

mit einem zweiten Isochinolin-Rest kondensiert, wenn dieser durch ein zwischenständiges Sauerstoffatom auf Abstand gehalten wird. Hierdurch erklärt es sich, daß auch in allen 62 bisher isolierten Bis-benzyltetrahydroisochinolin-Alkaloiden die Isochinolinreste durch Ätherbrücken mit der anderen Molekülhälfte verbunden sind.

Niedrige Koordinationszahlen in thermisch zersetzen Hydroxyden

F. Freund, Göttingen

Hydroxyde lassen sich bei relativ niedriger Temperatur thermisch abbauen. Dabei entstehen oft feinkörnige röntgenamorphe Substanzen, deren chemische und physikalische Eigenschaften im allgemeinen durch die große spezifische Oberfläche erklärt werden. Dabei treten jedoch Widersprüche auf. Bei der Untersuchung irreversibler Transformationen, wie sie bei diesen röntgenamorphen Substanzen beobachtet werden, konnte festgestellt werden, daß die Substanzen im Pulverdiagramm zwar röntgenamorph erscheinen, die Einzelteilchen jedoch parakristallin sind. Es wurden Fälle beobachtet, bei denen das ursprüngliche Strukturprinzip der Ausgangssubstanz im Entwässerungsprodukt weitgehend erhalten blieb. Dies ist nur dann möglich, wenn auch das strukturbildende Koordinationspolyeder ungefähr erhalten bleibt. Während das Koordinationspolyeder in der Ausgangssubstanz z. B. 4 OH-Gruppen plus 2 Sauerstoff als Liganden des Zentralkations aufweist, besitzt es nach der Entwässerung nur noch insgesamt 4 Sauerstoffliganden. Die freigewordenen Gitterplätze bleiben in Form von Leerstellen zurück. Eine solche Anordnung ist thermodynamisch instabil.

Im Kaolinit, in dem das Al^{3+} von 4 OH-Gruppen und 2 Sauerstoffatomen umgeben ist, hat das Al^{3+} nach der Entwässerung die Koordinationszahl 4. Auch bei entwässerten Aluminiumhydroxyden ist eine starke Erniedrigung der Koordinationszahl nachgewiesen worden, wobei die Instabilität besonders ausgeprägt ist. Bei Temperaturerhöhung geht das Al^{3+} unter Bildung neuer kristalliner Phasen in die stabile 6-Koordination über.

Die Lösbarkeit von Silicaten

H. Funk, Berlin

Es wurde gefunden, daß Monosilicate – beispielsweise nach (a) – zu sehr gut löslicher Monokieselsäure umgesetzt werden,



wenn HCl in solchen Lösungsmitteln gelöst war, deren Moleküle Wasserstoffbindungen mit dem gelösten Si(OH)_4 eingehen. Auch Disilicate sind gut löslich; Trimetasilicate sind dagegen nur geringfügig, Polysilicate gar nicht löslich. Auch die Art der Kationen beeinflußt die Lösbarkeit, die Korngröße ist dagegen praktisch ohne Einfluß.

Die bei der Hydratation von Ca_3SiO_5 und Ca_2SiO_4 gebildeten wärtigungsfähigen Calciumsilicathionate entstehen monomer und kondensieren erst beim Erhitzen.

In wasserfreien Lösungsmitteln gelöstes Si(OH)_4 bildet entweder Gleichgewichte, in denen niedrig molekulare, gut lösliche Kieselsäuren vorherrschen, oder es entstehen mittlere Kondensationsstufen, die klare, viscose Lösungen ergeben oder hochmolekulare, klare, feste Gele. Bei der Kondensation des Si(OH)_4 spielt dessen Konzentration, außerdem die Temperatur, die H-Ionenkonzentration und die Art des Lösungsmittels eine wichtige Rolle.

Über Wismutoxyde

G. Gattow, Göttingen

Die Polymorphie des Wismut(III)-oxyds wurde durch Differentialthermoanalyse, Temperatur/Zeit-Diagramme, Röntgenaufnahmen und Bestimmung von Kristallstrukturen untersucht.

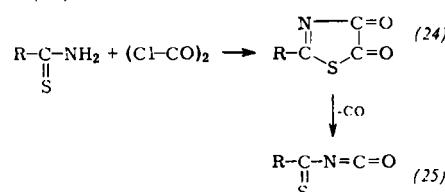
Das monokline $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ wandelt sich bei 720°C in die Hochtemperaturmodifikation ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) um und schmilzt bei 824°C . $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristallisiert kubisch ($a = 5,665 \pm 0,005 \text{ \AA}$ bei 750°C) im CaF_2 -Typ mit einem Sauerstoff-Defektgitter ($R_{\text{hkl}} = 0,019$). Beim Abkühlen der Schmelze treten die Umwandlungen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ein. Die β -Modifikation läßt sich durch extrem schnelles Abschrecken aus der Schmelze als bei Zimmertemperatur metastabile Phase darstellen, die tetragonal ($a = 10,95 \pm 0,05, c = 5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$) in der Raumgruppe $\overline{\text{P}4\text{b}2-\text{D}_{2d}^7}$ kristallisiert. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ist eine zweidimensionale Überstruktur von $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, in der 1 Bi von 6 Sauerstoffen im Abstand von $2,40 \text{ \AA}$ in Form eines sehr stark verzerrten Oktaeders umgeben ist ($R_{\text{hkl}} = 0,046$).

Bei der Verbrennung von elementarem Wismut oder einer Mischung aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{C}$ im Kohleschiffchen ($> 800^\circ\text{C}$; kräftiger O_2 -Strom) entstehen sauerstoffreiche Wismut(III)-oxyde, deren Röntgenogramme mit denen von $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ praktisch übereinstimmen. Aus der Kristallstruktur kann abgeleitet werden, daß die β -Modifikation kontinuierlich bis zu $1/4 \text{ O}_2$ pro Mol Bi_2O_3 ohne Änderung der Gittersymmetrie aufnehmen kann ($a = 10,96 \pm 0,02, c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}; R_{\text{hkl}} = 0,052$). Die Phasenbreite der β -Modifikation beträgt $\text{BiO}_{1,50}$ bis $\text{BiO}_{1,75}$. $\text{BiO}_{1,75}$ läßt sich je nach Versuchsbedingungen in α - oder $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oder in die kubische γ -Phase ($\text{BiO}_{>1,50}$) umwandeln.

Über Thioacyl-isocyanate

J. Goerdeler und H. Schenk, Bonn

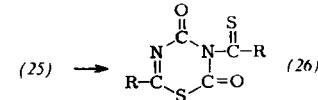
Aromatische Thioamide lassen sich mit Oxalylchlorid zu Thiazolindionen (24) umsetzen [4].



Letztere zersetzen sich thermisch unter Abspaltung von Kohlenmonoxid in die sehr reaktionsfähigen, farbigen Thioacyl-isocyanate (25).

Addition von nucleophilen HX -Verbindungen – bisher vor allem mit Aminen und Amiden untersucht – gibt die bisher meist unbekannten Thioacylderivate $\text{R}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$, die z. T. weiter in Heterocyclen (Triazole, Thiodiazole, Triazine) abgewandelt werden können. Verdrängungen, z. B. von Diphenylamin durch Nitroanilin, wurden beobachtet.

Die Verbindungen (25) gehen ferner mit geeigneten polaren Mehrfachbindungs-Systemen Cyclo-1,4-Additionen ein. Hierzu gehört die bereits in Lösung spontan ablaufende Dimerisierung:



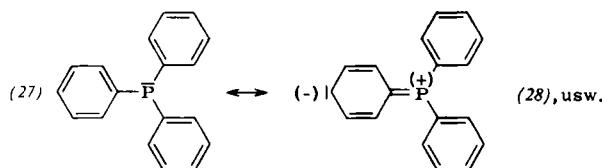
Die Struktur des tiefvioletten, kristallinen (26) wurde u. a. durch einheitliche thermische Abbaureaktionen bewiesen. (26) ist ein neuer Typ eines dimeren Isocyanats.

Über den Substituenteneinfluß auf die Ladungsverteilung einiger Triarylphosphine und Derivate

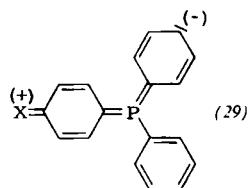
H. Goetz, Berlin

Dipolmomentuntersuchungen an $p\text{-X-Phenyl-diphenyl-phosphinen}$ mit $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zeigen, daß die bisher beim Triphenylphosphin angenommene Mesomerie den wahren mesomeren Zustand der untersuchten Phosphine

[4] J. Goerdeler u. H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).

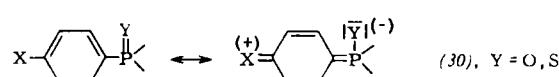


nicht vollständig beschreibt. Bei ihnen ist eine dritte Grenzform anzunehmen. Die Beteiligung von (28) und (29) ist jedoch gering, wenn auch der formelle „Anteil“ von (29) mit



steigendem Elektronendonator-Charakter von X, also in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ deutlich steigt. Die Untersuchung der UV-Spektren zeigt ferner, daß auch die Beteiligung von (28) und (29) an der Mesomerie des optischen Anregungszustandes sehr wahrscheinlich ist. Mit steigendem Elektronendonator-Charakter von X sinkt hier der formelle „Anteil“ von (28) zugunsten von (29).

Aus den UV-Spektren der Phosphinoxyde und -sulfide läßt sich schließen, daß bei ihnen im optischen Anregungszustand die Mesomerie

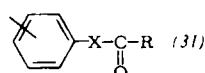


auftreten. Die Beteiligung von (30) steigt auch hier mit steigendem Elektronendonator-Charakter von X.

Zur alkalischen Hydrolyse von Phenyl-, Thiophenyl- und Selenophenyl-hydrocinnamaten

J. Gosselck, Gießen

Die alkalische Hydrolyse von in der phenolischen oder der ihr isologen Gruppe substituierten Phenyl-, Thiophenyl- und Selenophenyl-hydrocinnamaten wurde kinetisch verfolgt. Es zeigte sich dabei, daß die durch die Substituenten ausgeübten polaren Effekte über die Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Selen trotz ihrer unterschiedlichen Elektronegativitäten und Polarisierbarkeiten völlig gleichsinnig auf das Reaktionszentrum — das Carbonyl-C-Atom — weitergeleitet werden. Dieser Befund läßt sich aus der Parallelität der Regressionsgeraden ableiten, die beim Auftragen der log k-Werte für die



Hydrolysen gegen die Hammettschen σ -Konstanten resultieren. Aus den Abweichungen der Meßpunkte für die log k-Werte der p-NO₂-substituierten Verbindungen von den Regressionsgeraden läßt sich für die O- und S-Isologen eine nahezu gleiche Resonanz zwischen Heteroatom und Phenylrest ablesen, während bei den Se-Isologen eine leichte Resonanzminderung festzustellen ist. Unter Ausnutzung einer vom Vortr. ebenfalls aufgefundenen Proportionalität zwischen den Carbonyl-Frequenzen derartiger isologer Ester und den σ -Konstanten läßt sich der neue Befund zur schnellen halbquantitativen Abschätzung von Halbwertszeiten und Hydrolyse-Geschwindigkeiten isologer Ester des Typs (31) (X = O, S oder Se; R = Alkyl, Aralkyl oder Aryl) heranziehen.

Stoffwechsel und biologische Wirkung ungewöhnlicher Fettsäuren

G. Grimmer, Hamburg

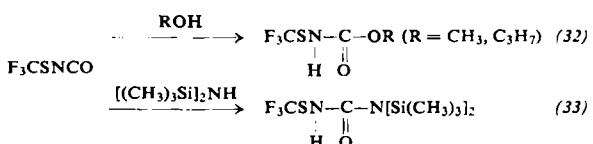
Aus natürlichem Material sind ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren (*cis*-9-Heptadecensäure, *cis*-9-Pentadecensäure) isoliert worden, die im Hauttaschengranulomtest an der Ratte entzündungshemmende Eigenschaften zeigen [5]. Eine Reihe ähnlich gebauter Fettsäuren mit verschiedener Kettenlänge und Lage der Doppelbindung wurde synthetisiert und ihre biologische Wirkung geprüft. Den stärksten Effekt im Entzündungstest haben ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren mit 15 oder 17 Kohlenstoffatomen, die in der 9-Stellung eine Doppelbindung in der *cis*-Form aufweisen. Die gleiche Wirkung zeigen die entsprechend gebauten dreifach ungesättigten Säuren (9-Heptadecensäure usw.).

An fettfrei ernährten Ratten wurden die Resorption und der Einbau von Triglyceriden der Ölsäure und *cis*-9-Heptadecensäure in Cholesterinester, Triglyceride, Phosphatide und freie Fettsäuren in Lymphe und Blut verglichen. Eine Besonderheit des Fettstoffwechsels fettfrei ernährter Ratten ist die Bildung großer Mengen Palmitölsäure. Diese Anomalie normalisiert sich nur bei der Fütterung von Heptadecensäureglycerid. Diese Säure wird in alle Lipidfraktionen der Darmlymphe, des Serums und der Erythrocyten eingebaut, so daß die normalerweise in geringen Mengen vorkommende Säure in manchen Lipidfraktionen in einigen Tagen zur Hauptkomponente wird.

Über Trifluormethyl-sulfonylisocyanat

A. Haas, Göttingen

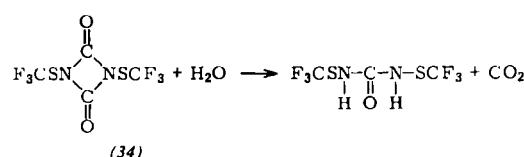
Die Umsetzung von F₃CSCl mit AgOCN lieferte im Bombenrohr bei Raumtemperatur neben F₃CSNCO noch eine zweite ölige, wasserklare Flüssigkeit, die auf Grund von IR-Untersuchungen und der Hydrolyse als N,N-Bis(trifluormethylsulfonyl)carbamoylisocyanat erkannt wurde [6].



F₃CSNCO ist, ähnlich wie Organo-isocyanate, in der Lage, Verbindungen mit acidem Wasserstoff anzulagern, z.B. zu den neu hergestellten Derivaten (32) und (33).

Die Umsetzung von (F₃CS)₂N-CO-NCO mit Methanol lieferte zunächst (F₃CS)₂N-CO-NH-CO-OCH₃, das in siegendem feuchtem CS₂ zu F₃CS-NH-CO-NH-CO-OCH₃ hydrolysierte.

Ein cyclisches Dimeres (34) erhält man im Bombenrohr bei 20 °C nach etwa 8 Wochen oder bei 100 °C in etwa einer Stunde. (34) ist ein Bis(trifluormethylsulfonyl)uretdion, wie durch Hydrolyse gezeigt wurde.



NMR-Messungen haben für die Substanz eine chemische Verschiebung von 50,8 ppm, bezogen auf CCl₃F, ergeben. Das Trimere des F₃CSNCO, ein Tris(trifluormethylsulfonyl)isocyanurat, erhält man am sichersten durch Erhitzen des Monomeren im Bombenrohr in Anwesenheit geringer Mengen wasserfreien Natriumacetats.

[5] G. Grimmer, J. Kracht u. R. Tschesche, Naturwissenschaften 48, 718 (1961).

[6] H. J. Emeleus u. A. Haas, J. chem. Soc. (London) 1963, 1272.