

mit Curcumin bestimmt. Es wäre theoretisch zwar möglich, auch im Nanogrammbereich noch Aussagen zu machen, doch war sich der Vortragende der Problematik indirekter Bestimmungen, noch dazu in solchen Mengenpegeln, durchaus bewußt.

Die Schwierigkeiten indirekter Bestimmungen traten nicht so stark bei der von *F. A. Pohl*, Frankfurt (Main), vorgeschlagenen Schnellbestimmung von Metallspuren in Reaktorwässern in Erscheinung. Die kontinuierliche Reinheitskontrolle von Reaktorwässern ist im ppb-Bereich mit der üblichen Leitfähigkeitsmessung wegen der Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht durchführbar. Zudem fallen die Korrosionsprodukte nicht nur ionisiert an. Für die summarische Bestimmung werden alle Verunreinigungen zunächst mit hochgereinigter Salzsäure und etwas H_2O_2 in Ionenform und anschließend mit einer definierten, überschüssigen Menge an Äthylendiamintetraessigsäure in Komplexe überführt, wobei alle in Frage kommenden Elemente erfaßt werden. Nach Zusatz einer ebenfalls definierten Menge an Cd-Ionen wird deren Überschuß polarographisch ermittelt (Kathodenstrahl-oszillograph Mark II). Aus der Diskussion ging hervor, daß bei der Verdrängung aus Komplexen in verschiedenen Konzentrationsbereichen unterschiedliche Ergebnisse auftreten.

Solche durch die Konzentration bedingten Verhaltensunterschiede kamen auch bei den Untersuchungen von *W. Gebauer*, Erlangen, über die Mitfällung an Wolframoxydhydrat zum Ausdruck. Im Gegensatz zur Fällung aus salzsaurer Lösung werden in 65-proz. Schwefelsäure von einigen Elementen erhebliche Anteile, Silicium, Lanthan und Barium sogar hundertprozentig mitgerissen. Dabei sind die Größen dieser Anteile meist von der Konzentration abhängig.

Zur Verbesserung der Genauigkeit bei der Bestimmung von metallischem, zweiwertigem und dreiwertigem Eisen nebeneinander lösen *G. Kraft* und *J. Fischer*, Frankfurt (Main),

den metallischen Anteil der Eisenhüttenprodukte mit einem Brom/Methanol-Gemisch unter Kochen am Rückflußkühler, wobei allerdings FeC und Fe-sulfide ebenfalls glatt gelöst werden. Für die Bestimmung des Fe(II)-Anteiles wurde das Verfahren von *Wilson* herangezogen. Fe_2O_3 wird bei 400°C von Chlor nicht angegriffen und so von Fe^0 und Fe^{2+} getrennt.

Für die Erhöhung der Genauigkeit bei der Simultan-Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Komplexon schlugen *H. Balczon* und *A. Kosak*, Wien, einige Verbesserungen der experimentellen Bedingungen vor.

Untersuchungen von *L. Astheimer* und *K. Schwachau*, Köln, zur polarographischen Bestimmung von Pertechmetat ergaben, daß – im Gegensatz zu früheren Befunden – vier Reduktionsstufen in 2 M KCl-Lösung auftreten ($E_{1/2}$: $-0,8$, $-0,95$, $-1,3$, $-1,7$ V). Da ReO_4 in solchen Lösungen nur zwei Stufen aufweist ($E_{1/2}$: $-1,4$, $-1,7$ V), können auch kleinere Mengen Pertechmetat neben Perrhenat bestimmt werden, während das Umgekehrte – wie in der Diskussion betont wurde – nicht möglich ist.

Paula Hahn-Weinheimer, Frankfurt (Main), zeigte die Möglichkeit auf, zur Altersbestimmung von Gesteinen über die Rb/Sr-Methode an Stelle der Isotopenverdünnungsanalyse mit gleichem Erfolg, jedoch größerer Schnelligkeit die Röntgenspektroalanalyse zu setzen (Nachweisgrenzen: 1,9 ppm Rb; 1,8 ppm Sr).

Ausführungen von *H. J. Antweiler*, Bonn, demonstrierten, daß Konzentrationsänderungen bei schnell diffundierenden Stoffen recht genau erfaßt werden können. Das gilt auch für Systeme mit gleicher Konzentration, jedoch unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, die selbst bei geringen Differenzen in den Diffusionswerten deutlich erkennbare Zonen unterschiedlicher Konzentration aufweisen.

[VB 712]

Chemie-Dozententagung Greifswald

vom 24. bis 27. April 1963

Aus den Vorträgen:

Grundlagen und Möglichkeiten der Photo-Polarographie

H. Berg, Jena

Die Einwirkung von sichtbarer und ultravioletter Strahlung auf polarographische Elektroden führt zu neuartigen Effekten. Bisher wurden drei Grundtypen von Strom-Zeit-Kurven (sowie einige Kombinationen) gefunden. Sie prägen sich aus durch

1. den Photoreststrom i_v ,
2. den photoreaktionsbedingten Diffusionsstrom i_{pd}
3. den photokinetischen Strom i_{kv} ,

welche unter stationären (Dauerbestrahlung) oder instationären (Blitzbestrahlung) Bedingungen gemessen werden können [1].

Der Photoreststrom in der entlüfteten Grundlösung erreicht erst bei Potentialen des negativen Astes der Elektrokapillarkurve eine größere Halbwertsbreite als der erregende Blitz. Dabei treten Elektronen in die Lösung über, was eine Deutung von i_v im Sinne des Becquerel-Effektes zuläßt. Ein photoreaktionsbedingter Diffusionsstrom in Gegenwart eines Depolarisators wird durch gleichlaufende schnelle photochemische Reaktionen an der Elektroden-Oberfläche und in der Gesamtlösung hervorgerufen. Aus seinem Verlauf kann die Geschwindigkeitskonstante der photochemischen Reaktion

[1] *Rev. Polarography (Japan)* 11, 29 (1963).

ermittelt werden, welche befriedigend übereinstimmt mit einem Wert, der aus dem gegengelagerten photokinetischen Strom berechnet wurde. Die photokinetischen Ströme (vor-, gegen-, nachgelagert) bilden das Analogon zu den kinetischen Strömen, die von *Koutecký* berechnet wurden. Die raschen Photoreaktionen machen sich auch durch Übergänge (Anlauf und Abklingen) zwischen Diffusionsstrom und photokinetischem Strom, sowie umgekehrt, bemerkbar. Aus dem Radikaloxydationsstrom nach dem Blitz kann die Stabilität nicht zu kurzlebiger Radikale bestimmt werden. Diese sind in Lösungen organischer Verbindungen sowohl für den photogalvanischen Effekt (nach *Becquerel*) als auch den photodynamischen Effekt (nach *Raab*) in erster Linie verantwortlich.

Spirane, Oligo- und Polyspirane mit Cyclobutan-Ringen

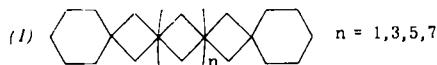
E. Buchta, *K. Geibel*, *W. Theuer*, *M. Fischer*, *W. Merk* und *S. Billenstein*, Erlangen

Durch sukzessiven Aufbau von Spiranen und Oligospiranen mit Cyclobutanringen [2a] wurden weitere Vertreter – auch solche mit endständigem Cyclopropan- und Cycloheptanring [2b] – dargestellt. Durch Verseifung und Decarboxylierung spirocyclischer Verbindungen mit gem.-Bis-carb-

[2a] *E. Buchta* u. *K. Geibel*, *Liebigs Ann. Chem.* 648, 36 (1961).

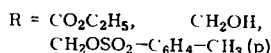
[2b] Teil der Diplomarbeit *M. Fischer*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1962.

äthoxy-Gruppe werden Monocarbonsäuren erhalten; ihre Säurechloride ergeben in benzolischer Lösung beim Erhitzen mit Triäthylamin unter HCl-Abspaltung und Dimerisierung der intermediär gebildeten Ketene Oligo- oder Polyspirane mit zentralem Cyclobutandion-Ring [3], deren Überführung in die Kohlenwasserstoffe durch Kondensation mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3 -Ätherat und Entschwefelung der Tetrathia-Derivate durch Kochen mit Raney-Nickel in benzolisch-äthanolischer Lösung geschieht [4]. Bisher wurden (1) und (2) dargestellt [5].



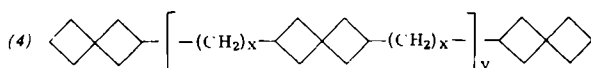
Analog erhält man aus Tetrahydropyran-dicarbonsäure-(4.4)-diäthylester 7-Oxaspiro[3.5]nonan-2.2-Derivate und Oxaoligospirane sowie durch „Dimerisierung“ der Monocarbonsäurechloride Dioxo-dioxapolyspirane [6]. Die Oxaoligospirane mit gem.-Bis-hydroxymethyl-Gruppe lassen sich nach der Ditosylierung durch Erhitzen mit NaOH/KOH (1:1) im Hochvakuum auf 400°C [7] in Dioxaligospirane überführen. Auch aus 3.3-Bis-hydroxymethyl-oxetan-ditosylat erhält man Oxaoligospirane.

Oligo- und Polyspirane (3), die nur aus Cyclobutanringen bestehen [8], wurden aus Pentaerythrit-tetratosylat dargestellt.



Eine Variante des Verfahrens gestattet den Aufbau von Polyspiro[3.3]heptylen-(2) mit alternierenden Alkylengruppen (4) [9].

Als Ausgangsmaterial dient Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2).



Die in dieser Reihe als Zwischenprodukt erhaltene 6-{Spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}-spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) kann über das Säurechlorid usw. in 1.12-Bis-{spiro[3.3]heptyl-(2)-methyl}tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (5) übergeführt werden [9].

[3] Vgl. E. Wedekind, Liebigs Ann. Chem. 323, 246 (1902); E. Wedekind u. W. Weisswange, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1631 (1906); W. E. Hanford u. I. C. Sauer, Org. Reactions 3, 108 (1946).

[4] J. Bougault, E. Cattelain u. P. Chabrier, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 781 (1940); R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 (1943).

[5] Teil der Dissertation K. Geibel, Universität Erlangen-Nürnberg, 1963.

[6] E. Buchta u. W. Theuer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[7] T. W. Campbell u. V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. 83, 4654 (1961).

[8] E. Buchta u. W. Merk, Naturwissenschaften 50 (1963), im Druck; Teil der Diplomarbeit W. Merk, Universität Erlangen-Nürnberg, 1963.

[9] Diplomarbeit S. Billenstein, Universität Erlangen-Nürnberg, 1962.

Über ein Rotations-Metallblock-Kalorimeter hoher Empfindlichkeit [10]

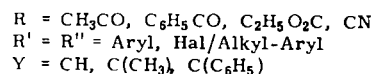
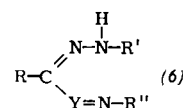
G. Geiseler und M. Rätzsch, Leipzig

Zur sehr genauen Ermittlung von Verbrennungswärmen wurde ein Rotations-Metallblock-Kalorimeter mit thermoelektrischer Temperaturmessung entwickelt. Der mit Platin ausgekleidete Verbrennungsbereich besteht aus Elektrolytkupfer, die zu beiden Seiten symmetrisch angeordneten Nullblöcke aus reinem Aluminium. Gemessen wird mit acht Thermosäulen zu je 50 Elementen. Das ebenfalls aus Platin gefertigte Verbrennungsschälchen ist der Rotation entsprechend beweglich aufgehängt. Der gesamte drehbar gelagerte Kalorimeterblock befindet sich in einem auf 10^{-5} Torr evakuierten Hochvakuumbehälter. Zur thermischen Isolation dient ein Mehrfachmantelthermostat. Im äußeren Mantel ist die Temperaturkonstanz besser als 10^{-3}°C . Die Empfindlichkeit des Kalorimeters wurde an Hand der Verbrennung einiger Modellschmelzen demonstriert; sie liegt im Mittel bei $\pm 0,01\%$.

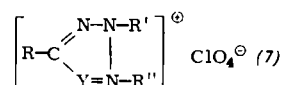
Darstellung 1,2-arylsubstituierter 1,2,3-Triazoliumsalze

B. Hirsch, Dresden

Verbindungen des Typs (6),



die als substituierte Glyoxal-anil-arylhydrazone [11] angesehen werden können, wurden synthetisiert, um festzustellen, ob sie analog den Formazylverbindungen ((6), $Y = \text{N}$) zur Komplexbildung mit Schwermetallsalzen befähigt sind und ob sie sich in Cyclodehydrierungsprodukte vom Typ (7)



überführen lassen. Bisher sind wahrscheinlich nur solche Triazoliumsalze beschrieben worden, die aus kondensierten Ringsystemen bestehen [12].

Die Darstellung von (7) gelingt durch Oxydation von (6) in alkoholhaltigem oder reinem Chloroform mit N-Bromsuccinimid und Isolierung als Perchlorate. Der Beweis für die Struktur von (7) läßt sich durch Reduktion mit Ascorbinsäure in die ursprünglichen Farbstoffe erbringen. Dies gelingt insbesondere, wenn $R = \text{CN}$ und $Y = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ist. Ausgangsfarbstoffe und Reduktionsprodukte erwiesen sich als identisch.

Einige Derivate von (7) kuppeln mit Diazoniumsalzen [13]. Je nach pH der Kupplungslösung und der Diazotierungskomponente lassen sich verschiedene Azoverbindungen gewinnen.

In schwach saurer Lösung kuppelt z. B. diazotiertes 4-Chloranilin mit (7) ($R = \text{CH}_3\text{CO}$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(m)$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$) unter Eliminierung von R zu einem roten Farbstoff (7) mit $R = -\text{N} = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(p)$, $R = \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(m)$ und $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$.

[10] Ausführliche Mitteilung in Z. Naturforsch. 18a, 473 (1963).

[11] B. Hirsch u. A. Bassl, Z. Chem. 2, 115, 276, 340 (1962); B. Hirsch u. E. Förster, Z. Chem. 2, 150 (1962); 3, 29 (1963).

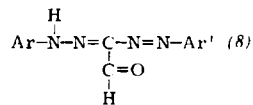
[12] P. Mattes, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1325 (1890); F. Krollpfeiffer et al., Liebigs Ann. Chem. 508, 39 (1933); R. Kuhn u. E. Rudolph, Liebigs Ann. Chem. 564, 35 (1949); R. Kuhn u. W. Münzig, Chem. Ber. 85, 29 (1952); 86, 858 (1953).

[13] R. Kuhn u. W. Münzig, Chem. Ber. 86, 858 (1953).

Diese Struktur wird auf Grund der Analysenergebnisse und der IR-Spektren angenommen. Mit konz. Schwefelsäure zeigen diese Farbstoffe die für Formazane charakteristische Blaufärbung.

Im schwach alkalischen Bereich entsteht unter Eliminierung von $R = CH_3CO$ und Aufspaltung des Triazolrings ein roter Farbstoff (6) mit $R = -N = N - C_6H_4 - Cl(p)$, $R' = C_6H_4 - Cl(m)$ und $R'' = C_6H_5$.

Dabei werden Formazylverbindungen gebildet, die sich von einem Diarylformazylaldehyd (8) ableiten.



Spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß (7) mit $Y = C(CH_3)$ sich mit p-Dimethylamino-benzaldehyd zu roten Styrylfarbstoffen (7) mit $Y = C-CH=CH-C_6H_4-(CH_3)$ umsetzen lassen.

Über Vanadinchloridfluoride

L. Kolditz, Berlin, unter Mitarbeit von V. Neumann und G. Kilch

$PCl_5 \cdot VCl_4$ setzt sich mit Arsentrifluorid zunächst unter Entwicklung von PF_5 um. Als Lösungsmittel wurde $AsCl_3$ verwendet. Eine weitere Zugabe von AsF_3 führt zu gemischten Halogeniden $V_2Cl_3F_5$ und $VClF_3$.

Bei Zimmertemperatur haben beide Verbindungen, besonders die letztere, einen merklichen Chlordampfdruck, so daß gemischte Chloridfluoride des Vanadiums durch Chlorierung von Vanadinfluoriden bei höherer Temperatur nicht dargestellt werden konnten. Durch Reaktion von Fluor mit VCl_3 wurden ebenfalls keine gemischten Chloridfluoride erhalten. Die Umsetzung führte bei $180^\circ C$ zu einer noch nicht beschriebenen hellgrünen Modifikation des Vanadin(IV)-fluorids.

Peroxygenierung organischer Verbindungen

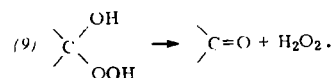
A. Rieche, Berlin

Bei der Reaktion von molekularem Sauerstoff mit organischen Verbindungen werden drei Grundtypen unterschieden:

1. Dehydrierung (Wasserstoff wird entfernt, Sauerstoff tritt nicht ein, evtl. entsteht H_2O_2).
2. Peroxydbildung (O_2 -Molekül tritt als Peroxydgruppe ein). Dafür wird der Ausdruck Peroxygenierung vorgeschlagen.
3. Oxydation (Sauerstoff tritt ein, aber nicht als Peroxydgruppe), zweckmäßig als Oxygenierung bezeichnet.

Verbindungen, die leicht dehydriert werden können, liefern H_2O_2 . Die bei der Phenoldehydrierung als erste Stufe entstehenden Aroxyl-Radikale bilden mesomere C-Radikale und können Dehydropolymerisationen eingehen, z. B. Lignin aus Coniferylalkohol bilden (Freudenberg).

Die Überführung von sekundären Alkoholen in Ketone unter H_2O_2 -Bildung ist keine Dehydrierung, es bildet sich α -Hydroxyhydroperoxyd (9), das in H_2O_2 und Carbonylverbindung zerfällt.



Dagegen ist die Bildung von Propen und H_2O_2 aus Propan (du Pont) eine Dehydrierungskettenreaktion.

Bei Peroxygenierungen treten $HO\cdot$, $ROO\cdot$ -Radikale, meist stabile Hydroperoxyde $ROOH$, selten Dialkylperoxyde $ROOR$, daneben oft H_2O_2 auf. Die Radikale bilden stabile Peroxyde oder wandeln sich (bei der Oxygenierung) in nicht-peroxydische Sauerstoff-Verbindungen um. $ROOH$ entsteht

immer dann, wenn ein genügend aktiviertes H-Atom vorhanden ist, so daß $ROO\cdot$ einen H-Donator findet.

Nach dem „RH-Schema“ [14] entstehen außer bei Vorliegen konjugierter Doppelbindungen aus organischen Verbindungen zunächst immer Alkylhydroperoxyde. Diese sind, z.T. erst in letzter Zeit, nachgewiesen und rein dargestellt worden. Hydroperoxyde entstehen auch aus Stickstoff-Heterocyclen bei Vorliegen oder Bildung der Gruppierung $-N=C-C\cdot$.

Bei der Peroxygenierung von N-Aryl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (Rieche, Hüft und Schultze) bilden sich Bis-tetrahydroisochinolyperoxyde; entsprechende Hydroperoxyde konnten dabei nicht isoliert werden.

Der Farmersche α -Methylen-Mechanismus erweiterte das RH-Schema; danach können die Kohlenstoffradikale aus Olefinen in mehreren mesomeren Grenzformen reagieren. Dies ist besonders wichtig für die Frage der ersten Einwirkungsprodukte von O_2 auf ungesättigte Fettsäuren. Linolensäure könnte sieben, Linolensäure zehn Hydroperoxyde liefern. Modellversuche ergaben: Der Ort der „Radikalstelle“ hängt von den die CH-Gruppe aktivierenden Momenten ab. Die Hydroperoxydgruppe tritt nur dann an diese Stelle, wenn keine Umlagerungen unter Verschiebung der Doppelbindungen stattfinden. Sonst treten bevorzugt die sich von den mesomeren Grenzformen ableitenden Hydroperoxyde auf.

Besonders wichtig ist heute die Frage der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Makromoleküle geworden. Nach Rieche, Grimm und Mücke beginnt die HCl-Abspaltung aus Polyvinylchlorid-Suspensions-Polymerisat mit einer Peroxygenierung. Rieche und W. Schön konnten kürzlich das Caprolactamhydroperoxyd rein herstellen.

Eine neuartige Peroxygenierungs-Reaktion fanden Schmitz, Ohme und Schramm: Im 1.1'-Dihydroxyazocyclohexan wurden die N-Atome durch O_2 glatt durch die Peroxydgruppe ersetzt.

Sauerstoff kann auch im lebenden Organismus zu Peroxygenierungen bzw. Dehydrierungen unter H_2O_2 -Bildung führen, z.B. durch Einwirkung von Röntgenstrahlen. H_2O_2 abspaltende Alkylhydroperoxyde wirkten in vitro wachstumshemmend auf die Krebszelle. Auch durch Dehydrierung im Organismus entstandenes H_2O_2 kann therapeutisch wirken.

[VB 717]

[14] A. Rieche, Angew. Chem. 50, 520 (1937).

Das Pentatetraen-Problem

Richard Kuhn und Herbert Fischer

Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung, Heidelberg, am 22. Juli 1963

1. Synthetische Versuche (vorgetragen von R. Kuhn):

Alle bisher in der Literatur beschriebenen Pentatetraene scheinen andersartige Konstitutionen zu besitzen. Im einzelnen wurde dies bewiesen für das sog. 1.5-Diphenyl-1.5-di-tert.-butyl-pentatetraen [1] und das sog. Tetraphenyl-pentatetraen [2]. Die Ausweichreaktionen (Addition von 2 H-Atomen; Ringschluß zu Inden-Derivaten; Dimerisierung; Dimerisierung unter Addition von 4 H-Atomen) führen meist zu Verbindungen, die im Gegensatz zur Kumulenstruktur, nicht-aromatische Vinyl-protonen im NMR-Spektrum aufweisen.

An Pentadienen, die als Vorstufen für die Synthese von Pentatetraenen dargestellt wurden, zeigte sich [3], daß in protonenaktivierenden Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd sich unter Wanderung der Doppelbindungen ein Gleichgewicht einstellt, z. B.:

[1] R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

[2] R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 75, 452 (1963).

[3] Versuche von D. Rewicki.