloride wurden thermisch zu den Dichloriden desulfiert, wobei nachgewiesen wurde, daß die Chloratome den gleichen Platz an den gleichen C-Atomen einnehmen, an denen vorher die Sulfochloridgruppen gebunden waren. Die Dichloride konnten quantitativ gaschromatographisch bestimmt werden. Es zeigte sich, daß eine geminale und vicinale Disubstitution nicht stattfindet, eine 1,3-Disubstitution noch sehr stark gehemmt ist, während von hier ab wieder statistische Verteilung des zweiten Substituenten über die Kohlenstoffkette zu beobachten ist.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Chlorierung von n-Hexan-1-sulfochlorid vor, eine Reaktion, die bekanntlich

neben der Sulfochlorierung stattfindet. Die 1.3-Disubstitution ist dabei erwartungsgemäß nicht so stark gehindert wie bei der Disulfochlorierung.

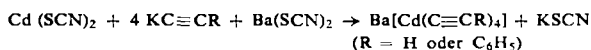
Bei der direkten Nitrierung von 1-Nitro-n-octan tritt ebenfalls keine geminale und vicinale Disubstitution ein. Zum Unterschied von der Sulfochlorierung ist hier die Disubstitution auch noch beim C-Atom 4 behindert. Erst vom fünften C-Atom an kann man wieder von einer etwa statistischen Verteilung des neu eintretenden Substituenten sprechen.

Die Stelle des Eintritts der zweiten Nitrogruppe wurde wieder gaschromatographisch ermittelt. Das 1.x-Dinitro-n-octan-Gemisch wurde durch die *Nefsch* Reaktion und anschließende Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch Behandeln der in Chloroform aufgeschlammten Dinatriumsalze mit überschüssigem Ozon in die entsprechenden Ketocaprylsäuren übergeführt, die alle auch synthetisch hergestellt und in Form ihrer Methylester gaschromatographisch getrennt werden konnten. [VB 681]

## RUNDSCHAU

**Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Produkten mit Hilfe der Gaschromatographie.** Nach O. N. Hinsvark und P. B. Beltz wird die Probe zunächst bei 1000°C mit Kupferoxyd als Kontakt zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden bis zur vollständigen Verbrennung der Substanz in einem geschlossenen System zurückgehalten, anschließend mit Helium als Treibgas ausgetrieben und gaschromatographisch bestimmt. Durch Anwendung eines Doppelsäulensystems ist es möglich, isotherm zu arbeiten und Kohlendioxyd und Wasser direkt nebeneinander zu bestimmen, vorausgesetzt daß alle anderen Verbrennungsprodukte vorher eliminiert werden. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 20B / -Me. [Rd 447]

**Acetylide des Cadmiums** stellten R. Nast und C. Richers dar. Aus Cadmiumdiphenyl und Phenylacetylen bildet sich in Äther bei Zimmertemperatur Cadmium-bis-phenylacetylid,  $\text{Cd}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , das in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Die farblose, kristalline Substanz ist äußerst hydrolyseempfindlich. In flüssigem Ammoniak löst sie sich bei -34°C leicht, bei -78°C fällt sie als farbloser, kristalliner Ammoniakat aus. Längeres Tempern bei 50°C ergibt wieder das ammoniak-freie Phenylacetylid. Das Ammoniakat kann auch aus Cadmiumamid und Phenylacetylen oder aus Cadmiumrhodanid und Kaliumphenylacetylid in flüss.  $\text{NH}_3$  gewonnen werden. Versetzt man Cadmiumamid in flüssigem  $\text{NH}_3$  mit Acetylen, so löst es sich unter Bildung von Cadmiumdiacetylid. Dieses ergibt beim Eindampfen Cadmiumcarbid  $\text{CdC}_2$ . Behandelt man eine Lösung von Cadmiumrhodanid in flüss.  $\text{NH}_3$  mit überschüssigem Kaliumhydrogenacetylid oder Kaliumphenylacetylid und gibt anschließend Bariumrhodanid zu, so erhält man die entspr. schwerlöslichen Barium-tetraalkinylcadmate:



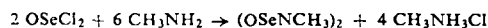
Z. anorg. allg. Chem. 319, 320 (1963) / -Ko. [Rd 496]

**Zur Bestimmung von Uran(VI)** eignet sich nach G. R. Rao und S. R. Sagi die Titration mit Eisen(II) in stark phosphorsaurem Medium. Das  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ -Redoxpotential fällt mit steigender  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Konzentration scharf ab und wird schließlich kleiner als das  $\text{U(VI)/U(IV)}$ -Potential. Zur Uran-Bestimmung versetzt man 4–8 ml der  $\text{U(VI)}$ -Lösung mit 30–65 ml sirupöser Phosphorsäure und titriert bei Zimmertemperatur unter Schutzgas mit einer Lösung von Mohrschem Salz in 0,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Endpunkt wird mit Methylenblau oder Thionin als Redoxindikator oder elektrometrisch bestimmt. Eisen(III) und Wolfram(VI) stören nicht, während Vanadin(V), Molybdän(VI) und Chrom(VI) stören. / Talanta 9, 715 (1962) -Ko. [Rd 457]

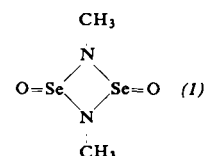
**Die Ermittlung der Zusammensetzung von Komplexen** nach der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variation macht Schwierigkeiten, wenn außer dem Komplex  $\text{AB}_n$  auch eine der Komponenten A oder B bei der Meßwellenlänge absor-

biert. In diesem Falle hilft eine von E. Asmus, A. Bull und F. Wollsdorf ausgearbeitete Methode: Man nimmt die Spektren der wie üblich hergestellten Job-Mischungen auf. Diejenigen Mischungen, die mehr (farbigen) Liganden B enthalten als der Komplexzusammensetzung entspricht, zeigen einen isobestischen Punkt. Die Absorptionskurven der Mischungen mit einem Mindergehalt an B gehen hingegen nicht durch den isobestischen Punkt. Trägt man den Extinktionsmodul für die Wellenlänge des isobestischen Punktes gegen den Molenbruch von B auf, so erhält man zwei Geraden, deren Schnittpunkt die Komplexzusammensetzung angibt. / Z. analyt. Chem. 193, 81 (1963) / -Ko. [Rd 494]

**Selenylmethylimid (1)** erhielten J. Goubeau und U. Weser aus Selenoxychlorid und Methylamin in Methylenchlorid bei -35°C:



Die Ausbeute beträgt 12%. (1) ist dimer und bildet farblose Kristalle vom Fp -25 bis -23°C. Im flüssigen Zustand polymerisiert es bei langsamem Anwärmen auf 20°C zu einer dunkelroten Masse, deren Farbe von nebenher entstandenem elementarem Selen herrührt. Bei raschem Erwärmen auf 20°C zersetzt sich (1) explosionsartig unter Bildung von Selen und Säureamiden. Das IR-Spektrum spricht für folgende Struktur:



Z. anorg. allg. Chem. 319, 276 (1963) / -Ko. [Rd 495]

**Zur Bestimmung der Deuterium-Konzentration** in  $\text{D}_2\text{O}$ -angereichertem Wasser benutzen S. Amiel und M. Peisach die Kernreaktion  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$ . Die Deuteronen werden dabei durch Stoß mit Neutronen auf die nötige Energie beschleunigt.  $^{17}\text{F}$  ist ein Positronenstrahler ( $t_{1/2} = 66 \text{ sec}$ ) und daher leicht durch die  $\text{e}^+$ -Vernichtungsstrahlung zu identifizieren. Zur Deuterium-Bestimmung wurden Proben von 1 g angereichertem Wasser bis zur halben Sättigung (66 sec) im Reaktor IRR-1 (Nahal Soreq, Israel) bei Spaltspektrum-Neutronenflüssen zwischen  $1,4$  und  $6,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2\text{sec}$  bestrahlt. Da nur schnelle Neutronen die benötigte hohe Rückstoßenergie übermitteln können, wurden langsame und epithermische Neutronen durch eine Cadmium-Abschirmung weitgehend weggefangen. Nach der Aktivierung mißt man sofort die  $\gamma$ -(Vernichtungs-) Strahlung der Probe sowie der gleichzeitig bestrahlten Blindprobe (natürliches Wasser). Der  $^{17}\text{F}$ -Gehalt variiert bei nicht zu kleiner Deuterium-Konzentration linear mit dieser. Die sehr genaue Methode läßt sich auch zur Messung der Verteilung hochenergetischer Neutronen in wäßrigen Systemen (Reaktoren) benutzen. / Analytic. Chem. 34, 1305 (1962) / -Ko. [Rd 456]