

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker

vom 9. bis 14. September 1963 in Heidelberg

Aus den Vorträgen:

Festvortrag

Die chemische Zusammensetzung der Sterne

A. Unsöld, Kiel

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Plenarvorträge

Stickstoff, Phosphor, Schwefel – Bausteine anorganischer Heterocyclen

M. Becke-Goehring, Heidelberg

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Massenspektrometrische Untersuchung der freien Radikale in heterogenen Gas—Feststoff-Reaktionen

P. Le Goff, Nancy

Die primären Prozesse der Zersetzung von Dimethylquecksilber, welches freie CH_3 -Radikale gibt, von Diäthylquecksilber, das die Radikale C_2H_5 gibt, die Dissoziation des Jodmoleküls in Atome, die Zersetzung von CS_2 in CS und S sowie die Zersetzung von CCl_4 in CCl_2 und Cl_2 wurden untersucht. Die Substanzen werden bei sehr niedrigen Drucken ($< 10^{-4}$ Torr) in einer thermischen Reaktionskammer zersetzt; die Ionisationskammer des Massenspektrometers ist ungefähr 1 cm von der Reaktionskammer entfernt. Man analysiert die entstandenen freien Radikale sowie die stabilen Moleküle, die sich durch heterogene Rekombination der freien Radikale an den Wänden der Ionisationskammer gebildet haben. So werden die Ordnung und die absolute Geschwindigkeit der Rekombinationsreaktionen der Radikale CH_3 und C_2H_5 in Äthan, Propan und Butan gemessen.

Muskelähnliche Umwandlung chemischer in mechanische Energie

W. Kuhn, Basel (Schweiz)

Biogenese, Struktur und biologische Wirkungen der Lipoide des Tuberkelbazillus

E. Lederer, Gif sur Yvette (Frankreich)

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Neuere Ergebnisse der Konfigurationsforschung

W. Schlenk, Ludwigshafen

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Dreiringe mit zwei Heteroatomen

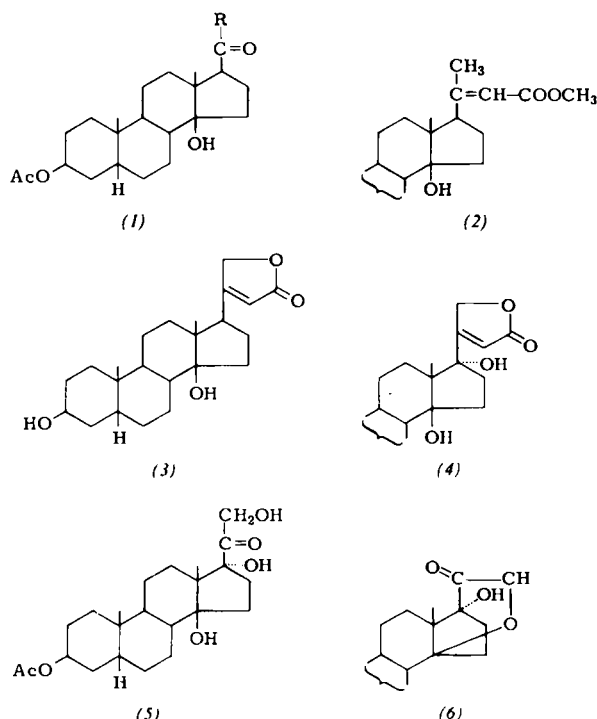
Ernst Schmitz, Berlin-Adlershof

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Synthesen auf dem Gebiet der Aglykone von herzwirksamen Steroidglykosiden

F. Sondheimer, Rehovoth (Israel)

Es wurde die Synthese von Digitoxigenin (3) beschrieben, einem typischen Vertreter der Cardenolid-Gruppe der herzwirksamen Aglykone. 3β -Acetoxy- 14β -hydroxy- 5β -ätiansäure [(1), $\text{R} = \text{OH}$], die in 11 Synthesestufen aus 3β -Acetoxy- 5β -androstan-17-on erhältlich ist, wurde mit Lithiummethyl direkt in das entspr. Pregnan-20-on [(1), $\text{R} = \text{CH}_3$] überführt. Diese Umwandlung war mit den konventionellen Methoden, die über das Säurechlorid verlaufen, nicht möglich, denn statt des Säurechlorids entstand dabei stets das $20 \rightarrow 14$ -Lacton. Umsatz von (1), $\text{R} = \text{CH}_3$ mit Lithiumäthoxyacetylid, Behandlung des entstandenen Äthoxyacetylen-carbinols mit wässrig-methanolischer Schwefelsäure und anschließende Acetylierung führten zum α,β -ungesättigten Ester (2). Dieser wurde mit SeO_2 in siedendem Benzol zum Digitoxigenin-acetat oxydiert, das sich zum Digitoxigenin (3) verseifen ließ.



Die Oxydation von (2) mit SeO_2 in siedendem Dioxan ergab dagegen 17α -Hydroxy-digitoxigenin-acetat (4), welches auch aus Digitoxigenin-acetat unter diesen Bedingungen entsteht. Durch Ozonolyse und anschließende Verseifung an C-21 ging (4) in das 21-Hydroxy-20-keton (5) über, das die Cortison-Seitenkette enthält, und in das Hemi-acetal (6).

50 Jahre Ammoniaksynthese

B. Timm, Ludwigshafen

Erscheint demnächst in der „Chemie-Ingenieur-Technik“.

Komplexe mit vierzähligen, Phosphor und Arsen enthaltenden Liganden

L. M. Venanzi, Oxford (England)

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Metall- π -Komplexe in der organischen Synthese

G. Wilke, Mülheim/Ruhr

Siehe Angew. Chem. 75, 10 (1963).

Über den Reaktionsmechanismus der Photosynthese

H. T. Witt, Berlin

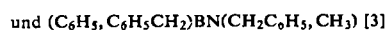
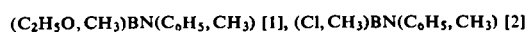
Diskussionsvorträge:

Physikalische und anorganische Chemie

Untersuchungen zur Struktur phenylierter Aminoborane

H. J. Becher, Stuttgart

Durch ^1H -NMR-Messungen wurde gefunden, daß in den asymmetrisch substituierten Aminoboranen



ein Gleichgewicht von je zwei Rotationsisomeren vorliegt. Das Isomerenverhältnis ist bei den drei genannten Verbindungen sehr verschieden und offensichtlich von sterischen, induktiven und mesomeren Einflüssen der Substituenten abhängig. Da alle drei Verbindungen am B- oder N-Atom Phenylgruppen enthalten, wurde deren Wechselwirkung mit der BN-Bindung durch Auswertung von Schwingungsspektren und Dipolmessungen untersucht. In den Aminoboranen $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ sowie $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ lassen die Gerüstschwingungen nur bei der Phenylierung am N-Atom, nicht dagegen bei einer solchen am B-Atom eine Erniedrigung der BN-Schwingung erkennen [4]. Die Dipolmomente der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurden zu 2,95 bzw. 2,57 Debye-Einheiten bestimmt [5]. Die Differenz der beiden Werte kann durch induktive Einflüsse erklärt werden und rechtfertigt die Annahme nennenswerter Resonanz zwischen der BN-Bindung und den Phenyl-Ringen nicht.

Oberflächenoxydierung und Epitaxie von MoS_2 mit MoO_3

J. L. v. Eichborn, Neu-Gilching b. München

Unterschiedliche Adsorptionsisothermen von Dämpfen (H_2O , Benzol [6]; H_2O , Benzol, Propylamin, CS_2 [7]) lassen oxydisches und entoxydiertes MoS_2 -Pulver unterscheiden. Die Mo- und S-Oxyd-Misch-Schicht entspricht unimolekularer Oxydation der Basisflächen des Schichtgitters („ungefähr“ nach Ross und Sussman, [8], „genau“ nach Ansicht des Vortr.) und teilweiser Oxydation von 6 bis 10 Netzebenen der Prismenflächen. Dies ergab sich bei einer neueren Auswertung kristallographischer Daten und von Analyseergebnissen der Oxyd-Schicht [8] und des reinen Minerals [9] durch den Vortr., sofern die Oberflächenoxydation durch

[1] H. J. Becher et al., Symposium über Bor-Stickstoff-Chemie, Durham, N. C. (USA), 1963.

[2] M. Kubo et al., [1].

[3] W. Brey et al., [1].

[4] Vgl. Dissertation H. T. Baechle, TH Stuttgart 1963.

[5] H. J. Becher u. H. Diehl, unveröffentl.

[6] E. V. Ballou u. S. Ross, J. phys. Chem. 57, 653 (1953).

[7] R. v. Ammon u. J. L. v. Eichborn, 1960, unveröffentl.

[8] S. Ross u. A. Sussman, J. phys. Chem. 59, 889 (1955).

[9] P. Cannon, J. phys. Chem. 64, 858 (1960).

die von G. Eckert [10] bis ca. 300°C festgestellte Hemmung der Oxydationsreaktion beendet ist.

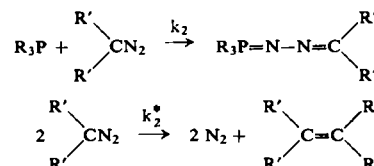
Die H_2O -Adsorptionsdruckkurve entspricht der Dampfdruckkurve von $\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ und dem Anteil am S-Oxydationsprodukt [8] in der 6 bis 20 \AA dünnen Schicht [11]. Die durch ionenhaltiges $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ verkittete „Vermauerung“ mit MoO_3 , welches partielle Isomorphie mit MoS_2 aufweist [11a], ist nach Ansicht des Vortr. Ursache der Hemmung gegen den O_2 -Angriff. Eine im dreidimensionalen MoO_3 -Schichtgitter nur in Doppelstreifen (parallel zu einem Prismenflächentyp) vorkommende Kantenverwachsung der MoO_6 -Oktaeder dürfte bei dieser „Vermauerung“ des MoS_2 durch eine so dünne Oxydschicht eine Rolle spielen.

Zur Kinetik der Phosphazin-Bildung

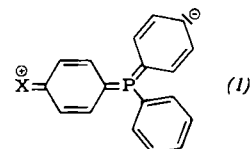
H. Goetz, F. Nerdel und H. Juds, Berlin

Die zu Phosphazinen führende Reaktion der p-X-Phenyl-diphenyl-phosphine (mit $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) mit 9-Diazo-fluoren wurde in benzolischer Lösung bei drei Temperaturen (Zeitabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ) kinetisch untersucht. Die Konzentrationen sämtlicher Reaktionspartner bestimmen die Momentangröße von ϵ .

Die Reaktion weicht von der erwarteten zweiten Ordnung ab. Präparative Befunde lassen schließen, daß parallel zur Bildung der Phosphazine eine Zersetzungsreaktion der Diazo-Verbindung unter Bildung des Di-biphenyl-äthens abläuft. Trotz dieser Nebenreaktion ist eine kinetische Auswertung der Meßergebnisse mit einem elektronischen Analogrechner möglich. Für drei mögliche Reaktionsmechanismen berechnete Kurven $\epsilon = f(t)$ wurden mit der gefundenen Zeitabhängigkeit von ϵ verglichen. Es zeigt sich, daß die Reaktion eindeutig durch



beschrieben werden kann. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Phosphazinbildung sind vom Substituenten X der Phosphine deutlich abhängig und steigen in der Reihe $\text{Cl} \leq \text{H} \leq \text{Br} < \text{OCH}_3 \ll \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird daher bei den Phosphinen ein Übergangs-



zustand (1) durchlaufen. Dies steht im Einklang mit der Ladungsverteilung dieser Verbindungen im Grundzustand [12].

Eisen(III)-oxydhydroxyde und -oxyde; γ - FeOOH und γ - Fe_2O_3 , zwei neue Eisenoxypigmente

F. Hund, Krefeld

Es wurden die Oxydhydroxyde (α -, β -, γ - und δ - FeOOH), die Oxyde (α -, β -, γ - und ϵ - Fe_2O_3) und die Verfahren zur Darstellung von γ - FeOOH und aus ihm durch Entwässerung unterhalb 350°C gewonnenem γ - Fe_2O_3 beschrieben. Eisen-(III)-oxypigmente der γ -Reihe lassen sich nur durch die mit Abfalleisen arbeitenden Nitrobenzolreduktions- oder Penniman-Verfahren herstellen.

[10] G. Eckert, Werkstoffe u. Korrosion 9, 69 (1958).

[11] J. L. v. Eichborn, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 758 (1962).

[11a] A. Siat u. R. Hocart, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 2377 (1952).

[12] H. Goetz, F. Nerdel u. K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1963).

Die Eigenschaften der neuen synthetischen Eisen(III)-oxydpigmente der γ -Reihe (γ -FeOOH und γ -Fe₂O₃) wurden mit denen bisher bekannter synthetischer Eisen(III)-oxydpigmente der α -Reihe (α -FeOOH-Eisenoxydgelb und α -Fe₂O₃-Eisenoxydrot) verglichen. γ -FeOOH wurde als synthetisches Eisenoxydorange und γ -Fe₂O₃ als Eisenoxydechtbraun vorgestellt.

Über Festkörperabsorptions- und Fluoreszenzspektren von Aromaten

H.-H. Perkampus und L. Pohl, Hannover

In Fortführung UV-spektroskopischer Untersuchungen wurden die Festkörper-Fluoreszenzspektren dünner Filme von Aromaten studiert. Dabei zeigte sich, daß in den Fluoreszenzspektren die bereits bei den UV-Spektren beobachteten Umordnungseffekte bedeutend stärker ausgeprägt sind. Frische, bei ca. -170 °C aufsublimierte Filme zeigen breite, unstrukturierte und stark rotverschobene Fluoreszenzbanden. Erst beim Tempern gehen diese Spektren in die den Lösungsspektren in der Feinstruktur vergleichbaren Fluoreszenzspektren über. Derartige ausgeprägte Umordnungseffekte wurden beim Triphenylen, 1.2.3.4-Dibenz-anthracen, Tetrabenz-naphthalin, Anthracen und 1.2-Benzanthracen beobachtet. 1.2.3.4-Dibenzotetracen zeigt unabhängig von der Temperatur ein breites rotverschobenes Fluoreszenzspektrum. Da die Änderungen der Absorptionsspektren gegenüber diesen Änderungen sehr gering sind und insbesondere keine Verschiebung der Absorptionsbanden erfolgt, können die Veränderungen nur durch Vorgänge im Anregungszustand bewirkt werden. Die Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren der bei tiefer Temperatur ungeordneten und eingefrorenen Filme mit den an kristallinem Pyren und Perylen beobachteten Spektren legt die Annahme nahe, daß es sich bei dem vor der Temperung erhaltenen Fluoreszenzspektrum um Dimeren-Spektren handelt. Die Diskussion der Bedingungen, die für das Auftreten von Dimeren-Spektren im festen Zustand erfüllt sein müssen, führt zu der Folgerung, daß eine vorgebildete Sandwich-Struktur im kristallinen Zustand allein keine ausreichende Bedingung für das Auftreten eines Dimeren-Spektrums darstellt. Die entscheidende Bedeutung dürfte vielmehr der Größe der Wechselwirkungsenergie zukommen, die bei regelloser dichtester Packung im eingefrorenen Zustand wegen der kleinen zwischenmolekularen Abstände stark anwächst.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Organometalloxanen und ihren Schwefel- und Selenanalogen

I. Ruidisch und H. Schmidbaur, Marburg/Lahn

Die durch übersichtliche Synthese aus Trimethylmetallchloriden des Typs (CH₃)₃M¹Cl mit Lithium-Derivaten der Trimethylmetallhydroxyde (CH₃)₃M²OLi oder ihrer Schwefel- und Selenanalogen erhaltenen neuartigen Hexamethyl-dimetalloxane, -thiane und -selenide des Typs (CH₃)₃M¹-X-M²(CH₃)₃, M¹, M² = Si, Ge, Sn; X = O, S, Se, sind ideale Modellsubstanzen für systematische IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen. Die gesetzmäßige Abhängigkeit der Bandenlage in den IR-Spektren erlaubt ebenso aufschlußreiche Aussagen über die Bindungsverhältnisse wie die besonders interessanten NMR-Spektren.

Die Werte der chemischen Verschiebung der Protonensignale, gemessen gegen den internen Standard TMS in wasserfreiem CCl₄, weisen innerhalb der analogen Reihen charakteristische Abstufungen auf und lassen sich durch das Zusammenwirken von Elektronegativitäts- und d π -p π -Bindungseffekten befriedigend erklären. Die gleichzeitig auftretenden Veränderungen der Kopplungskonstanten J_{H-C}¹³, J_{H-Si}²⁹, J_{H-Sn}¹¹⁷ und J_{H-Sn}¹¹⁹ sind ein verlässlicher Hinweis auf die Umhybridisierungen und unterstützen die aus den IR-Spektren und aus den Werten der chemischen Verschiebung ge-

fundenen Ergebnisse. Die Untersuchungen wurden auf Dimethyl-metalloxan-oligomere [(CH₃)₂M¹O]_n und deren Schwefel- und Selenanaloga ausgedehnt.

Ionenadsorption an Glas und die Naßhaftung von Kathodenstrahl-Leuchtschirmen

E. Scharrer, Aachen

Es wurde über eine Modellvorstellung berichtet, bei welcher als Ursache für die Naßhaftung von sedimentierten Bildröhren-Leuchtschirmen auf Glas eine Kationen-Adsorptionsschicht an der Glasoberfläche angenommen wird. Die Leuchtstoffkörnchen, welche mit einer Silicatschicht umhüllt sind, werden über diese Kationendoppelschicht an die Glasoberfläche gebunden. Diese Vorstellung wurde experimentell bestätigt durch Untersuchungen über die Kationen-Adsorption an Glasoberflächen, durch Zetapotentialmessungen an Leuchtstoffpulvern sowie durch Messungen der Naßhaftung von sedimentierten Kathodenstrahlleuchtschirmen.

Über verzögerte Fluoreszenz bei aromatischen Kohlenwasserstoffen

M. Zander, Castrop-Rauxel

Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chrysen, 1.2.5.6-Dibenzanthracen, Coronen u. a., zeigen in Phenanthren als festem Lösungsmittel nach Anregung mit UV-Licht Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz. Während Phosphoreszenz bei 77 °K beobachtet wird, tritt verzögerte Fluoreszenz (Lebensdauer > 1·10⁻³ sec) erst bei etwas höheren Temperaturen auf; z. B. beim Chrysen zwischen 90 und 130 °K, beim Coronen zwischen 120 und 180 °K. Am Zustandekommen der verzögerten Fluoreszenz ist ein thermischer Prozeß beteiligt, dessen Aktivierungsenergie für die einzelnen Gast-Kohlenwasserstoffe verschieden ist (ca. 2–6 kcal/Mol). Bei dem thermischen Prozeß kann es sich nicht um den intramolekularen Übergang vom niedrigsten Triplett-Zustand zum ersten angeregten Singulett-Zustand im Sinne des Jablonski-Schemas („Hochtemperatur-Phosphoreszenz“) handeln, da die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie wesentlich größer ist. Für die verzögerte Fluoreszenz wird ein Fallen-Mechanismus angenommen.

Anorganische Chemie

Über die Darstellung von rotem, α -rhomboedrischem Bor

E. Amberger u. W. Dietze, München

Bei der Pyrolyse von Bortrijodid an Tantal-Drähten von 0,2 bis 2 mm Durchmesser und 800–1000 °C bildet sich eine bis zu 5 mm starke Schicht von grobkristallinem, α -rhomboedrischem Bor mit geringem Anteil an Inseln aus amorphem, glasartigem, schwarzem Bor. Die rubinroten, durchsichtigen Kristalle sind 2 mm lang. An der Oberfläche der Borschicht entstehen u. U. einzelne Warzen einer grauen, tetragonalen Bor-Modifikation. Die Abscheidung ist nur dann reproduzierbar, wenn bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden: Verwendung reinsten Borjodids, extrem saubere Abscheidungsatmosphäre und Ta-Oberfläche (vor allem frei von O und C), konstante Drahttemperatur (deren Absolutbetrag jedoch nicht kritisch ist). BJ₃ wird durch Umsetzung von LiBH₄ mit J₂ in n-Hexan dargestellt und ausgefroren, danach durch Zonenschmelzen gereinigt. Weder im BJ₃ noch im α -B sind spektralanalytisch Fremdatome nachweisbar. α -Bor bildet sich bei der beschriebenen Darstellung nicht aus der Gasphase an der Oberfläche der Borabscheidung nach Maßgabe des aus BJ₃ pyrolytisch gebildeten Bors, sondern kristallisiert in einem Sekundärprozeß aus zunächst gebildetem reinstem,

röntgenamorphem Bor aus. Dabei findet wahrscheinlich ein weiterer Reinigungsprozeß statt. Wird nämlich etwas weniger reines BJ_3 zur α -B-Darstellung verwendet, so bildet sich nur mikrokristallines α -B mit größeren Anteilen von unreinerem Bor, während sich mit zonengeschmolzenem BJ_3 überwiegend grobkristallines α -B bildet.

Systematische Untersuchung des Systems $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$

H. Bärnighausen, Freiburg/Br.

Es wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von EuO aus Europiumoxydhalogeniden, gemäß der Gleichung



entwickelt. Präparate mit höherem Sauerstoffgehalt wurden durch Glühen feinpulverisierter $\text{EuO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Gemische variabler Zusammensetzung bei 800 bis 900°C unter sorgfältig gereinigtem Inertgas erhalten. Die röntgenographische Identifizierung der Glühprodukte zeigte, daß zwischen EuO und Eu_2O_3 das rhombisch kristallisierende Eu_3O_4 auftritt. Zur Analyse wurde über die Präparate bei 400°C ein mit Brom beladener Stickstoff-Strom geleitet. Dabei ging das zweiwertige Europium in EuOBr über, so daß aus der Gewichtszunahme die ursprüngliche Zusammensetzung berechnet werden konnte. Die röntgenographische Untersuchung des Systems $\text{EuOBr}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ führte auf das neuartige, rhombisch kristallisierende $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ ($a = 11,986$, $b = 11,854$, $c = 4,124$ Å; mögliche Raumgruppen: Bbmm und Bb2₁m). EuOBr kristallisiert im PbFCl-Typ.

Über neue Phosphor-thio- und Phosphor-selenohalogenide

M. Baudler, G. Fricke und K. Kipker, Köln

Diphosphor-tetrajodid und Phosphor(III)-jodid reagieren mit Schwefel in siedendem C_6H_6 oder CS_2 unter der Einwirkung von diffusem Tageslicht zu P_4S_7 und J_2 . Bei vollständigem Lichtausschluß und mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur tritt dagegen eine weitgehende Umsetzung zu den neuen Phosphor-thiojodiden $\text{P}_2\text{S}_2\text{J}_4$, P_2SJ_4 und PSJ_3 ein, die noch einfacher unmittelbar aus den Elementen in stöchiometrischen Mengen unter Lichtausschluß in CS_2 durch mehrtägiges Stehen bei Raumtemperatur – oder im Fall des PSJ_3 bei 0°C – erhalten werden können. P_2SJ_4 ist die erste anorganische Verbindung, in der ein 3-bindiges und ein 5-bindiges Phosphoratom unmittelbar miteinander verknüpft sind. Die kristallisierten Phosphor-thiojodide disproportionieren bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zu P_4S_7 und PJ_3 ; daneben entstehen noch J_2 oder P_2J_4 . Durch Wärme und vor allem Licht wird diese Umwandlung sehr stark begünstigt. Mit Sauerstoff bilden $\text{P}_2\text{S}_2\text{J}_4$ und P_2SJ_4 u.a. das polymere Phosphor-oxyd-jodid $(\text{P}_3\text{J}_2\text{O}_6)_n$. Die Umsetzung der Phosphor-jodide mit Selen liefert Phosphor-seleno-jodide $\text{P}_2\text{Se}_2\text{J}_4$, P_2SeJ_4 und PSeJ_3 , die ebenfalls am besten unmittelbar aus den Elementen erhalten werden können.

Zur Reaktivität der P=N-Doppelbindung

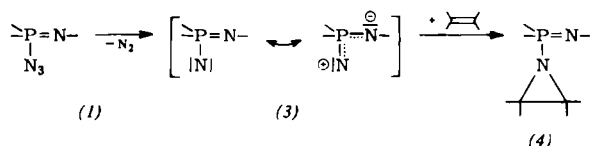
H. Bock und W. Wiegräbe, München

Additionsreaktionen an die P=N-Doppelbindung in Phosphazenen sind bislang nicht schlüssig nachgewiesen. Besitzt dieses Bindungssystem mit einem Elementpartner der zweiten Achterperiode noch die Reaktivität „klassischer“ Doppelbindungen? Wegen der bevorzugten Koordinationszahl 4 des Phosphors in der Oxydationsstufe +5 sind Additionsreaktionen daher intermolekular nur an Phosphazene geringerer Koordinationszahl oder intramolekular energetisch günstig: Vortr. fanden, daß in der Literatur als monomer beschriebene

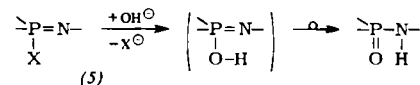
Aminophosphazene $[\text{R}_2\text{N}-\text{P}(\text{O})=\text{NR}_2]_2$ mit Phosphor der Koordinationszahl 3 dimer als P/N-Vierringe vorliegen. Das erstmals dargestellte P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazene-azid (1) liegt nach IR-spektroskopischen Untersuchungen nicht in der Phospha-tetrazol-Form (2) vor.



Das bei thermischer Zersetzung des Azids hinterbleibende Azen (3) reagiert nicht als 1,3-Dipol; für das Reaktionsprodukt mit Dicyclopentadien ließ sich Äthylenimin-Struktur beweisen:



Die Hydrolyse von Phosphazene-Derivaten (5), die nach dem noch hypothetischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus mit folgender Tautomerisierung formal der intramolekularen Addition gehorcht, zeigt erstaunliche Substituenteneffekte auf die Hydrolysegeschwindigkeit:

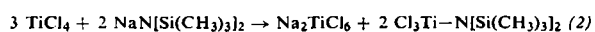


Der daraufhin vorgenommene Vergleich der P=N-Valenzschwingungsfrequenz von zwanzig neuen Modellphosphazenen ergab eine Bandenverschiebung vor allem durch stickstoffständige Substituenten. Laufende Untersuchungen gelten nun der Konjugationsweiterleitung über Phosphoratom und der Frage, ob geeignete Substituenten die offensichtlich geringe Reaktivität der P=N-Doppelbindung steigern.

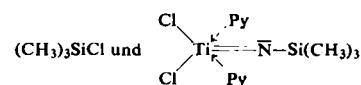
Darstellung von Titan-Stickstoff-Verbindungen durch Additions- und Substitutionsreaktionen

H. Bürger, Graz (Österreich)

Trialkoxy-titan-chloride (1) werden von flüssigem NH_3 nicht ammonolysiert, sondern bilden salzartiges $\text{NH}_4^+ [(\text{RO})_3\text{TiClNH}_2\text{NH}_3]^-$, das bei 40 bis 60°C in $(\text{RO})_3\text{TiCl}\cdot\text{NH}_3$ übergeht und bei weiterem Erhitzen über 3 $(\text{RO})_3\text{TiCl}\cdot 2\text{NH}_3$ (1) zurückbildet. (1) gibt mit Phenylhydrazin ein 1:1-Addukt ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$; $\text{R}=\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{Fp} = 76-77^\circ\text{C}$). Dimethylhydrazin bindet 2 (1) zu $(\text{RO})_3\text{TiCl}\cdot\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{ClTi}(\text{OR})_3$. Das Chlor in (1) kann leicht mit Alkali-bis(silyl)-amiden substituiert werden. So setzt sich (1) (im folgenden $\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7$) mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ zu $(\text{RO})_3\text{Ti}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{Kp} = 93^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$), mit $\text{NaN}[\text{Si}(\text{OR})_3]_2$ zu $(\text{RO})_3\text{Ti}-\text{N}[\text{Si}(\text{OR})_3]_2$ um. Mehrfache Substitution zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{Ti}(\text{OR})_2-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{Fp} = 189^\circ\text{C}$) ist auch möglich. Das äußerst unbeständige (2), das nach



entsteht, wird schon durch Pyridin in

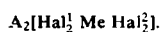


gespalten. Hexamethyldisilazan addiert sich unterhalb 20°C an 2 TiCl_4 , wird jedoch erst bei höherer Temperatur zu $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt. Beim Erhitzen der thermisch wenig beständigen Ti-N-Si-Verbindungen bricht, ebenso wie bei der Hydrolyse, zuerst die Ti-N-Bindung auf.

Heterohalogenometallate

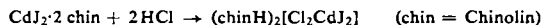
H. Buss und H. W. Kohlschütter, Darmstadt

Heterohalogenometallate sind Verbindungen des Typs



A = Kation, Me = Metall-Ion, Hal = Halogenid-Ion.

Solche Verbindungen können durch Umsetzung von Metallhalogenid-Amin-Komplexen mit Halogenwasserstoff hergestellt werden; Beispiel:

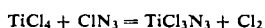


Die Halogenwasserstoff-Komponente muß das leichtere Halogen enthalten und wasserfrei eingesetzt werden [13]. Enthält dagegen der wasserfrei eingesetzte Halogenwasserstoff das schwerere Halogen, dann bilden sich Isohalogenometallate, die nur das schwerere Halogen enthalten. Solche Ansätze haben präparative Bedeutung zur Herstellung von Isohalogenometallaten, die anders nicht herstellbar sind; Beispiel: Tetrajodocuprate (II) $(pyH)_2[CuJ_4]$.

Darstellung und Eigenschaften von Azidchloriden

K. Dehnicke, Stuttgart

Gasförmiges Chlorazid bildet mit wasserfreien Metallchloriden definierte Mono-Azidchloride, z. B.:



Die Reaktionen verlaufen exotherm, schonend unterhalb Zimmertemperatur und ohne Nebenreaktionen. Die Umsetzung läßt sich auf die Darstellung von $SnCl_3N_3$, $VOCl_2N_3$ und CrO_2ClN_3 übertragen. Die Azidchloride sind hygroskopische Festkörper, die beim raschen Erhitzen und auf Schlag explodieren. Nach den IR-Spektren liegen weitgehend homöopolare gebundene Azidgruppen vor, mit tetraedrischer Umgebung der Metallatome.

Die Azidchloride sind Ausgangsstoffe zur Darstellung von Nitridverbindungen, z. B.



Solche Reaktionen können schonend in siedendem CCl_4 vorgenommen werden. Durch sorgfältiges Vermeiden von Druckschwankungen kann man mit gasförmigem, mit N_2 verdünntem Chlorazid gefahrlos präparativ arbeiten.

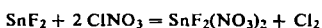
Verwendung von Chlornitrat zur Darstellung von Oxydfluoriden

K. Dehnicke, J. Weidlein und K. Krogmann, Stuttgart

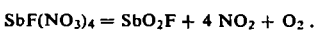
Nach folgenden Methoden können zunächst in einer ersten Reaktionsstufe definierte Fluoridnitrate dargestellt werden. 1. Aus gemischten Fluoridchloriden:



2. Aus niederen Fluoriden:



Die IR- und Ramanspektren zeigen neben der Einheitlichkeit der Fluoridnitrate gewisse Verdrillungen der NO_2 -Gruppen. Die thermische Zersetzung führt in einer zweiten Reaktionsstufe direkt zu den gewünschten Oxydfluoriden:



[13] H. Buss, H. W. Kohlschütter u. D. Maulbecker, Z. Naturforsch. 18b, 87 (1963); H. Buss, H. W. Kohlschütter u. H. Deckert, ibid. 18b, 416 (1963).

Auf diese Weise werden die bisher meist unbekannten Oxydfluoride $SbOF_3$, SbO_2F , $SnOF_2$, Sn_2OF_6 , $InOF$ und $TlOF$ erhalten. Zwischen SnF_4 und $SbOF_3$ besteht keine Isotypie. Im Gegensatz zu SnF_4 (tetragonal, KZ = 6; $d = 4,78 \text{ g/cm}^3$) [14] läßt sich das Pulverdiagramm von $SbOF_3$ kubisch indizieren, mit einer Gitterkonstante von $a = 10,09 \text{ Å}$. Die Auslöschungen, die Dichte ($d = 3,70 \text{ g/cm}^3$) und das IR-Spektrum sprechen für die Koordinationszahl 4 am Antimon.

Thermochemie und Polymorphie des Selen

G. Gattow, Göttingen

Durch Verbrennung von verschiedenen hochreinen Selenarten in der Calorimeterbombe wurde die Bildungsenthalpie von SeO_2 bei $25,0^\circ\text{C}$ ermittelt und die Umwandlungswärmen des Selen für realisierbare und hypothetische Modifikationsänderungen errechnet. Bestimmungen der Wärmehalte nach der drop-Methode zwischen -180°C und $+280^\circ\text{C}$ zeigten, daß die einzelnen Selenarten mehrere, bisher unbekannte reversible Transformationen durchlaufen, ehe sie sich in das thermodynamisch stabile, hexagonale Selen umwandeln. Glasiges Selen: -145°C ($L_t = 40 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$), $+11^\circ\text{C}$ ($L_t = 30 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$) und $+30^\circ\text{C}$ ($L_t = 0 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$); rotes amorphes Selen: -134°C ($L_t = 160 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$) und $+10^\circ\text{C}$ ($L_t = 60 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$); monoklines Selen ($\alpha + \beta$): -120°C , $+15^\circ\text{C}$ und $+30^\circ\text{C}$ (mit je $L_t = 0 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$). Hexagonales Selen, das bei 221°C schmilzt, besitzt einen reversiblen Umwandlungspunkt bei 106°C ($L_t = 0 \pm 20 \text{ cal/g-At.}$), der sich im Temperaturverlauf der Gitterdimensionen (c-Konstante) widerspiegelt.

Edelgasfluoride

R. Hoppe, Münster

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Uredelgase in Steinmeteoriten

H. König, Mainz

Vortr. fand in gewöhnlichen Chondriten, der am häufigsten vorkommenden Art von Steinmeteoriten, extrem große Mengen Helium und Neon, die weder als ausschließlich durch radioaktiven Zerfall und durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit dem Meteoritenmaterial entstanden noch als adsorptiv gebundene Bestandteile der irdischen Atmosphäre gedeutet werden können. Da ihre Mengenverhältnisse und ihre Isotopenzusammensetzungen den kosmischen Häufigkeiten ähneln, bezeichnet man sie als Uredelgase. Der Gehalt an leichten Uredelgasen steht in vier der fünf untersuchten gewöhnlichen Chondrite in engem Zusammenhang mit der diesen Meteoriten eigentümlichen Hell-Dunkel-Struktur, während der fünfte ein schwarzer Chondrit ist. Nur die dunklen Anteile der Meteorite enthalten die Uredelgase. Obwohl die Mengen der Uredelgase recht verschieden sind, stimmen sie in ihren Isotopenverhältnissen im wesentlichen überein. Die Uredelgase sind vorwiegend an sehr feinkörnige Minerale gebunden.

Die blauen Lösungen des Schwefels

H. Lux und E. Böhm, München

In Lösungen des Schwefels in Dimethylformamid/Pyrrolidin existieren unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser von der Temperatur abhängige Gleichgewichte zwischen S_8 und weiteren drei nur aus Schwefel bestehenden Komponenten, die Extinktionsmaxima bei $\bar{\nu} = 16 \cdot 10^3$, $22,5 \cdot 10^3$ und $30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der ersten, für die blaue Farbe der Lösung verantwortlichen Komponente zu. Mit steigendem Pyrrolidingehalt tritt

[14] R. Hoppe u. W. Dähne, Naturwissenschaften 49, 254 (1962).

die dritte Komponente in den Vordergrund. Alle drei Komponenten reagieren mehr oder minder rasch mit Wasser, mit Oxydations- und Reduktionsmitteln oder mit Radikalen sowie nach längerer Zeit auch mit dem Lösungsmittel.

Die blauen Lösungen des Schwefels in Oleum mit 32, 43 und 65 % freiem SO_3 enthalten die gleichen Komponenten. In 32-proz. Oleum bildet sich außerdem langsam SO_2 . In 65-proz. Oleum überwiegt (nach etwa 1000 Std.) die dritte Komponente; beim Auflösen von S_2O_3 erhält man diese sofort. In 43-proz. Oleum treten zwei weitere, noch unbekannte Komponenten auf. Die Tatsache, daß dieselben Gleichgewichte in stark basischen wie in extrem sauren Lösungen auftreten, spricht dafür, daß die Substanzen weder sauren noch basischen Charakter haben und Depolymerisationsprodukte des Schwefels sind. Entsprechende Gleichgewichte bestehen auch in den Lösungen des Selen.

Die Struktur der hexagonalen Trihydride der Seltenen Erden; Neutronenbeugung an HoD_3

M. Mansmann, Pittsburgh (USA)

Die Seltenen Erdmetalle Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und außerdem Y bilden als Grenzverbindungen bei der Reaktion mit Wasserstoff die Trihydride. Die Metall-Ionen sind in einer hexagonal dichten Packung angeordnet (zwei Metall-Ionen pro Elementarzelle). Zur Bestimmung der Wasserstoff-Positionen wurde von einem typischen Vertreter, HoH_3 , in Form seines Deuterids eine Neutronenbeugungsaufnahme durchgeführt, die eine dreimal größere hexagonale Elementarzelle ergab. Die Strukturbestimmung führte zur Raumgruppe $\text{P}3\text{c}1$ (D_{3d}^4).

Diese Struktur kann als ein leicht deformiertes Tysonit (LaF_3)-Gitter aufgefaßt werden. Für die übrigen Trihydride der oben erwähnten Metalle ist die gleiche Struktur höchst wahrscheinlich.

Zur Existenz und Konstitution ternärer Verbindungen zwischen PbO , SiO_2 und den Bleihalogeniden

L. Merker, Würzburg

Ausgehend von der Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ kann in Schmelzen bis ca. $1/4$ des PbO -Gehaltes molar durch Bleihalogenide ersetzt werden, ohne daß Zweiphasen-Bildung eintritt oder die glasige Erstarrung beeinträchtigt wird. Diese halogen-haltigen Gläser besitzen reine Anionenleitfähigkeit. Entglasungsversuche zwischen 375 und 450°C führen bei allen vier Reihen (F, Cl, Br und J) zu bisher unbekannten hexagonalen pyromorphitähnlichen Ausscheidungen. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c von der Zusammensetzung der Schmelzen und der Art des Halogens sowie das chemische Verhalten (oberflächliche Substituierbarkeit des Halogens in der jodhaltigen Phase durch Äthoxyl; Nachweis durch Zeiselsche Methode) legen den Schluß nahe, daß es sich bei den Ausscheidungen um Mischkristallreihen zwischen den Grenzzusammensetzungen $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{SiO}_3\text{Hal})_2$ und $\text{Pb}_5(\text{SiO}_3\text{Hal})_3\text{Hal}$ in Analogie zu den im Pyromorphittyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Hal}$ handelt. Es liegen damit erstmals kristalline Verbindungen vor, in denen offenbar ein teilweiser Ersatz von Sauerstoff im SiO_4 -Tetraeder durch Halogen anzunehmen ist.

Über eine Methode zur Herstellung komplexer Verbindungen von Elementen in höheren Wertigkeitsstufen

Sw. Pajakoff, Wien (Österreich)

Durch Auflösen der stabilisierten und aktiven Oxyde, Oxo- und Fluorometallate des vierwertigen Ce, Pr, Tb, Pb, Mn, Co, Ni und Ag in Komplexbildnern, wie Polyessigsäure, Citronensäure, Trihydroxyglutarsäure, Aconitsäure, besonders in Lö-

sungen mit pH-Werten zwischen 8 und 10, werden die gewünschten Komplexe erhalten. Das Verhältnis Metall : Liganden in den festen Komplexen beträgt 1:1.

Die stabilen Fluorometallate dieser vierwertigen Elemente werden durch Fluorierung eines Gemisches aus Fluoriden der Elemente, Alkalihalogeniden und temperaturbeständigen Alkalifluorometallaten oberhalb 500°C gewonnen. Die festen Komplex-Verbindungen des vierwertigen Ce, Pr, Tb, Pb, Mn, Co, Ni und Ag sind sehr starke Oxydationsmittel, an der Luft beständig und in schwach alkalischen Lösungen mit einem pH-Wert unter 10 leicht löslich. Oberhalb $\text{pH} = 11$ fallen die Oxydhydrate von Ce(IV), Pr(IV), Tb(IV), Pb(IV) (alle gelb) und von Co(IV) (rotbraun) aus. Durch Ansäuern der Komplexlösungen des vierwertigen Ce, Pr, Tb und Pb bei $\text{pH} = 8,4$ bis 8,6 fallen die schwerlöslichen vierwertigen Fluoride des Pr, Ce, Tb und Pb als gelbe, amorphe Niederschläge aus.

Die Dioxyde des Ce, Pr, Tb, Pb, Ni, Co und Ag werden durch thermische Zersetzung der niederwertigen Metallnitratre in einer oxydierenden Alkalinitratschmelze erhalten. Die Isolierung einzelner Reaktionsprodukte wird durch organische Lösungsmittel, vor allem durch Tributylphosphat (1), erzielt. Erstmals wurden so vierwertige Praseodym- und Terbium-Nitratre sowie Oxonitratre isoliert: $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(1)$; $\text{PrO}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Tb}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(1)$; $\text{TbO}(\text{NO}_3)_2$. Durch selektive Extraktion von Gemischen höherer Oxyde des Ce, Pr, Tb, Mn, Pb, Co, Ni und Ag in komplexbildenden Lösungen werden reinste Dioxyde dieser Elemente erhalten. Bei der selektiven Extraktion des Oxoterbats Tb_4O_7 mit 0,1 M ÄDTE-Lösung wurde ein rotbraunes hochkolloidales Oxoterbat(IV) isoliert. Die Methode eignet sich auch zur Reindarstellung der Oxometallate der Übergangselemente in höherer Oxydationsstufe [15]. Mit verdünnten komplexbildenden Lösungen von $\text{pH} = 9$ bis 9,5 werden die überschüssigen Erdalkalihydroxyde sehr schnell und vollständig entfernt.

Die Lichtabsorption des Co^{2+} und Ni^{2+} in oxydischen Festkörpern mit Granatstruktur

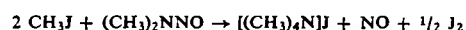
D. Reinen, Bonn

In Granaten $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ wurden die farbgebenden Kationen Co^{2+} und Ni^{2+} isomorph in die Kationenpositionen der Koordinationszahlen 8 (A), 6 (B) und 4 (C) gegenüber Sauerstoff eingebaut. Durch eine Interpretation der Absorptionsspektren der erhaltenen farbigen Kristallpulver im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 25000 cm^{-1} auf der Grundlage der Kristallfeldtheorie war es möglich, Feinstrukturprobleme des Granatgitters zu behandeln. Den Spektren konnte entnommen werden, wie sich Co^{2+} und Ni^{2+} über die drei verfügbaren Kationenplätze des Granatgitters verteilen und wie sich diese Verteilung mit der Temperatur ändert, ferner wie die Aufweitung bestimmter Gitterpositionen die Dimensionen der anderen Positionen gleicher oder verschiedener Koordination beeinflusst und den Bindungscharakter in diesen Lücken ändert.

Über Alkoxydiazoniumsalze

A. Schmidpeter, München

Methyljodid reagiert mit Dimethylnitrosamin nach

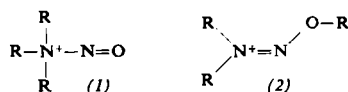


Damit wird eine Primäralkylierung des Nitrosamins am Aminostickstoff (1) nahegelegt. Andererseits lagern sich Lewis-Säuren allgemein an den Sauerstoff des Nitrosaminsystems an [16]; analog dazu war eine O-Alkylierung (2) zu erwarten.

Aus Trialkyloxonium-hexachloroantimonaten und Dialkyl-nitrosaminen entstehen Salze der Zusammensetzung

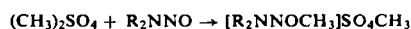
[15] R. Scholder u. W. Klemm, Angew. Chem. 66, 461 (1954).

[16] A. Schmidpeter, Chem. Ber. 96 (1963), Heft 12.



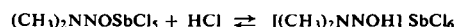
[R₃N₂O]SbCl₆. ¹H-NMR-Spektren beweisen die Ungleichwertigkeit der drei Alkylgruppen und damit Struktur (2). Die 1.1-Dialkyl-2-alkoxy-diazoniumsalze (2) sind im Gegensatz zu den Trialkyl-nitrosyl-ammoniumsalzen (1) außerordentlich beständig.

Besonders einfach lassen sich Vertreter der neuen Verbindungsklasse (2) aus Dimethylsulfat und Dialkylnitrosaminen bei Raumtemperatur erhalten.



Die Reaktion ist umkehrbar; durch Vakuumdestillation werden die Ausgangsverbindungen zurückerhalten. Aus Lösungen der gewonnenen 1.1-Dialkyl-2-methoxy-diazonium-methylsulfate werden durch doppelte Umsetzung kristallisierte Methoxydiazoniumsalze mit Anionen wie SbCl₆⁻, TeCl₆²⁻, PF₆⁻ und B(C₆H₅)₄⁻ gefällt.

Der Verlauf der Protonierung von Dialkylnitrosaminen ist im Hinblick auf deren säurekatalysierte Hydrolyse von Interesse. Für die durch Addition von HCl an Dimethylnitrosamin erhältliche kristalline Verbindung ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum die Bindung des Protons an den Sauerstoff. Mit dem Dimethylnitrosamin-Antimonpentachlorid-Addukt vereinigt sich HCl zu einer Verbindung, die im Vakuum wieder zerfällt:



Daß es sich dabei um das 1.1-Dimethyl-2-hydroxy-diazonium-hexachloroantimonat handelt, zeigt die Umsetzung mit Diazomethan zur Methoxy-Verbindung [(CH₃)₂NNOCH₃]SbCl₆.

Alkali-Erdalkali-Chromate(VI) und apatitische Sr-La-Silicate, die sich von Sr₃(PO₄)₂ als Modell ableiten

H. Schwarz, Karlsruhe

Die tertiären Verbindungen Me^{II}₃(X^{VO}O₄)₂ besitzen für Me^{II} = Ba, Sr und X^V = P, As, V, Cr die gleiche Struktur, die zuerst [17] am Sr₃(PO₄)₂ ermittelt wurde. Von diesen Verbindungen leiten sich bei gekoppelter Substitution der Kationen [Me^{II}_{3-x}Me^I(X^{VO}O₄)_{2-x}(X^{VI}O₄)_x] für x = 2 und X^{VI} = Cr Alkali-Erdalkali-Doppelchromate(VI) des Typs Me^{II}Me^I₂(CrO₄)₂ ab, die für Me^{II} = Sr, Pb, Ba und Me^I = K, NH₄, Rb, Tl ohne Ausnahme die Struktur der Modelle besitzen. Sie können thermisch oder aus recht konzentrierten Lösungen der Alkalichromate erhalten werden. Analoge Doppelsulfate und -selenate mit derselben Struktur existieren für Me^{II} = Sr, Pb und Me^I = K, NH₄, Rb, Tl.

Ersetzt man P⁵⁺ im Modell Sr₃(PO₄)₂ durch Si⁴⁺ und gleichzeitig Sr²⁺ partiell durch La³⁺ [Sr_{9-x}La_x(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x], so tritt überraschenderweise ein Wechsel der Struktur ein. Von x = 4,5 [Sr_{4,5}La_{0,5}(PO₄)_{1,5}(SiO₄)_{4,5}] bis x = 6 [Sr₃La₃(SiO₄)₆] liegt eine einzige Phase mit Apatitstruktur vor, während die Reaktionsprodukte für x < 4,5 eine Mischung aus Sr₃(PO₄)₂ und der apatitischen Phase für x = 4,5 darstellen. Damit liegen erstmalig Verbindungen mit Apatitstruktur vor, die auch im Kationenteilgitter lückenhaft sind. Ähnliche Verbindungen konnten auch im binären System La₂O₃/SiO₂ gefunden werden.

Zur Chemie des Tetrakis(dimethylamino)-äthylens

N. Wiberg und J. W. Buchler, München

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (TDAE) ist ein starker Elektronendonator. Je nach Art des Elektronenacceptors treten dabei die Elektronenpaare der Doppelbindung (a), des Stickstoffs (b) oder des gesamten Elektronensystems (c) in Bindungsbeziehung:

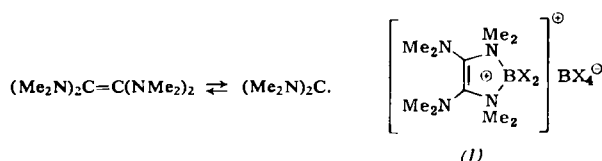
[17] W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 1, 263 (1948).

a) Starke Oxydationsmittel [18] führen TDAE in das Di-Kation TDAE^{⊕⊕} über:



TDAE stellt chemisch gesehen also einen Gegenpol zum System Tetracyanoäthylen TCNE dar, welches gerne Elektronen aufnimmt. In Übereinstimmung damit reagiert TDAE mit TCNE unter vollständigem Elektronenübergang zum Salz [TDAE^{⊕⊕}][TCNE[⊖]]₂. Das dem Radikalanion TCNE[⊖] beim System TDAE entsprechende Radikalkation TDAE[⊕] konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

b) TDAE bildet mit Lewisäuren [19] BX₃ (X = F, H) in einer Mehrstufenreaktion cyclische „Borazylammonium“-Salze (1). Dieser Reaktionstyp (b) spricht ebenso wie der Reaktionstyp (a) gegen das Vorliegen eines Carben-Gleichgewichtes



c) Eine Verbindung, in der sich das gesamte Elektronensystem von TDAE an der Bindungsbildung beteiligt, ist der isolierbare Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex TDAE(TNB)₂ [TNB = s-Trinitrobenzol]. Spektroskopische Befunde deuten auf eine Sandwich-Anordnung der Moleküle.

Anorganische und organische Chemie

Neues aus der Chemie der Aluminium- und Boralkinyl-Verbindungen

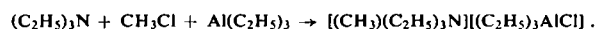
P. Binger, Mülheim/Ruhr

Siehe Angew. Chem. 75, 919 (1963).

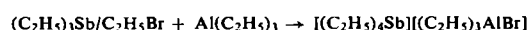
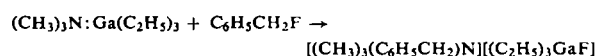
Darstellung und Eigenschaften metallorganischer Oniumsalz-Komplexverbindungen

R. Dötzer, Erlangen

Die energetisch begünstigte Addition heterolytisch spaltender Verbindungen RX an Acceptor-Donator-Molekülsysteme führte zu einem einfachen Darstellungsverfahren für metallorganische Oniumsalz-Komplexverbindungen, die als niedrigschmelzende Elektrolyte für die Abscheidung von Metallen von Interesse sind. Es wurden Ammonium-, Phosphonium-, Stibonium- und Telluroniumsalz-Komplexverbindungen hergestellt, wobei Alkylverbindungen des Zn, Al, Ga, In und Sn als Acceptormoleküle fungierten, z. B. nach



Die Koordinationsverbindungen sowie RX/Acceptor- oder RX/Donatormolekül-Gemische können ebenfalls die farblosen, z. T. an der Luft nicht mehr selbstentzündlichen Elektrolyte liefern:



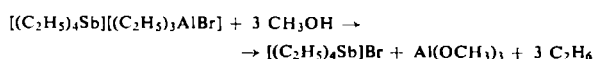
Schmelzbereiche -62 bis -65 °C bzw. -18 bis -20 °C.

[18] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Angew. Chem. 74, 490 (1962).

[19] N. Wiberg u. J. W. Buchler, J. Amer. chem. Soc. 85, 243 (1963).

Während die Reaktanten Nichtleiter oder schlechte Leiter des elektrischen Stromes sind, weisen die Oniumsalz-Komplexverbindungen zwischen 20 bis 160 °C spezifische Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} und 10^{-2} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ auf.

Durch Solvolyse von Oniumsalz-Komplexverbindungen, z. B. nach

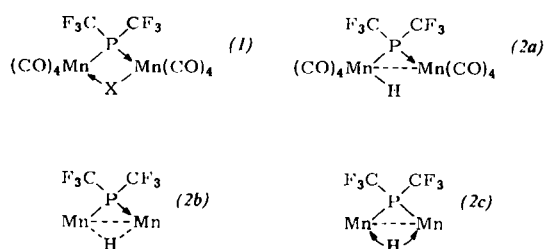


lassen sich präparativ schwer zugängliche Oniumsalze in guten Ausbeuten leicht gewinnen.

Reaktionen von Übergangsmetallcarbonylen mit Perfluormethyl-phosphor- und -arsen-Verbindungen

J. Grobe, Cambridge, England

Mangancarbonyl, $Mn_2(CO)_{10}$, reagiert mit $(CF_3)_2PX$ [$X = Cl, Br, J, SCF_3, SeCF_3, P(CF_3)_2$] bzw. $(CF_3)_2AsJ$ zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2X$ bzw. $Mn_2(CO)_8As(CF_3)_2J$ mit echter σ -Bindung zwischen Metall und Phosphor bzw. Arsen und, abgesehen von $X = P(CF_3)_2$, mit zwei verschiedenen Brückenatomen in der gleichen Molekel. Die Infrarot- und ^{19}F -KMR-Spektren stehen mit Struktur (1) in Einklang.



Chemisch wurde Struktur (1) durch Umsetzung des $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2J$ mit $Hg(SCF_3)_2$, $Hg(SeCF_3)_2$ und $NaBH_4$ gesichert. Dabei wird das Jodatomen durch SCF_3 , $SeCF_3$ bzw. H substituiert. Das Produkt der Reaktion mit $NaBH_4$ ist ein Zweikernhydrid, für das die in (2a-2c) formulierten Strukturen diskutiert wurden.

Die Reaktionen von $(CF_3)_2PX$ ($X = J, Cl$) und $(CF_3)_2AsJ$ mit Eisenpentacarbonyl führen zu Zweikern-Komplexen der Zusammensetzung $[Fe(CO)_3P(CF_3)_2X]_2$ und $[Fe(CO)_3As(CF_3)_2J]_2$, während bei den Umsetzungen der Carbonyle $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $(CF_3)_2PX$ ($X = Cl, CF_3$) eine bzw. zwei CO-Gruppen durch das Phosphin-Derivat ersetzt werden.

Bestimmung der Ligandenorientierung am Siloxen durch Brückenbildung

E. Hengge und H. Grupe, Marburg/Lahn

Im Siloxen sind Si_6 -Ringe über Sauerstoffatome zu einem zweidimensionalen hochpolymeren Netz verknüpft. Dieser Si_6 -Ring kann in einer „cis-Form“ vorliegen (die noch besetzbaren vierten Valenzen des Si sind alle nach einer Seite gerichtet) oder in einer, bereits in früheren Arbeiten angenommenen „trans-Form“ (drei Valenzen nach der einen Seite, drei Valenzen nach der anderen Seite). Zur Klärung dieser Frage wurden chemische Reaktionen mit bifunktionellen Molekülen auf der Siloxen-Oberfläche durchgeführt.

Liegt der Si_6 -Ring in einer trans-Form vor, so muß sich bei einem Disubstitutionsprodukt, z. B. Dibromsiloxen, statistisch ein Bromatom oberhalb und ein Bromatom unterhalb der Siloxenebene befinden. Bei der Alkoholyse mit einem bifunktionellen Alkohol wäre zu erwarten, daß nur eine OH-Gruppe reagiert; im Experiment wird dies durch den 1:1-Austausch des Broms gegen Alkohol bewiesen.

Setzt man höher substituierte Bromsiloxene ein, z. B. Tetra-bromsiloxen, so reagieren beide OH-Gruppen des Propan-

diols (Propandiol wurde wegen der passenden C-Kettenlänge über einen Si_6 -Ring gewählt), dabei bildet sich eine 1,4-Brücke über den Si_6 -Ring; der Austausch verläuft nun, wie experimentell gezeigt wird, im Verhältnis 1:2.

Mit Diaminen und Dithiolen gelangen ähnliche Reaktionen, und es wurden entsprechende Derivate mit Si-N und Si-S-Bindungen hergestellt. Es ist somit möglich, durch chemische Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen Strukturelemente an Oberflächen zu bestimmen. In diesem Fall konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß der Si_6 -Ring im Siloxen in Form eines „Trans-Ringes“ vorliegt. Messungen der Fluoreszenzspektren der neuen Verbindungen bestätigen dieses Ergebnis.

Über Silylester von Dicarbonsäuren und deren Derivaten

J. Hudeck, München

Trialkylsilylester von Dicarbonsäuren sowie Dicarbonsäure-Derivaten wurden sowohl bei der Umsetzung von Trialkyl-chlorsilanen, R_3SiCl , mit Dicarbonsäuren, mit sauren Dicarbonsäure-Derivaten und mit deren Diäthylammonium-Salzen, als auch durch Einwirkung von Säuren auf Trialkyl-aminosilane R_3SiNR_2 erhalten.

Analoge Reaktionen von Dialkyl-silyl-Verbindungen mit Dicarbonsäuren ergaben polymere Dicarbonsäure-dialkyl-silylen-ester, z. B. $[(CH_3)_2SiC_2O_4]_n$, oder, bei Verwendung von Dimethyldichlorsilan $(CH_3)_2SiCl_2$, auch kettenförmige Dicarbonsäure-dimethyl-chlor-silylester. Dagegen konnten Dimethyl-silylen-ester-Ringe gewonnen werden, indem ätherische Aminlösung einem Gemisch von Dimethyldichlorsilan und Dicarbonsäure zugefügt wurde.

Alkylsilylester von Oxalsäure und ihren Derivaten pyrolysierten wie die freien Säuren, Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester dagegen nicht.

Zur Kenntnis der Chelatkomplexe des Plutoniums mit 8-Oxychinolin

C. Keller und S. Eberle, Karlsruhe

Die Transurane zeigen in ihrer Fähigkeit, mit 8-Oxychinolin (Oxin) und einigen seiner Derivate Metallchelate zu bilden, gegenüber den anderen Actiniden-Elementen Thorium und Uran größere Abweichungen. $Pu(VI)$ - und $Np(VI)$ -Lösungen werden von 8-Oxychinolin bei pH ≈ 2 zu $Me(V)$ reduziert. Das von Harvey et al. [20] als $Pu(VI)$ -Chelat formulierte $HPuO_2R_3$ stellt in Wirklichkeit ein Chelat des $Pu(V)$ dar: $H_2[PuO_2](R^1)_3$.

Durch Fällung einer abgepufferten $Pu(IV)$ -Salzlösung mit 8-Oxychinolin erhält man basische Chelate $Pu(OH)_x(R^1)_{4-x}$, die bis zu $x \approx 2$ in Chloroform löslich sind.

Umsatz von:	Oxin	5-Chlor-oxin	5,7-Dichlor-oxin	2-Methyl-oxin
mit: $Np(IV)$	NpR_4^1	NpR_4^2	NpR_4^3	NpR_4^4
$Np(VI)$	Reduktion	Reduktion	Reduktion	Reduktion
$Pu(III)$	PuR_4^1	PuR_4^2	PuR_4^3	PuR_4^4
$Pu(IV)$	PuR_4^1	PuR_4^2	PuR_4^3	PuR_4^4
$Pu(V)$	$H_2[PuO_2R_3^1]$	$H_2[PuO_2R_3^2]$	$H_2[PuO_2R_3^3]$	$H[PuO_2R_3^4] \cdot H_2O$
$Pu(VI)$	Reduktion	Reduktion	Reduktion	Reduktion
$Am(III)$	AmR_3^1	AmR_3^2	AmR_3^3	

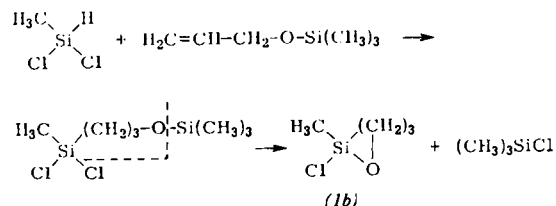
$Pu(R^1)_4$ und $Np(R^1)_4$ erhält man durch Fällung einer abgepufferten Lösung von 8-Oxychinolin mit saurer Lösung von $Me(IV)$. $Pu(III)$ bildet unter Sauerstoffausschluß den Komplex $Pu(R^1)_3$. Tabelle zeigt die erhaltenen Transuranchelate.

[20] B. G. Harvey, H. G. Heal, A. G. Maddock u. E. L. Rowley, J. chem. Soc. (London) 1947, 1010.

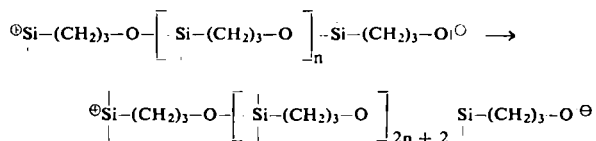
G. Koerner und G. Rossmly, Essen

$$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$$

(1a)



Nachdem der Monomeregehalt bereits auf den Endwert abgesunken ist, erhöht sich die Viskosität von bei Raumtemperatur in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten katalysatorfreien Proben von (1) noch sehr stark. Vermutlich treten intermediär Zwitterionen auf.



Über die Struktur der anomalen Oxalato-Komplexe des Platins

K. Krogmann, Stuttgart

[22] US-Pat. 2983745 (9. Mai 1961), Dow Corning Corp., Erf.: *J. L. Speier*; US-Pat. 2888454 (26. Mai 1959), Union Carbide Corp., Erf.: *D. L. Bailey*.

C. R. Krüger, Cambridge, Mass. (USA)

Schmelzelektrolytische Raffination von Titan und Titanlegierungen über eine flüssige Blei-Elektrode

H. Kühnl, Gießen

Neues über aluminium-organische Komplex-Verbindungen

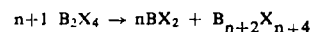
H. Lehmkuhl, Mülheim/Ruhr

Siehe Angew. Chem. 75, 1090 (1963).

Disproportionierungsreaktionen bei Dibor-Verbindungen

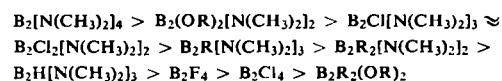
*H. Nöth, P. Fritz, K. H. Hermannsdörfer, W. Meister,
H. Schick und G. Schmid, München*

Entsprechend dem Disproportionierungsschema



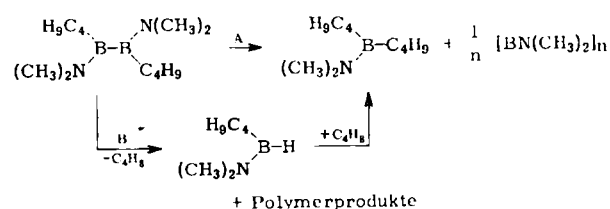
zersetzen sich Dibor-Verbindungen, wobei über die Stufe $B_{n+2}X_{n+4}$ hinaus auch Bor(I)-Verbindungen $[BX]_m$ und noch bor-reichere Produkte entstehen. In Konkurrenz zur Disproportionierung treten unter Hydrierung verlaufende Zersetzungen und Eliminierungsreaktionen für $X = OR, NR_2$ und R .

Die Stabilitätsreihe



lehrt den Einfluß von Polarität und π -Bindung auf die Disproportionierungstendenz, die mit steigendem Elektronenmangel an den Bor-Atomen zunimmt.

Die isolierbaren Zersetzungsprodukte sind u.U. von den Reaktionsbedingungen abhängig:



A: Bombenrohr, 230 °C

B: Normaldruck, 250 °C

Die Polymerprodukte bilden sich über niedermolekulare, isolierbare kettenförmige Bor-Subverbindungen, z.B. $C_4H_9[(CH_3)_2N]B-B[N(CH_3)_2]-B[N(CH_3)_2]C_4H_9$.

Dehalogenierung von $B_2Cl[N(CH_3)_2]_3$ mit flüssiger Na-K-Legierung führt zu einem Tetrabor-hexakis(dimethylamid) $B_4[N(CH_3)_2]_6$, das bei der thermischen Zersetzung neben wenig $B[N(CH_3)_2]_3$ hauptsächlich $B_2[N(CH_3)_2]_4$ als leichtflüchtiges Zersetzungsprodukt liefert.

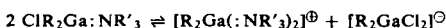
Über Galliumalkyl-Derivate

G. Raab, Erlangen

Es wurden Koordinationsverbindungen tert. Amine mit Galliumtrialkylen oder Dialkylgalliumhalogeniden dargestellt.

Verbindung	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
$(C_2H_5)_3Ga:N(CH_3)_3$	92/15	-28
$(C_2H_5)_3Ga:N(C_2H_5)_3$	52-54/10 ⁻²	-6
$(C_2H_5)_3Ga:NC_5H_5$	62-65/10 ⁻²	ca. -40
$(nC_4H_9)_3Ga:N(CH_3)_3$	70/10 ⁻³	ca. -50
$Cl(C_2H_5)_2Ga:N(CH_3)_3$	74/10 ⁻³	ca. 0
$Cl(C_2H_5)_2Ga:NC_5H_5$	95-100/10 ⁻²	-5
$Cl(C_2H_5)_2Ga:H_2NC_2H_4NH_2$		170-180 Zers.
$Cl(nC_4H_9)_2Ga:N(CH_3)_3$	80-85/10 ⁻³	ca. 0

Während die reinen Galliumtrialkyle und die Dialkylgalliumhalogenide praktisch keine Leitfähigkeit besitzen ($<10^{-8} \Omega \text{ cm}^{-1}$), konnte an den Amin-Koordinationsverbindungen dieser Substanzen eine z.T. recht beachtliche spezifische Leitfähigkeit festgestellt werden, die auf amin-stabilisierte Dialkylgalliumionen zurückgeführt wird.



Diese Auffassung wird z. B. durch die salzartigen Eigenschaften des $[(C_2H_5)_2Ga \text{ en}]^+Cl^-$ gestützt (en = Äthylen-diamin).

Bei den gleichfalls Leitfähigkeit aufweisenden Alkylgalliumdihalogeniden wird die Ionenbildung vermutlich durch die hohe Bildungstendenz des $[GaX_4]^-$ -Ions und der dann durch dieses Ion möglichen Stabilisierung von $[R_2Ga]^+$ hervorgerufen:



Beispielsweise konnten folgende Abstufungen in den spezifischen Leitfähigkeiten ermittelt werden:

Verbindung	$\kappa[\Omega \text{ cm}]^{-1}$ bei 80 °C
$(C_2H_5)_3Ga:NC_5H_5$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
$Cl(C_2H_5)_2Ga:N(CH_3)_3$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$Cl(C_2H_5)_2Ga:NC_5H_5$	$8 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_3GaCl_2$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

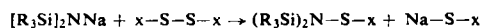
Neuartige N-Silyl-Aminosulfane durch nucleophile Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen

O. Scherer und Max Schmidt, Marburg/Lahn

Im Zusammenhang mit der Frage der Bindungsverstärkung zwischen Stickstoff und Silicium in den von U. Wannagat und Mitarbeitern [23] dargestellten silylierten Alkaliamiden durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff haben wir deren nucleophilen Charakter gegenüber Schwefel-Schwefel-

[23] Z.B. U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Bindungen studiert. Dabei zeigte sich, daß Natrium-bis-trimethylsilylamid, $NaN[Si(CH_3)_3]_2$, sich nicht nur gut zum Abbau von elementarem Schwefel eignet [24], sondern auch bereits unter milden Bedingungen Disulfane spaltet. Neben dem Mercaptid wurden viele neuartige N-Silyl-aminosulfane nach



$x = C_2H_5$; $n-C_4H_9$; C_6H_5 ; C_6H_5CO ; C_2H_5-O-CO ; $i-C_3H_7-O-CS$; $(CH_3)_2N-CS$ und NCS

präparativ leicht zugänglich.

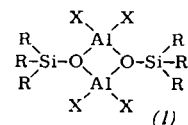
Ersatz von $R = CH_3$ durch $i-C_3H_7O$ führt wegen der stärkeren Beanspruchung des Elektronenpaares am Stickstoff durch das Silicium erwartungsgemäß zu einer starken Verminderung der Reaktionsfreudigkeit des Amids gegenüber Schwefel.

Trimethylsiloxy-aluminiumchlorid-hydrid, eine kristalline, destillierbare Aluminiumwasserstoff-verbindung mit Vierringstruktur

H. Schmidbaur und F. Schindler, Marburg/Lahn

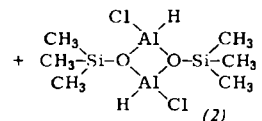
Molekulargewichtsbestimmungen und IR- bzw. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Trialkylsiloxy-dichlor- und -dibromalanan haben für diese Verbindungen eine dimere

Struktur mit $d_{\pi}p_{\pi}$ -stabilisiertem planarem $Si-O-Al-O-Si$ -Skelett der Formel (1) bewiesen.



Durch Spaltung von Hexaalkyl-disiloxanen mit AlH_3 konnten jetzt auch die isostrukturellen Dijod-Verbindungen ($X=J$), die bisher nicht für existent gehalten wurden, als stabile, kristalline Substanzen in reiner Form dargestellt werden.

Durch Umsetzung solcher Verbindungen (1) mit $LiAlH_4$ und anschließender Zersetzungsdestillation der gebildeten Alanat-Komplexe ist es gelungen, neuartige stabile Aluminiumwasserstoff-Verbindungen herzustellen. So entsteht aus Trimethyl-siloxydichloralan [(1), $R=CH_3$, $X=Cl$] mit 2 Äquivalenten $LiAlH_4$ polymerer Aluminiumwasserstoff und die Verbindung (2) ($Fp = 20,5^\circ C$, $Kp_1 = 63-5^\circ C$), deren Struktur durch Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung, IR- und NMR-Spektrum gesichert werden konnte.



(2) ist durch $LiCH_3$ zu stabilen Trialkyl-siloxyaluminium-alkylhydriden [(1), $R=CH_3$, $X=H$, CH_3] methylierbar und läßt sich auch weiter hydrieren.

Über ein einfaches Verfahren zur präparativen Darstellung „unbeständiger“ Säuren

Max Schmidt und M. Wieber, Marburg/Lahn

Früher als nicht existenzfähig bezeichnete Säuren können aus ihren beständigen Salzen in wäßriger Lösung durch doppelte Umsetzungen hergestellt und nach einer Reaktionszeit von ca. 0,1 Sekunde praktisch quantitativ in gekühlten organi-

[24] O. Scherer u. M. Schmidt, Naturwissenschaften 50, 302 (1963).

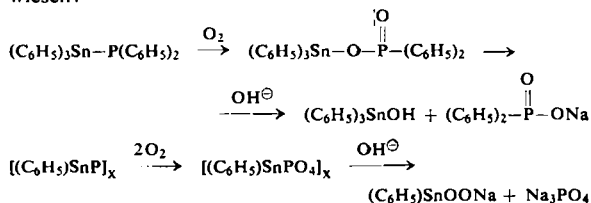
schen Lösungsmitteln stabilisiert werden. Das Verfahren eignet sich auch gut zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit von in wäßrigen Lösungen thermisch unbeständigen Verbindungen innerhalb bestimmter Zeitgrenzen. Die Anwendung wird am Beispiel der präparativen Herstellung freier Thioschwefelsäure und einiger freier Thiosäuren des Phosphors und Arsens erläutert.

Über die Bildung neuartiger zinnorganischer Phosphor-Verbindungen bei Umsetzungen von Zinntetraphenyl mit elementarem Phosphor

H. Schumann, H. Köpf und Max Schmidt, Marburg/Lahn

Tetraphenylzinn und Phosphor bilden im evakuierten Einschlußrohr bei Temperaturen bis zu etwa 260 °C Pentaphenylphosphinstannylene, $(C_6H_5)_2Sn = P(C_6H_5)_3$, das beim Aufarbeiten an Luft in Diphenylzinnoxid und Triphenylphosphinoxid übergeht.

Zwischen 260 und 280 °C erhält man je nach dem Mengenverhältnis neben Triphenylphosphin verschiedene Phenylzinnphosphide, die von Luftsauerstoff zu Organozinnphosphaten oxidiert werden. Pentaphenylzinnphosphid, $(C_6H_5)_3Sn - P(C_6H_5)_2$, und polymeres Phenylzinnphosphid, $[(C_6H_5)_3SnP]_x$, können isoliert werden. Ihre Struktur wird durch Spaltung der Oxydationsprodukte mit alkoholischer Natronlauge bewiesen:



Pentaphenylzinnphosphid erhält man auch aus Triphenylchlorstannan und Lithiumdiphenylphosphin oder aus Triphenylzinnlithium und Diphenylchlorphosphin. Oberhalb 280 °C bilden Zinntetraphenyl und Phosphor nur noch Triphenylphosphin und legierungsartige Zinnphosphide wechselnder Zusammensetzung.

Untersuchung über lösliche Ziegler-Mischkatalysatoren

H. Sinn, München

Siehe Angew. Chem. 75, 805 (1963).

Zur Struktur der sogenannten „Alkalicarbonyle“

E. Weiss und W. Büchner, Genf (Schweiz)

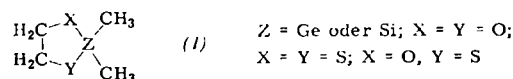
Kohlenmonoxid und Alkalimetalle setzen sich in flüssigem Ammoniak zu sehr reaktionsfähigen, pyrophoren Produkten der Bruttoformel $(MCO)_x$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) um. Dabei entstehen eine metallorganische Verbindung und das Acetylendiolat $M_2O_2C_2$ (Hauptbestandteil). Beide Substanzen liefern bei Hydrolyse Glykolsäure. Die Acetylendiolate kristallisieren tetragonal (Raumgruppe $I 4/mmm-D_{4h}^{17}$) mit zwei Formeleinheiten in der Zelle.

Wichtigstes Bauelement ist das lineare Anion $^-\ddot{O}-C \equiv C-\ddot{O}^-$ mit den ungefähren Atomabständen $C-C: 1,20 \text{ \AA}$; $C-O: 1,28 \text{ \AA}$. Jedes O-Atom ist von fünf Kationen umgeben (tetragonale Pyramide mit O in der Mitte der Basisfläche). Die gleichen Nachbarschaftsverhältnisse liegen im Kaliummethylat vor (Raumgruppe $P 4/nmm-D_{4h}^7$; 2 $KOCH_3$ pro Zelle). Natriummethylat kristallisiert jedoch im $LiOCH_3$ -Gitter, wobei jedes O-Atom von vier Kationen umgeben ist. Bei Einbau von etwa 20 % NaOH (statistische Verteilung durch partielle Hydrolyse des $NaOCH_3$) bildet sich dagegen das $KOCH_3$ -Gitter.

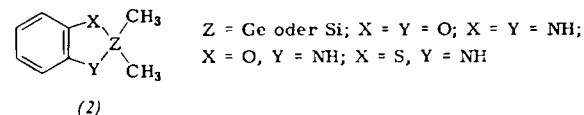
Über neue germanium- und silicium-haltige Heterocyclen

M. Wieber und Max Schmidt, Marburg/Lahn

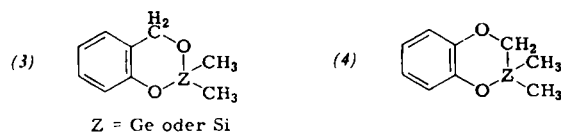
Bifunktionelle Halogenalkyl-germane und -silane lassen sich mit Glykol und seinen Mono- oder Di-thioanalogen praktisch quantitativ zu Heterocyclen (1) umsetzen. Ähnlich ent-



stehen aus Brenzcatechin und seinen Amino- oder Thioanalogen die an Benzol kondensierten neuen Ringverbindungen (2). o-Hydroxy-benzylalkohol liefert Heterocyclen vom



Typ (3). Die dazu isomeren Moleküle (4) entstehen aus Chlormethyl-dimethyl-chlorgerman oder -chlorsilan und Brenzcatechin.

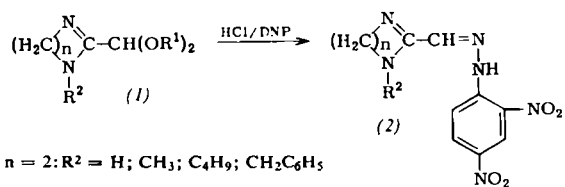


Organische Chemie

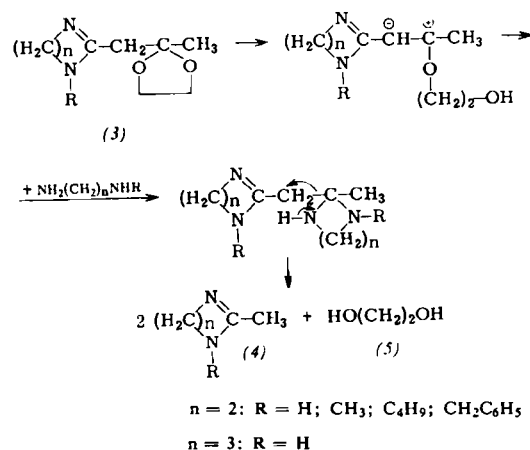
Fragmentierungen in der Imidazolinreihe

H. Baganz, Berlin

Bei der Hydrolyse der Acetale in der Imidazolin- und Tetrahydropyrimidin-Reihe (1) wurden nur in Gegenwart von Dinitrophenylhydrazin die 2-Aldehyde als Dinitrophenyl-



hydrazone (2) isoliert. Ohne dieses Carbonylreagenz zerfielen die Aldehyde bei der Verseifung im stark sauren Medium unter Rückbildung des Ausgangsdiamins in Ameisensäure, CO_2 und CO.



In der Annahme, daß der Einfluß des Imidazolin-Systems auf die Verseifung einer Acetal- oder Ketalgruppe bei größerer Entfernung herabgesetzt wird, wurde versucht, durch Umsetzung von Ketalen der β -Ketocarbonsäureester mit Äthylendiamin-Derivaten oder Trimethylen-diamin zu Verbindungen des Typs (3) zu gelangen. Hierbei wurde stets eine Fragmentierung des Moleküls in Derivate des Lysidins (4) und Äthylenglykols (5) im Verhältnis 2:1 beobachtet. Auf Grund eingehender Untersuchungen wird angenommen, daß nach Bildung des Imidazolin-Rings der Dioxolan-Ring aufgeht und das Äthylendiamin die Doppelbindung unter Abspaltung von Äthylenglykol angreift. Der sich intermediär bildende Imidazolin-Ring stabilisiert sich dann unter Prototropie.

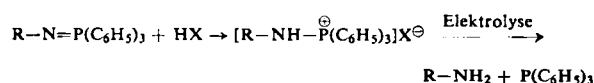
Eine größere Entfernung des Imidazolin-Rings wirkt sich dagegen stabilisierend auf die Äthylenketal-Struktur aus. So ist das N-Butylimidazolin-2-äthyl-methylketon-äthylenketal darstellbar und läßt sich nach Hydrolyse in die γ -Carbonyl-Verbindung überführen.

Über die Reaktion von Phosphinalkylenen mit C=C- und C=N-Doppelbindungen

H. J. Bestmann und F. Seng, München

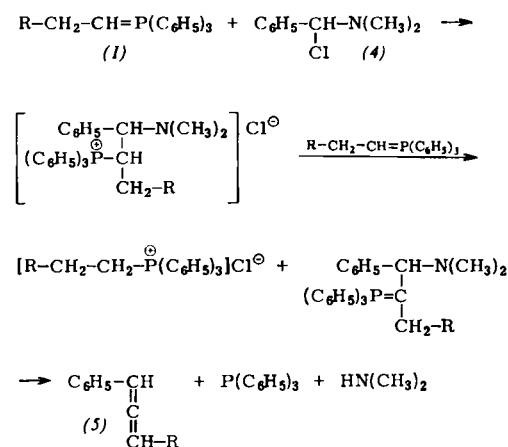
Phosphinalkylene (1) können mit Verbindungen, die aktivierte Doppelbindungen besitzen (2), zu Cyclopropan-Derivaten reagieren oder durch Michael-Addition neue Phosphinalkylene bilden [25]. Die Stereochemie am gebildeten Cyclopropanring gibt Aufschluß über die Natur des Primärproduktes aus (1) und (2).

Aus Phosphinalkylenen und Schiff'schen Basen entstehen bei geeigneten Substituenten an der C=P-Doppelbindung, analog einer Wittig-Reaktion, Olefine und Phosphinimine [26]. Aus den Phosphiniminen (3) läßt sich durch Umsetzen mit Mineralsäure und anschließende Elektrolyse Triphenylphosphin zurückgewinnen.



Trägt das Phosphinalkyl in β -Stellung zum P-Atom eine CH_2 -Gruppe, so entstehen bei der Reaktion mit Schiff'schen Basen zunächst faßbare Addukte, die sich thermisch in Amin, Triphenylphosphin und ein Allen zersetzen.

Die gleichen Allene (5) erhält man bei der Umsetzung von Phosphinalkylenen (1) mit Aminoalchloriden (4), z. B.:



[25] H. J. Bestmann u. F. Seng, Angew. Chem. 74, 154 (1962).

[26] H. J. Bestmann u. F. Seng, Angew. Chem. 75, 475 (1963).

Über die Fragmentierungsreaktion substituierter Pyrrolidinium-Salze

H. Daniel, München

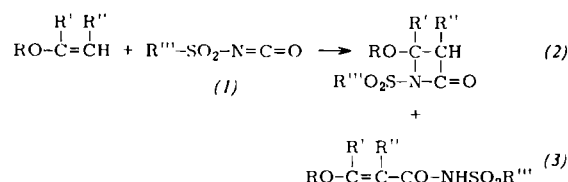
Quartäre Pyrrolidinium-Salze werden durch Phenyl-lithium in einer Fragmentierungsreaktion in Äthylen und Vinylamin gespalten. Der Reaktionsverlauf wurde an tritium-markierten Pyrrolidinium-Salzen untersucht; dabei konnte eine Protonenwanderung aus der α -Stellung des Pyrrolidinrings in Methylgruppen am Stickstoff ausgeschlossen werden. Dem gefundenen kinetischen Isotopieeffekt von 1,4 nach liegt eine Zweistufenreaktion vor mit der Bildung eines α -Ylids als geschwindigkeitsbestimmendem Primärschritt. Weiter wurde versucht, die Reaktion durch verschiedene Substituenten am Stickstoff oder Kohlenstoff des Pyrrolidinrings zu beeinflussen. Hexahydro-isindolinium-Salze ergaben langkettige ungesättigte Aldehyde. Mit zunehmender Substitution treten Nebenreaktionen wie Hofmann-Eliminierung, Substitutionsreaktion und Sommelet-Umlagerung auf.

Hofmann-Eliminierung und Fragmentierung sind Konkurrenzreaktionen bei solchen Pyrrolidinium-Salzen, die neben den für die Hofmann-Eliminierung untauglichen β -Wasserstoffatomen des Pyrrolidinrings noch weitere β -Wasserstoffatome besitzen. Der Anteil der Eliminierungsreaktion nimmt mit zunehmender Beweglichkeit der β -Kohlenstoffatome zu.

Reaktion von Vinyläthern und Ketenacetalen mit Isocyanaten und N-Sulfinyl-Verbindungen

F. Effenberger und R. Gleiter, Stuttgart

Sulfonyl-isocyanate (1) reagieren mit Vinyläthern rasch und quantitativ zu 4-Alkoxy-acetidin-2-onen (2) oder zu β -Alkoxy-acrylamiden (3). Das Verhältnis der Bildung von (2) zu (3) hängt von den Substituenten sowie den Reaktionsbedingungen ab.



Alkyl-, Aryl- und Acyl-isocyanate geben diese Umsetzung mit Vinyläthern nicht. Keten-diäthylacetal reagiert sowohl mit Sulfonyl- als auch mit Alkyl-, Aryl- und Acyl-isocyanaten. Es entstehen dabei in guten Ausbeuten N-substituierte Carbamido-ketenacetale.

Läßt man N-Sulfinyl-Verbindungen auf Vinyläther einwirken, so tritt ebenfalls eine Reaktion ein. Nach den bisherigen Untersuchungen entsteht nur eine Cyclo-Additionsverbindung. Die Struktur der Reaktionsprodukte wird an Hand der IR-Spektren diskutiert. Mit den Cyclo-Additionsverbindungen gelangen verschiedene Spaltungsreaktionen.

Eine neue Synthese für 1-Thia-naphthalinium-Salze [27]

N. Engelhard und A. Kolb, Freiburg/BrsG.

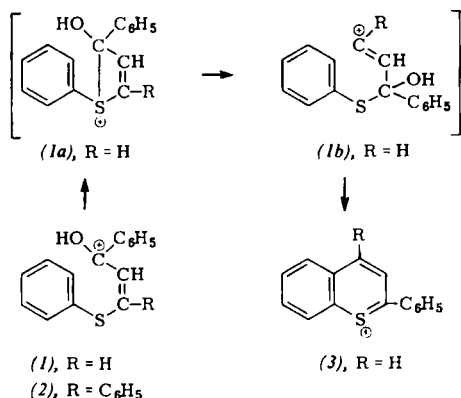
1-Thia-naphthalinium-perchlorat, das bisher über mehrere Stufen aufgebaut werden mußte, kann jetzt durch Ringschluß des leicht zugänglichen β -Phenylmercapto-acroleins mit Perchlorsäure gewonnen werden. Die Synthese ist verallgemeinerungsfähig.

Bei der Cyclisierung von 3-(Phenylmercapto)-1-phenyl-prop-2-en-1-on wurde eine neuartige Umlagerung gefunden. Da-

[27] Thia-Aromaten. VIII. Mitteil.; VII. Mitteil.: A. Lüttringhaus, M. Mohr u. N. Engelhardt, Liebigs Ann. Chem. 661, 84 (1963).

bei entsteht nicht das erwartete 4-Phenyl-, sondern 2-Phenyl-1-thia-naphthalinium-perchlorat (3). Im Gegensatz dazu läßt sich 3-(3,4-Dimethoxy-phenylmercapto)-1-phenyl-prop-2-en-1-on wie erwartet cyclisieren.

Das durch Anlagerung eines Protons resultierende Carbo-nium-Ion (1) alkyliert vermutlich den Schwefel unter Bil-dung eines instabilen Thiacyclobuten-Derivates (1a). Das Carbonium-Ion (1b) ist nunmehr ausreichend elektrophil, um mit dem Kern den Ring zu (3) schließen zu können. Da-mit konkurriert der normale Ringschluß, der dann eintritt,

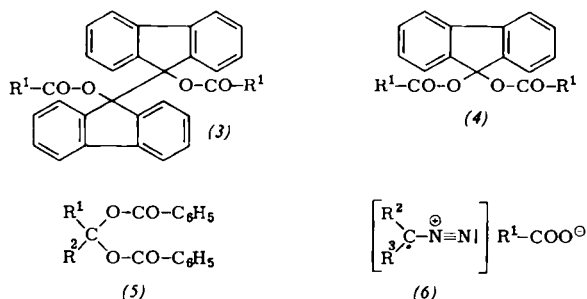


wenn der Kern durch die Einführung von Methoxy-Gruppen nucleophiler wird als der Schwefel. Bei der Kondensation von Thiophenol mit Dibenzoylmethan läßt sich das postu-lierte Zwischenprodukt fassen (2); dieses geht mit Wasser rasch in 3-(Phenylmercapto)-1,3-diphenyl-prop-2-en-1-on über.

Die Umsetzung von Diazo-Verbindungen mit Diaroylperoxyden

E. Fahr und H. Lind, Würzburg

Diazofluoren (1) reagiert mit den Diaroylperoxyden, R¹-CO-O₂-CO-R¹ (2) (R¹ = C₆H₅, p-CH₃-C₆H₄ und p-CH₃O-C₆H₄), unter Bildung von Derivaten des 9,9'-Di-benzoyloxy-9,9'-bifluorenyls (3). Die Diaroylperoxyde (2) (R¹ = p-NO₂-C₆H₄ und p-Cl-C₆H₄) liefern dagegen mit (1) die Diacylate (4). Analog bilden Phenyl diazomethan und Di-



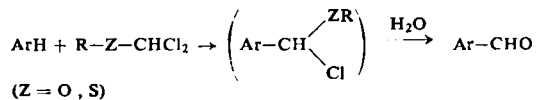
phenyldiazomethan bei der Umsetzung mit Benzoylperoxyd die Diacylate (5), während die Diazoketone (R²-CO-CHN₂) und Diazoessigester (R²OOC-CHN₂) mit (2) die Verbindun-gen R²-CO-CH₂-O-CO-R¹ bzw. R²OOC-CH₂-O-CO-R¹ geben.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung und der RG-Kon-stante in Abhängigkeit von der Substitution des Diaroyl-peroxyds zeigt, daß nicht etwa die Diazo-Verbindung in das entsprechende Carben zerfällt, das dann mit dem Peroxyd oder dem daraus gebildeten Radikal weiterreagiert, sondern daß sich (3) bis (5) über einen Zwischenstoff, vermutlich der Struktur (6), bilden.

Neue Aldehyd- und Carbonsäure-Synthesen mit α-Halogenäthern

H. Groß, Berlin

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Phenoläther und aromatische Heterocyclen können präparativ einfach durch Umsetzung mit α-Chloräthern oder α-Chlor-thioäthern unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese formyliert bzw. carboxyliert werden. So erhält man z. B. mit Dichlormethyl-alkyläther und -alkylsulfid Aldehyde in guten Ausbeuten:



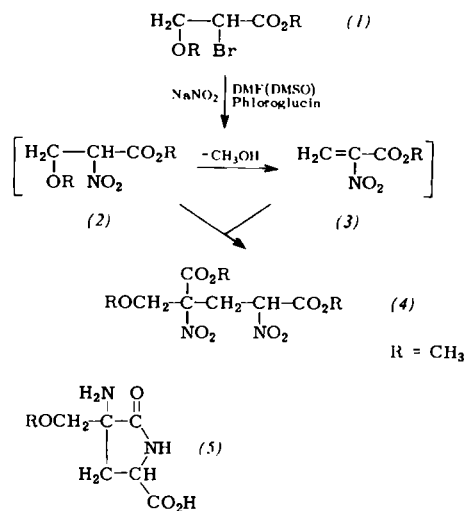
Mehrwertige Phenole lassen sich glatt mit Orthoameisen-säureester/AlCl₃ formylieren. Trichlormethylalkyläther und -alkylsulfide reagieren analog unter Bildung von Carbon-säuren.

Besonders gut eignet sich Brenzcatechin-dichlormethylen-äther für die direkte Carboxylierung; hier erhält man zu-nächst die Brenzcatechinester der aromatischen Carbonsäu-ren, die sich alkalisch glatt zu den Carbonsäuren verseifen lassen.

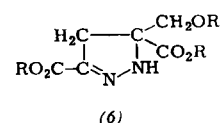
Zur Kenntnis der α-Nitro-β-alkoxy-propionsäure-ester. α-Nitro-acrylsäure-ester als Zwischenprodukt

K. D. Gundermann, Münster.

Umsetzung von α-Brom-β-methoxy-propionsäure-methyl-ester (1) mit Natriumnitrit in Dimethylformamid oder Di-methylsulfoxyd in Gegenwart von Phloroglucin (Kornblum-Verfahren [28]) liefert α-Methoxymethyl-α,α'-dinitroglutar-säure-dimethylester (4), der aus α-Nitro-β-methoxy-propion-säure-methylester (2) und α-Nitro-acrylsäure-methylester (3) als nicht faßbare Zwischenstufe durch Michael-Addition entsteht.



(4) erhält man auch bei der Oxydation von aus O-Methyl-DL-serin-methylester hergestelltem α-Oximino-β-methoxy-propionsäure-methylester, wieder über (2) und (3). Die Struktur von (4) ergibt sich aus dessen Reduktion und Hy-drolyse zu α-Methoxymethyl-α,α'-diamino-glutarsäure-lac-tam (5), das unabhängig durch Hydrierung von (6) syn-thetisiert wurde.

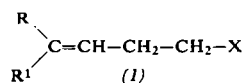


[28] N. Kornblum, R. K. Blackwood u. J. W. Powers, J. Amer. chem. Soc. 79, 2507 (1957).

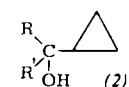
Untersuchungen an Cyclopropan-Verbindungen

M. Hanack, H. Eggensperger, K. Görler, S. Kang und H. J. Schneider, Tübingen

Homoallyl-Verbindungen der allgemeinen Struktur



reagieren unter den Bedingungen einer kinetisch kontrollierten Reaktion unter anchimerer Beteiligung der Doppelbindung zu Cyclopropylcarbinyl-Derivaten. Diese Reaktion wurde näher untersucht: Homoallylhalogenide der Struktur (1) ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{FC}_6\text{H}_4$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Cyclopropyl}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Cyclopropyl}$; $\text{X}=\text{Cl}$ und Br) reagieren bei der Hydrolyse mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung oder Silberoxyd praktisch quantitativ zu Cyclopropyl-carbinolen der Struktur (2). Bei der Solvolyse



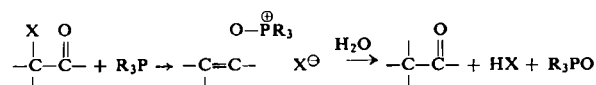
von Homoallylsylaten [(1), $\text{X}=\text{OTos}$] in Methanol entsteht infolge der höheren Nucleophilität des Lösungsmittels nur noch zu 30 bis 40 % die Cyclopropylcarbinyl-Verbindung. Daneben wird nicht umgelagerter Homoallyläther [(1), $\text{X}=\text{O}-\text{CH}_3$] gebildet. Die anchimere Beteiligung der Doppelbindung bei offenkettigen Homoallylderivaten zeigt sich bei der Solvolyse des p-Nitrobenzoates von 2-Methyl-penten-2-ol-5 [(1), $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$]. Unter Alkyl-Sauerstoffspaltung wird Dimethylcyclopropylcarbinol [(2); $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$] gebildet.

Bei der Umsetzung des Naphthylsulfonates von 2-Cyclopentenylcarbinol in Methanol, Eisessig und Dioxan/Wasser entsteht unter anchimerer Beteiligung der Doppelbindung Bicyclo(3.1.0.)hexanol-2 und Δ^3 -Cyclohexenol. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf im Vergleich zur Desaminierung von 2-Cyclopentenyl-carbinylamin wird untersucht. Untersucht wurde weiterhin die Kinetik von verschiedenen substituierten Homoallyl-naphthylsulfonaten in mehreren Lösungsmitteln im Vergleich zu den gesättigten Verbindungen. Obwohl die anchimere Beteiligung der Doppelbindung zu Cyclopropylcarbinyl-Verbindungen führt, sind die Solvolysengeschwindigkeiten der Homoallyl-Verbindungen nur geringfügig erhöht.

Reduktive Enthalogenerungen mit tert. Phosphinen

H. Hoffmann und H. J. Diehr, Mainz

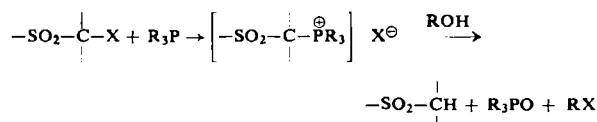
Tert. Phosphine reagieren mit verschiedenen α -Halogen-carbonyl-Verbindungen unter Bildung von Enolphosphoniumsalzen. Diese sind außerordentlich hydrolyseempfindlich. Sie zerfallen mit Wasser in die einfach enthalogenerierten Carbonyl-Verbindungen, Halogenwasserstoffsäuren und tert. Phosphinoxyde.



Bei der Enolphosphoniumsalz-Bildung wird das Halogen wie bei der analogen Perkow-Reaktion kationoid abgespalten. Aus α,β -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen entstehen mit tert. Phosphinen die α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und Phosphindihalogenide.

α -Halogen-phosphoniumsalze und α -Halogen-phosphinoxyde werden in Gegenwart von Protonen durch tert. Phosphine enthalogeneriert.

α -Halogen-sulfone reagieren in Gegenwart von Wasser oder Alkohol unter Enthalogenerierung, in Benzol oder Acetonitril aber zu C-Phosphoniumsalzen:

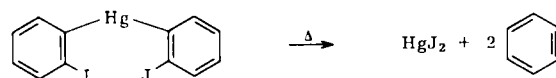


Nachweis von Dehydrobenzol in der Gasphase

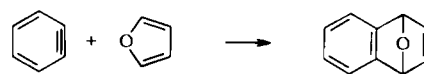
R. W. Hoffmann und H. F. Ebel, Heidelberg

Das Auftreten von Dehydrobenzol bei Reaktionen in Lösung darf heute als gesichert angesehen werden. Dabei bleibt allerdings offen, wie weit die Dehydrobenzol-Molekel in Lösung durch Solvation oder Komplexbildung stabilisiert wird. Um die Existenz auch freien Dehydrobenzols nachzuweisen, sollte es in der Gasphase erzeugt und chemisch nachgewiesen werden.

Bis-(o-jodphenyl)-quecksilber wurde in einem Argon-Strom von 8 Torr verdampft und anschließend bei 700 °C zersetzt.



Die aus der Zersetzungszone austretenden Gase wurden nach Durchlaufen einer Kühlstrecke mit Furan-Dampf zusammengeführt. Das nach



entstandene Dihydronaphthalin-endoxyd wurde nach Isomerisierung als α -Naphthol nachgewiesen. Experimentell und rechnerisch wurde sichergestellt, daß die entgegen der Strömung in die Zersetzungszone diffundierende Furan-Menge wesentlich kleiner war als die erhaltene Naphthol-Ausbeute. Auf Grund der räumlichen Trennung von Zersetzungs- und Nachweiszone muß man die Existenz eines reaktionsfähigen Teilchens fordern, das Vortr. mit Dehydrobenzol identifizieren.

Synthese und Umsetzungen von Isothiazolen

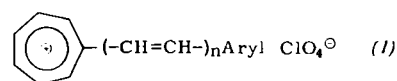
F. Hübennett, Frankfurt/Main

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Darstellung und Untersuchungen an substituierten Tropylium-Salzen

Ch. Jutz, München

Die Kationen (1) mit Tropylium-System als Acceptor und substituierten Aryl-Resten als Donoren wurden als relativ einfache Modelle zum Studium der Stabilität (pK-Werte) und Farbe (Spektren) benutzt.



Solche Salze ($n = 0$, $\text{Aryl} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$) wurden über entsprechende Tropilidene (2) durch Reaktion von Aryl-magnesiumbromiden mit 7-Methoxytropiliden oder durch elektrophile Substitution von Phenol und Anilinen sowie aktiven Äthylenen [(2), $n = 1$] mit Tropylium-Ion aus Methoxytropiliden in Eisessig und Dehydrierung gewonnen. Salze von (1)

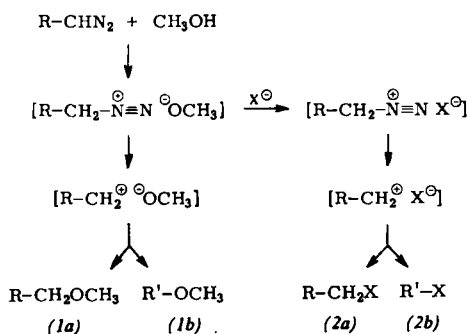
mit $n = 1$ (Aryl = substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthranyl) und $n = 2, 3, 4$ (Aryl = Diphenyl) wurden durch Kondensation von Aldehyden mit Methyltropylium-perchlorat erhalten.

Die pK-Werte (gemessen in Acetonitril/Wasser = 1:1) der Ionen von (1) mit $n = 0$, Aryl = $-C_6H_4-X$ (mit $X = H$, $p-CH_3$, $m-CH_3$, $p-C(CH_3)_3$, $p-OCH_3$, $m-CH_3$, $p-OH$, $p-OCOC_6H_5$, $p-C_6H_5$, $m-C_6H_5$, $p-N(CH_3)_2$, $p-NHCOC_6H_5$, $p-F$, $p-Cl$, $p-Br$, $m-F$, $m-Cl$, $m-Br$, $m-CF_3$) befolgen weitgehend die Hammettsche σ -Beziehung mit $\rho = +2,4$.

Substitution der aliphatischen Diazonium-Gruppe

W. Kirmse, Marburg/Lahn

Die Reaktion aliphatischer Diazonium-Ionen mit nucleophilen Agentien wurde nach folgender Methode untersucht: Aliphatische Diazoverbindungen werden durch Alkohole auch in alkalischem Milieu protonisiert. Dabei entstehen primär Diazonium-Alkoholat-Ionenpaare, aus denen die Äther (1) hervorgehen. In Form ihrer Lithium-Salze zugesetzte Anionen X^- (Halogenide, Azid, Mercaptide) können erst nach Verdrängung des Alkoholats zur Wirkung kommen, da die Säure HX unter den gewählten Bedingungen nicht auftritt.



Als besonders instruktiv erwiesen sich:

a) Das Isobutyl-System. Neben Isobutyl-Derivaten entstehen hier durch Umlagerung des Carbonium-Ions tert.- und sek.-Butyl-Derivate ($R'-OCH_3$, $R'-X$). Dabei ist die Bildung der Substitutionsprodukte (2) von weniger Isomerisierung begleitet als die Bildung der Äther (1) ($2a/1a > 2b/1b$). Mit wachsender Nucleophilie des zugesetzten Anions wird die Umlagerung zunehmend unterdrückt und die Ausbeute der Substitutionsprodukte (2) erhöht.

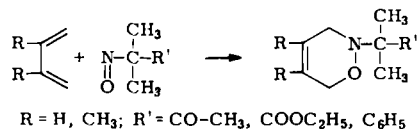
b) Das Crotyl-/Methallyl-System. Der Anteil des Crotyl-Derivats aus 1-Diazo-2-buten steigt mit wachsender Nucleophilie des zugesetzten Anions. Bei 3-Diazo-1-buten tritt ein analoger Effekt nicht auf.

Diese Befunde fordern einen Austausch des Anions bereits auf der Stufe des Diazonium-Ions (nicht erst auf der Stufe des Carbonium-Ions). Einige Ergebnisse lassen sich durch einen partiellen S_N2 -Charakter der Substitution am besten deuten; meist reicht jedoch die Annahme eines Ionenpaar-Prozesses aus.

Diels-Alder-Synthesen mit Nitroso-Verbindungen

D. Klamann, P. Weyerstahl und M. Fligge, Hamburg

Die bisher bekannten Diels-Alder-Synthesen mit C-Nitroso-Verbindungen beschränken sich auf aromatische Nitroso- und aliphatische geminale Chlornitroso- und Cyannitroso-Verbindungen; Nitroso-isobutan reagiert nicht mit Dienen. Aliphatische α -Nitrosoketone, α -Nitrosocarbonsäureester sowie aromatisch substituierte aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe liefern mit Dienen die 3.6-Dihydro-1.2-oxazine:



Das thermisch äußerst stabile, aber sterisch gehinderte 9-Nitrosotriptycen läßt sich unter verschärften Bedingungen ebenfalls nach Diels-Alder umsetzen. Trichlornitrosomethan reagiert mit Dienen in Gegenwart von Alkoholen selbst bis $-25^\circ C$ glatt zu 3.6-Dihydro-1.2-oxazinen (95 % Ausbeute) und Orthokohlensäure-tetraalkylestern. Aliphatische 1.1-Nitronitroso-Verbindungen ergeben selbst bei Anwesenheit überschüssigen Harnstoffs analog in einer Stufe N-Nitroso-3.6-dihydro-1.2-oxazine und die Ketale. Die Diels-Alder-Reaktion wird durch Positivierung des N-Atoms und thermische Stabilität der Nitrosoverbindungen gleichsinnig beeinflusst.

Anorganische Nitrosoverbindungen wie Nitrosylschwefelsäure liefern mit 2.3-Dimethylbutadien nach 1.4-Addition und spontaner Umlagerung unter Ringschluß das Salz des entsprechenden 1.2.6H-Oxazins. Alle dargestellten Oxazine bzw. deren Derivate lassen sich in guten Ausbeuten zu den isomerenfreien 1.4-Aminobutanolen hydrieren.

Nachweis eines Carbaminsäure- β -lactons

L. Knof, Heidelberg

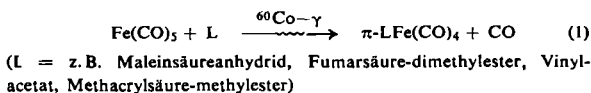
Der Umsatz von Ketonen mit Ketenen unter Bildung von β -Lactonen ist bekannt. Es lag nahe zu prüfen, ob analoge Reaktionen auch von Ketonen und Isocyanaten unter Bildung von Carbaminsäure- β -lactonen gegeben werden.

Als geeignete Testsubstanz erwies sich β -Acetoxy-5.7-seco-5-keto-cholestan-7-isocyanat. Laut IR-Spektrum liegt die Substanz in der offenen Isocyanat-Form vor. Dagegen lassen sich die Reaktionen der Verbindung nur deuten, wenn man von der cyclischen Form, dem β -Acetoxy-5 β -hydroxy-6-aza-koprostan-6-säurelacton, ausgeht. Zwischen dem offenen Keto-Isocyanat und dem cyclischen Carbaminsäure- β -lacton sollte also ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht bestehen, das überwiegend auf der Seite der offenen Verbindung liegt. — Eine Reaktion zwischen Isocyanaten und Ketonen zu Carbaminsäure- β -lactonen ist demnach möglich.

Strahlenchemische Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen

E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun, H. Huhn und G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr

Die Darstellung von Eisentetracarbyl-Komplexen aus $Fe(CO)_5$ gelingt nicht nur photochemisch [29], sondern auch durch γ -Bestrahlung in Benzol [30] nach Gl. (1):



Die strahleninduzierte Polymerisation von Vinylmonomeren wird durch $Fe(CO)_5$ stark gehemmt.

Die Vinylacetat- und Methacrylsäuremethylester-eisentetracarbyl-Komplexe bewirken in Verbindung mit organischen Halogen-Verbindungen (z.B. CCl_4 , CCl_3COOH) die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen bereits bei $20^\circ C$. Durch das freiwerdende CO wird eine gleichzeitige Schäumung der Polymerisate erreicht.

[29] G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf u. M.-J. Jun, Tetrahedron Letters 1962, 1059; E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun u. G. O. Schenck, Z. Naturforsch. 18b, 503 (1963).

[30] E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun u. G. O. Schenck, Z. Naturforsch. 18b, 767 (1963).

mit Carbonyl-Verbindungen zu Oxiranen reagiert, wurden Reaktionen von (1) mit einigen C-N-Mehrfachbindungssystemen sowie mit α,β -ungesättigten Säureamiden untersucht: Während (1) mit Benzalanilin und Benzaldazin hauptsächlich Azirane liefert [38], erhält man aus (1) und dem Phenylhydrazon des Benzaldehyds N-Methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon. Aliphatische und aromatische Isocyanate reagieren mit (1) je nach den Bedingungen zu 1:1- und 1:2-Addukten. Es handelt sich hierbei um neue, selbst gegen heißes Wasser stabile S-Ylide, nämlich Dimethyl-oxo-sulfurylenacetamide bzw. -malonamide, die sich reduktiv zu den Acetamiden bzw. Malonamiden entschweifeln lassen. Die 1:1-Addukte gehen mit weiterem Isocyanat erwartungsgemäß in die 1:2-Addukte über. Gewisse aromatische Nitrile wiederum geben mit (1) unter 1:1-Addition (β -Amino- β -aryl)-vinyl-dimethyl-oxosulfoniumsalze. Diese lassen sich zu Ketonen verseifen. Man erhält so z. B. aus Benzonitril Acetophenon.

Bei der Umsetzung von (1) mit α,β -ungesättigten Carbonsäureamiden wurden je nach dem Säureamid Cyclopropan-carbonsäureamide oder unter Ringschluß Pyrrolidon-Derivate erhalten. Hierbei ist die Ausbeute an Pyrrolidonon am besten bei Acrylsäureamiden. Zimtsäureanilid führt zu einem Gemisch an Cyclopropan- und Pyrrolidon-Derivat, während Zimtsäureamid ausschließlich Phenyl-cyclopropyl-carbonsäureamid liefert.

Die Isomerisierung cyclischer Mono- und Diolefine bei der Kochschen Carbonsäuresynthese

K. E. Möller, Mülheim/Ruhr

Unterwirft man cyclische Monoolefine der Kochschen Carbonsäuresynthese [39], so entstehen durch Anlagerung von CO und H₂O oder CH₃OH in Gegenwart stark saurer Katalysatoren die um ein C-Atom reicheren Carbonsäuren bzw. deren Methylester. In Gegenwart borfluorid-haltiger Katalysatoren gelingt es, aus Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclo-octenen ausschließlich oder überwiegend die sekundären Cycloalkan-carbonsäuren zu erhalten, während beim Cyclohepten zu über 90 % durch Isomerisierung unter Ringverengung tertiäre 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) entsteht. Cyclo-octen liefert sogar ausschließlich 1-Methyl-cycloheptan-carbonsäure-(1) und 1-Äthylcyclohexan-carbonsäure-(1). Die Umsetzung des Cyclodecens ergibt neben nur 10 % eines Gemisches tertiärer C₁₁-Säuren 32 % höhere Säuren und – vermutlich durch Hydridübertragung [40] – 22 % eines Gemisches von cis- und trans-Decalin-carbonsäure-(9).

Aus Cyclooctadien-(1.5) entsteht unter besonders schonenden Bedingungen die cis-Bicyclo-3.3.0-octan-carbonsäure-(1) („Pentalan-carbonsäure“). Die beiden isomeren Cyclodecadiene-(1.5) [41] und -(1.6) [42] lassen sich in sehr guten Ausbeuten in cis- und trans-Decalin-carbonsäure-(9) überführen. Bei der Isomerisierung der Cyclodecadiene mit Borfluorid-Ätherat als Katalysator in siedendem n-Hexan erhält man annähernd quantitativ ein Gemisch aus 82 % Octalin-(9.10) und 18 % Octalin-(1.9).

Ring-Synthesen mit Enaminen und Keten-N.N-acetalen

G. Opitz, Tübingen

Die Cycloaddition von Keten an Enamine zu β -Aminocyclobutanonen verläuft in der aliphatischen Reihe glatt. Während Hetero-Reste am Keten nicht stören, wirken sich aromatische Substituenten am Keten und am N-Atom des

Enamins hemmend aus. – Aus Keten-N.N-acetalen und Keten entstehen 4-Dialkylamino-6-methylcumaline, die mit Phenyl-MgBr 1.3.5-Triphenylbenzol liefern und durch Natronlauge über Triacetsäure zu Aceton, Essigsäure und Dialkylamin abgebaut werden.

Aus aliphatischem Sulfochlorid und Triäthylamin oder aus Diazoalkan und SO₂ in situ erzeugte Sulfene lassen sich mit Diazoalkan zu Äthylensulfonen, mit Enaminen zu β -Aminotrimethylensulfonen umsetzen. Auch mit (β -Dialkylamino-vinyl)-ketonen und Dien-aminen tritt Vierringschluß ein. 1.1-Dimorpholino-äthylen liefert mit Mesylchlorid/Triäthylamin durch Cycloaddition und Amin-Eliminierung 3-Morpholino-thieten-1.1-dioxyd.

Die aus Enaminen und Isocyanaten zugänglichen β -Amino- β -lactame entstehen auch durch Cycloaddition in situ gebildeter Ketene an Amidine.

Photochemische Bildung und Reaktivität des o-Xylylens

G. Quinkert, Braunschweig

Reaktionen der Carbene mit Diazoalkanen

H. Reimlinger, Brüssel (Belgien)

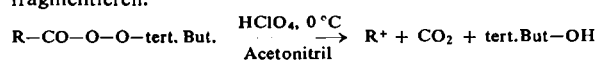
Diphenyl-diazomethan und Diazofluoren reagieren mit Halogencarbenen unter Bildung gem. Dihalogenäthylene [43]. Eine kinetische Analyse unter Einbeziehung von Konkurrenzreaktionen zeigte, daß diese Reaktion ausschließlich über Halogencarbene abläuft. Dabei wurde außerdem festgestellt, daß die carbenophile Aktivität von Diphenyl-diazomethan nur wenig größer ist als die von Tetramethyläthylen.

Auf die präparative Bedeutung dieser Reaktion wurde hingewiesen. Durch Variation der Carben-Komponente war es bis jetzt möglich, gem. Dihalogenäthylene, α -Halogenstyrene, Cumulene, gemischte Azine, Thiovinyläther und Halogenacetylene darzustellen.

Ein neuartiger Perester-Zerfall

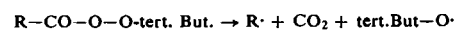
Ch. Rüchardt und H. Schwarzer, München

Unter Säurekatalyse lassen sich Cycloheptatrien-(2.4.6)-percarbonsäure-tert.butylester (1) [44] und 2.3-Dipropyl-cyclopropenylpercarbonsäure-tert.butylester (2) in tert. Butanol, CO₂ und Tropylium- bzw. Dipropyl-cyclopropenium-Kation fragmentieren.



Die tert. Butylperester der 2.3-Benzo-2.4-norcaradien-7-carbonsäure (3), 7-H-Cycloprop-(a)-acenaphthylen-7-carbonsäure (4), Diphenylessigsäure (5) und exo-Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbonsäure (6) geben diese Fragmentierung nicht.

Der thermische Zerfall von (1) und (2) verläuft über eine radikalische Fragmentierung, da die Zerfalls-RG von der Polarität des Lösungsmittels nur wenig beeinflusst wird und



bei der Zersetzung in Methanol Cycloheptatrienyl- bzw. Dipropylcyclopropenyl-methyläther nicht nachweisbar waren. In inerten Lösungsmitteln zerfällt (1) sechszigmal, (2) zehnmal rascher als (3) [45]; hierfür ist die günstigere Aktivierungsentropie und ein polarer Effekt [46] verantwortlich. (3) und (4) thermolysieren unter alleiniger Spaltung der Peroxyd-Bindung im RG-bestimmenden Schritt.

[38] S. H. Metzger u. K. Seelert, Z. Naturforsch. 18b, 335 (1963).

[39] H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 (1955); Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 59, 493 (1957).

[40] W. Haaf u. H. Koch, Liebigs Ann. Chem. 638, 122 (1960).

[41] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963).

[42] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[43] H. Reimlinger, Angew. Chem. 73, 153 (1962).

[44] C. Rüchardt u. H. Schwarzer, Angew. Chem. 74, 251 (1962).

[45] P. D. Bartlett u. R. R. Hiatt, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 (1958).

[46] P. D. Bartlett u. C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 1753 (1960).

Versuche zur Darstellung von C_6O_6

J. Sauer, München

Kinetische Untersuchungen [47] lassen für das doppelte Anhydrid C_6O_6 (1) der Äthylentetracarbonsäure (2) eine dem Tetracyanäthylen (3) vergleichbare Dienophilaktivität erwarten. Verschiedene Methoden, (1) aus (2) durch Wasserentzug zu bereiten, scheiterten. Das auf unabhängigem Wege dargestellte *Diels-Alder*-Addukt (4) von C_6O_6 an 9.10-Dimethoxyanthracen (85-proz. Ausb.) zerfällt in 10^{-3} molarer Dioxanlösung zu etwa 20 % Dimethoxyanthracen (5) und (1); in Gegenwart eines Moläquivalents Cyclopentadien verläuft der Zerfall selbst in 10^{-4} molarer Lösung bis 95 % Umsatz streng nach 1. Ordnung; (1) besitzt demnach beachtliche Dienophil-Aktivität.

In präparativen Versuchen ließ sich (1) aus zerfallendem (4) mit Dienen in Form der *Diels-Alder*-Addukte abfangen: Cyclopentadien (81 % Addukt), 2,3-Dimethylbutadien (91 %), Dimethylfulven (56 %), Diphenylfulven, Chloropren (60 %) und 1,4-Diphenylbutadien (81 %); das (4) entstammende (5) wurde zu 80–100 % isoliert. Mit Bicycloheptadien entstand das Homo-*Diels-Alder*-Addukt (81 %). Hexachlorcyclopentadien reagiert nicht mit (1). Kocht man (4) in Dioxan oder Toluol, so isoliert man bis zu 78 % eines reinen Isomerisierungsproduktes (6), dem die Struktur eines *Diels-Alder*-Addukts von (1) an die 1,4-Position von (5) zuzuordnen ist. (3) ist unter analogen Bedingungen nicht zur 1,4-Addition an (5) bereit. Die *Diels-Alder*-Addukte von (3) an 9-Phenyl-, 9-Chlor-, 9-Methoxy- und 9,10-Dimethoxyanthracen spalten in Dioxan bei 20°C teilweise spontan, teils mit meßbarer Geschwindigkeit. Versuche zur Klärung dieses Phänomens und zur Darstellung von Lösungen des freien (1) sind im Gange.

Synthesen und Lichtabsorption von Ferrocenyl-polyenen

K. Schlögl und H. Egger, Wien (Österreich)

Es wurden die Ferrocenyl-(Fc)-polyene (1) bis (6) dargestellt und ihre Eigenschaften, vor allem aber die Lichtabsorption, mit denen bekannter Aryl-polyene verglichen.

$\text{Fc}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{R}$; (1): $\text{R} = \text{CHO}$, $n = 1-4$; (2): $\text{R} = \text{COOCH}_3$, $n = 1-5$; (3): $\text{R} = \text{CH}=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$, $n = 0-4$; (4): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1-5$; (5): $\text{R} = \alpha\text{-Thienyl}$, $n = 1-3$; (6): $\text{R} = \text{Fc}$, $n = 1-5$.

Die Synthese der Polyenale (1) gelang, ausgehend von Fc-CHO, durch schrittweise Kettenverlängerung mit Äthoxyacetylen (n+1) oder Methoxybutenin (n+2). Über (1) waren durch Knoevenagel-Kondensation die Ester (2) und (3) und durch Wittig-Reaktion mit geeigneten Phosphor-Ylenen die Diarylpolyene (4)–(6) zugänglich.

In den UV-Spektren macht sich der Ersatz von Phenyl durch Ferrocenyl im weitgehenden Verlust der Bandenfeinstruktur, in der Erniedrigung der ϵ_{\max} -Werte und in einer geringeren Konvergenz der Hauptmaxima ($\pi \rightarrow \pi^*$!) bei elektronenanziehenden Resten R[(1)-(3)] bemerkbar. Erwartungsgemäß sind die λ_{\max} -Werte bei gleichem n vom Arylrest [(4)-(6)] wenig abhängig; die ϵ_{\max} -Werte steigen bei allen Reihen annähernd linear mit n.

Über organische Schwefelradikale

U. Schmidt, K. H. Kabitzke, A. Müller und
K. Markau, Freiburg/Br.

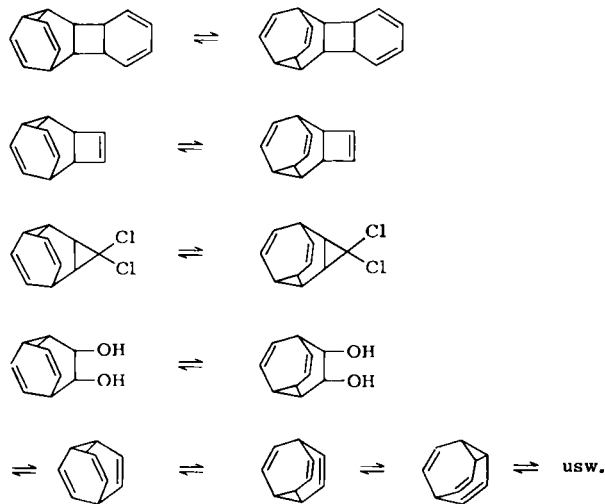
Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

[47] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Z. Naturforsch. 17b, 203 (1962).

**Über neue Moleküle mit intramolekularer, schneller
und reversibler Valenzisomerisierung
(Moleküle mit fluktuierender Struktur)**

G. Schröder, Brüssel (Belgien)

Ausgehend von Cyclooctatetraen konnten die folgenden neuen Moleküle mit fluktuierender Struktur dargestellt werden [48]:



Polymerisation von oxydiertem N,N'-Diphenylbenzidin

B. Seidel, Köln

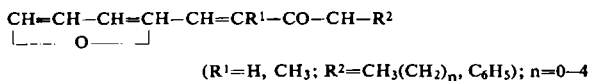
Das bei der Oxydation von N.N'-Diphenylbenzidin in saurer Lösung gebildete N.N'-Diphenyl-diphenochinonimin polymerisiert zu Verbindungen, die nach IR- und UV-Spektrum dem N.N'-Diphenylbenzidin außerordentlich ähnlich sind. Sie lassen sich nicht zu Diphenylbenzidin reduzieren und enthalten daher vermutlich N-C- und C-C-Bindungen. Mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz läßt sich eine größere Konzentration von freien Elektronen (10^{18} bis 10^{19} Spins/g) nachweisen. Mit einem Äquivalent Oxydationsmittel wird Diphenylbenzidin in gelbes Semichinonimin überführt.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Diphenyldiphenochinonimins in Eisessig/Schwefelsäure zeigt über einen größeren Aciditätsbereich eine starke $[H^+]$ -Abhängigkeit. Während die Reaktion bei höherer Acidität einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, wird bei niedriger die zweite Ordnung angenähert erreicht. Die Geschwindigkeit wird durch Anwesenheit von Diphenylbenzidin nicht beeinflusst.

Über die Hydrogenolyse des Furankerns bei α,β -ungesättigten ω -Furylketonen

K. Thewalt und W. Rudolph, Witten/Ruhr

Die Hydrogenolyse des Furan-Kernes bei β -Furfurylidenketonen des Typs



unter Erhaltung des Ketten-Sauerstoffs gelingt bei Temperaturen von 200 bis 240 °C und Wasserstoffdrucken von 300 bis 320 atm in Gegenwart von ca. 15 % Kupferchromit-Katalysatoren. Der Ring öffnet sich nach beiden Seiten, jedoch wird nach der Natur von R¹ und R² die 1-2-Sprengung bevorzugt. Es werden in Ausbeuten von 45-60 % neue C₈-C₁₃ γ- und ζ-

[48] Synthese und Eigenschaften s. G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963).

Alkandiole (sekundär-sekundär bzw. primär-sekundär) und ω -Phenylheptan- bzw. -nonandiole gleicher Struktur erhalten. Als Nebenprodukte fallen 1-Tetrahydrofuryl-alkan-3-ole und 1-Tetrahydrofuryl-alkane mit der dem Ausgangsketon entsprechenden Struktur in 20–25 % bzw. 10–15 % Ausbeute an. Ähnliche Ergebnisse werden mit 1-Furylalken-1-onen (aus 2-Acetylfuran und Aldehyden) erhalten.

Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter cis-Struktur beim substituierten Äthylen und 1,3-Butadien

H.-G. Viehe, Brüssel (Belgien)

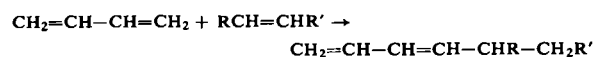
Sowohl bei gesättigten als auch bei olefinischen Verbindungen wurde bislang allgemein angenommen, daß unter Gleichgewichtsbedingungen die Substituenten am Molekülrumpf bevorzugt die voneinander entfernteste Lage einnehmen. Dieses Bild ist zumindest für cis-trans-Isomere in vielen Fällen falsch. Statt dessen kann als vorläufige Arbeitshypothese gelten: Zwischen Substituenten überwiegen die Anziehungskräfte, wenn nicht (wie in reinen Kohlenwasserstoffen) H–H-Wechselwirkung oder extreme Raumerfüllung vorliegt.

Die thermische Isomerisierung des bisher sterisch falsch beschriebenen 2-Brom-1-jodäthylens bei 175 °C und 225 °C weist das cis-Isomere als das stabilere aus. Damit ist von den zehn möglichen 1,2-Dihalogenäthylenen nur das Dijodäthylen trans-bevorzugt. Beim Erwärmen des 2-Brom-1-jodäthylens kommt es außerdem durch einen intermolekularen Halogen-Austausch zu einem auch experimentell von allen Seiten erreichbaren Gleichgewicht der Isomerenpaare des 1,2-Dibrom-, 1,2-Dijod- und des 2-Brom-1-jodäthylens. Analog entsteht das 2-Fluor-1-jodäthylen aus 2-Fluor-1-bromäthylen durch Erwärmen mit Natriumjodid und gestattet sowohl die Isolierung seines noch unbekannten trans-Isomeren als auch durch photochemische Anlagerung an Äthylen und Fluoräthylen die Synthese von 1-Fluor-1,3-butadien und 1,4-Difluor-1,3-butadien. Beide zeigen wie ihre Chloranalogen bei der Isomerisierung mit Jod in Benzollösung cis-Bevorzugung.

Über neuartige Dienylierungsreaktionen

D. Wittenberg, Ludwigshafen/Rhein

Substitutionsreaktionen der Diene sind bislang kaum bekannt. Vortr. berichtet über neuartige Dienylierungsreaktionen, bei denen das 1,3-Dien als Dienyl-Rest und Wasserstoff an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen angelagert wird.



(1): R=H, R'=H (3): R=H, R' = –COOR''

(2): R = –CH=CH₂, R' = H

Als Katalysatoren werden die braunen Lösungen von „Kobalt-Dien-Komplexen“ verwendet, die bei der Reduktion von Kobalt-Verbindungen mit Metallalkylen in Gegenwart von 1,3-Dienen entstehen.

Butadien wird in ein Gemisch von offenkettigen Oligomeren umgewandelt. Die Reaktion läßt sich so lenken, daß als Hauptprodukte 3-Methyl-1,4,6-heptatrien (2) und 1,3,6-Octatrien entstehen. Aus Butadien und Äthylen wird 1,3-Hexadien gebildet (1), aus Butadien und Acrylestern 4,6-Heptadiensäure-1-ester (3). Isopren und Acrylester liefern 6-Methyl-4,6-heptadiensäure-1-ester. Aus Phenylacetylen und Butadien entsteht 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen, das Produkt einer doppelseitigen Dienylierung.

Als Lösungsmittel werden Kohlenwasserstoffe und Äther verwendet. Die bevorzugte Reaktionstemperatur liegt zwischen 30 und 100 °C.

Über Cyclisierungsreaktionen von α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen mit Thioharnstoff oder Sulfurylamid

R. Zimmermann, Wiesbaden-Biebrich

Die Umsetzung von Thioharnstoff mit α,β -ungesättigten Ketonen oder β -Hydroxyketonen in mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösungen führt in der Wärme unter Cyclisierung in einer verallgemeinerungsfähigen Reaktion zu Derivaten des 2-Amino-1,3-thiazins. Auch Sulfurylamid reagiert unter diesen Bedingungen mit α,β -ungesättigten Ketonen unter Bildung von Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxyds. Besonders glatt verläuft diese Umsetzung mit p-substituierten Derivaten des Benzalacetophenons. Läßt man hingegen Thioharnstoff in wäßriger Salzsäure auf Mesityloxyd einwirken, so erhält man neben 2-Amino-4,6,6-trimethyl-3H-1,3-thiazinhydrochlorid das 2-Thiono-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyrimidin. Thioharnstoff reagiert also hier sowohl als Zwitterion als auch in seiner Normalform.

α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren, deren Anhydride oder Ester lassen sich zu 2-Imino-4-oxo-3,5H-1,3-thiazin-6-carbonsäureestern umsetzen [49]. α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren ließen sich bisher mit Sulfurylamid nicht zur Reaktion bringen. Maleinsäureester lagert sich lediglich spontan in Fumarsäureester um.

Organische Chemie und Biochemie

Synthesen auf dem Gebiet der Antibiotika-Chemie

H. H. Baer, Ottawa (Canada)

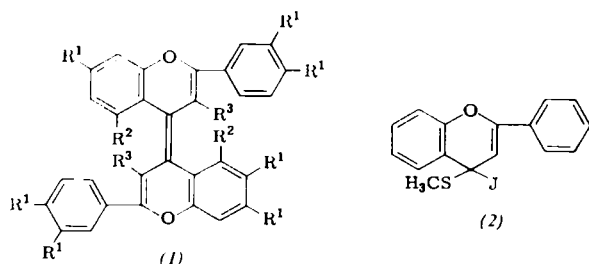
Es wurde über die Stereochemie von Nitroglykosiden, die synthetische Vorstufen verschiedener Antibiotika-Bausteine sind, berichtet. Die *aci*-Nitro-natriumsalze von Methyl-3-nitro-3-desoxy- β -D-glucopyranosid (1), -galaktopyranosid (2) und -mannopyranosid (3) lagern sich in wäßriger Lösung spontan ineinander um. (1) und (2) überwiegen im Reaktionsgleichgewicht dieser Epimerisierung, das sich bei 23 °C in 4 h einstellt. In der Pentose-Reihe wurden durch Dialdehyd-Ringschluß mit Nitromethan neben bekanntem Methyl-3-nitro-3-desoxy- β -D-ribopyranosid (4) das entsprechende α -L-Arabinosid (5) und β -D-Arabinosid (6) sowie die Enantiomeren von (5) und (6) neu dargestellt und in die Hydrochloride von 3-Amino-3-desoxy-D- und L-arabinose übergeführt. Ebenso wie (1), (2) und (3) erleiden auch (4) bis (6) als Natriumsalze in wäßriger Lösung leicht Epimerisierung, wobei nitro-olefinische Zwischenprodukte mit merklich antibakterieller Wirksamkeit auftreten. Bei längerem Stehenlassen tritt Wasserabspaltung zu $\Delta^{4,5}$ -ungesättigten 3-*aci*-Nitroglykosiden ein (λ_{max} 295 m μ). – Den drei kürzlich synthetisierten 2,7-Anhydro-4-nitro-4-desoxy- β -D-heptulopyranosen kommt *allo*-, *altro*- und *gulo*-Konfiguration zu. – Aus Saccharose wurden stickstoff-haltige Disaccharide nach der Nitromethan-Methode gewonnen.

Synthese und Eigenschaften substituierter Diflavylene und Quercetylene

Ernst Bayer, Tübingen

Die Diflavylene (1) werden normalerweise aus den Thioflavonen durch Dimerisierung mit Kupferpulver oder Raney-Nickel hergestellt. Wenn nahe der zu verknüpfenden Äthylenbindung Substituenten stehen (z. B. (1) mit R² und R³ = OCH₃), versagt diese Methode. Die sterische Behinderung kann umgangen werden, wenn Methyljodid bei der Dimerisierung zugegeben wird. Das sich hierbei bildende (2) enthält nunmehr den Schwefel an einem tetraedrischen Kohlenstoffatom, wodurch der Angriff des Reagenzes sterisch leichter möglich ist.

[49] R. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 906 (1962).

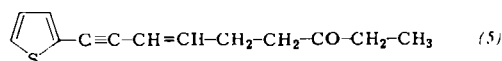
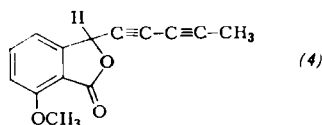
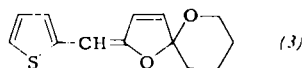
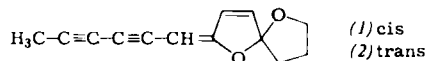


Die gelben Diflavylene werden beim Reiben rot und nehmen partiell Radikalcharakter an. Letztere Erscheinung wird in Analogie zur Piezochromie als Piezomagnetismus bezeichnet. Piezochromie und Piezomagnetismus klingen beim Stehenlassen wieder reversibel ab. Bei dem sterisch am stärksten gehinderten Dekamethyl-quercetylen [(1), $R^1-R^5 = OCH_3$] treten beide Effekte nicht auf. Der Übergang der gelben in die rote Form wird auf eine ähnliche Konstellationsisomerie zwischen einer doppelt gefalteten und einer gewisteten Form zurückgeführt, wie sie von Kortüm und Theilacker [50] für das Dehydrodianthron angenommen worden ist. Aus dem Piezomagnetismus ist zu schließen, daß die Umlagerung über ein Biradikal verläuft.

Synthese natürlicher Polyine [51]

F. Bohlmann, H. Bornowski, H. Jastrow, G. Ertingshausen, D. Kramer und K. Prezewowsky, Berlin

Die Enolätherspiroketale (1)–(3), die aus dem Tribus *Anthemideae* L. isoliert wurden, konnten synthetisiert werden. Weiterhin wurde die Struktur des Lactons (4) durch Synthese gesichert.

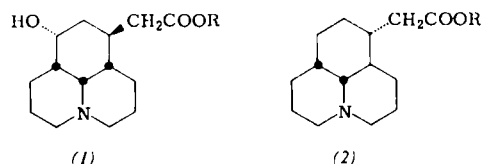


Das mit dem weitverbreiteten Artemisia-keton biogenetisch eng verwandte Thiophen-keton (5) wird, ausgehend von dem entsprechenden Diincarbonol, durch Alanat-Reduktion und anschließende Oxydation aufgebaut.

Synthesen mit Chinolizidin-Derivaten

F. Bohlmann und O. Schmidt, Berlin

Es wird über einige Reaktionen mit Dehydro-chinolizidin berichtet. Dieses cyclische Enamin gestattet die stereospezifische Synthese mehrerer Hexahydro-julolidin-Derivate,



z. B. (1) und (2), die für den Aufbau von Lycopodium-Alkaloiden sehr interessant sein dürften.

[50] G. Kortüm, Angew. Chem. 70, 14 (1958); W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 508 (1950).

[51] Erscheint demnächst in den Chemischen Berichten.

Chemische Synthese eines in Virus-Nucleinsäuren vorkommenden Hydroxymethylpyrimidin-Nucleosids

R. Brossmer, Heidelberg

Die Desoxyribonucleinsäure (DNS) der Bakteriophagen T₂, T₄, T₆ enthält bekanntlich statt Cytosin 5-Hydroxymethylcytosin (1) sowie als weiteren ungewöhnlichen Bestandteil Glucose, die α - oder β -glykosidisch als solche oder in Form von Gentiobiose mit der Hydroxymethylgruppe von (1) verknüpft ist. Zur Synthese des Grundkörpers 5-Hydroxymethyl-2'-desoxycytidin (2) wird (1) durch Benzylierung der Hydroxygruppe und Acylierung der Aminogruppe in eine vergleichsweise reaktionsfähige Verbindung übergeführt, deren Quecksilbersalz in Toluol löslich ist. Die bemerkenswert glatt verlaufende Kondensation dieses Salzes mit 3,5-Di-p-toluy-2-desoxy-D-ribofuranosylchlorid bei Zimmertemperatur führt in guter Ausbeute zum geschützten Nucleosid (3). Die nach der „trans“-Regel von B. R. Baker zu erwartende Mischung der Anomeren läßt sich leicht trennen; man erhält das in der Natur vorkommende β -Anomere in fast theoretischer Ausbeute neben dem ebenfalls gut kristallisierten α -Anomeren. Durch selektive Abspaltung der Schutzgruppen von (3) gewinnt man für weitere Synthesen wertvolle Substanzen, während die vollständige Abspaltung zu (2) führt. Zum Konstitutionsbeweis wurde (3) zu einem Thymidesoxyribosid abgebaut, das mit β -Thymidin aus DNS identisch war.

Synthese von (\pm)-Hämatoxylin

O. Dann und Hans Hofmann, Erlangen

Kondensation von 7,8-Dihydroxy-4-chromanon und 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd und nachfolgende Benzylierung ergab 3-(3',4'-Dibenzoyloxy-benzyliden)-7,8-dibenzoyloxy-4-chromanon. Durch Epoxydation [52] wurde daraus 3 α -Oxydo-3-(3',4'-dibenzoyloxy-benzyl)-7,8-dibenzoyloxy-4-chromanon erhalten. Die selektive Reduktion der Carbonylgruppe mit Natriumborhydrid lieferte die 4-Hydroxy-7,8-dibenzoyloxy-3 α -oxydo-3-(3',4'-dibenzoyloxy-benzyl)-chromane als Isomerengemisch. Das Isomerengemisch wurde sofort weiterreduziert mit LiAlH₄ zum Isomerengemisch der 3,4-Dihydroxy-7,8-dibenzoyloxy-3-(3',4'-dibenzoyloxy-benzyl)-chromane, wobei deren Konstitution durch Oxydation mit Chromtrioxyd zu 3-Hydroxy-7,8-dibenzoyloxy-3-(3',4'-dibenzoyloxy-benzyl)-4-chromanon gesichert wurde. Mit dem Isomerengemisch der 3,4-Dihydroxy-7,8-dibenzoyloxy-3-(3',4'-dibenzoyloxy-benzyl)-chromane gelang der Indan-Ringschluß mit Eisessig und 1% Perchlorsäure [53]. So wurde (\pm)-Hämatoxylin-tetrabenzyläther (Fp = 121–123 °C; Acetat: Fp = 139–140,5 °C) erhalten, dessen katalytische Entbenzylierung zu (\pm)-Hämatoxylin führte. Acetylierung lieferte (\pm)-Hämatoxylin-pentaacetat, Methylierung (\pm)-Hämatoxylin-tetramethyläther.

Untersuchungen zur Racemisierung von L-Aminosäurederivaten

H. Determann, Frankfurt/Main

Vortr. bewies durch den Anderson-Test, daß die Racemisierung von acylierten L-Aminosäuren bei der Aktivierung der Carboxylgruppe mit Chlorkohlensäure-Resten sich vermeiden läßt, wenn man das unsymmetrische Anhydrid bei –15 °C in Tetrahydrofuran rasch bereitet und seine Lösung nach wenigen Minuten weiter umsetzt. Schon nach 20 min tritt etwa 50-proz. Racemisierung ein. Von den vermuteten Ursachen (Anhydridmesomerie oder intermediäre Oxazol-Bildung) wird nur letztere allen experimentellen Tatsachen gerecht. Als Erklärung für den sehr unterschiedlich racemisierenden Einfluß

[52] O. Dann u. H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[53] O. Dann u. H. Hofmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck. Vgl. auch O. Dann u. H. Hofmann, Angew. Chem. 73, 535 (1961).

verschiedener Acylreste an der Aminogruppe bleibt nur die unterschiedliche Bildungstendenz der Oxazol-Derivate. Man kann aus der Lage der Carbonylbände im IR-Spektrum von Aniliden von Kohlensäure-halbestern (ca. 1720 cm^{-1}) und anderen Carbonsäuren (ca. 1680 cm^{-1}) auf eine erhöhte Nucleophilie des Carbonyl-Sauerstoffs bei letzteren schließen. Aminosäuren mit Urethan-Schutzgruppen neigen daher nicht zur Cyclisierung und anschließenden Racemisierung, während alle anderen Acylaminosäuren bei der Aktivierung mehr oder weniger stark racemisch werden, wie am Beispiel der Derivate des L-Phenylalanins quantitativ verfolgt wurde.

Synthetische Versuche in der Reihe der Alkaloide aus Calebassencurare

H. Fritz, Frankfurt/Main

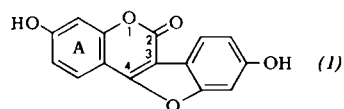
Biochemische Untersuchungen an substituierten Liponsäuren [54]

H. W. Goedde und P. Grafen, Freiburg/Brsg.

Untersuchungen zur Biosynthese des Cumöstrols in der Luzerne

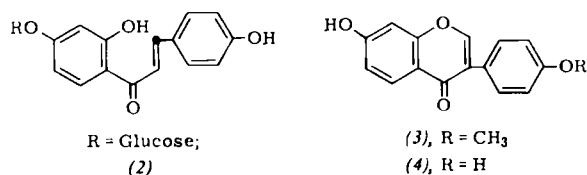
H. Grisebach und W. Barz, Freiburg/Brsg.

Das auf Grund seiner östrogenen Eigenschaften aus Leguminosen isolierte Cumöstrol (1) gehört zur Gruppe der Cumarano-cumarine.



Durch Gabe ^{14}C -markierter Vorstufen an Luzerne (*Medicago sativa* L.) wurde die Biosynthese von (1) untersucht. Die Radioaktivität von Zimtsäure[3- ^{14}C] wird im C-2 von (1) lokalisiert. Dagegen findet sich nach Gabe von Acetat[1- ^{14}C] die gesamte Aktivität im Ring A. Die Biosynthese von (1) verläuft daher analog der der Isoflavone und nicht wie die der normalen Cumarine [55].

Beim Einbau von markiertem (●) Chalkonglucosid (2) entsteht (1), dessen spezifische Radioaktivität von der gleichen Größenordnung wie die der Isoflavone, Formononetin (3) und Daidzein (4) ist, die ebenfalls in der Luzerne vorkommen. (2) ist eine gemeinsame Zwischenstufe für Cumöstrol und die Isoflavone.



Cinnolin-Verbindungen als Nebenprodukte bei der Osazonbildung aus Aldosen

H. J. Haas, Heidelberg

Bei der Darstellung von Glucose-phenylosazon aus D-Glucose und Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure nach E. Fischer entsteht als Nebenprodukt 3-[D-arabo-Tetrahydroxybutyl]-cinnolin (1). Durch Arbeiten in verdünnter Salzsäure kann die Ausbeute an (1) auf 20 % gesteigert werden. Die

[54] H. W. Goedde, P. Grafen u. U. Schmidt, *Biochem. Z.* 339, 23 (1963).

[55] H. Grisebach u. W. D. Ollis, *Experientia* 11, 4 (1961).

Struktur wurde durch Abbau zum bekannten 3-Methylcinnolin bewiesen. Das gleiche Nebenprodukt entsteht auch bei der Darstellung von Glucosazon aus D-Mannose, nicht jedoch aus D-Fructose, 1-Desoxy-1-p-toluidino-D-fructose, D-Glucosamin- und D-Isoglucosamin-hydrochlorid. Aus D-Galaktose und D-Xylose bilden sich bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin neben den Osazonen 3-[D-lyxo-Tetrahydroxybutyl]- bzw. 3-[D-threo-Trihydroxypropyl]-cinnolin. Ihre Konstitution wurde durch Abbau zu Cinnolin-aldehyd-3 gesichert.

Präparative Dünnschichtchromatographie von Steroiden

H. Hulpaap, Darmstadt

Siehe *Chem.-Ing.-Techn.* 35, 488 (1963).

Isolierung und Strukturermittlung einer neuen Trihydroxyfettsäure aus Esterglykosiden von *Ipomoea fistulosa*

G. Legler, Bonn

Versuche zur Synthese der Insulinketten [*]

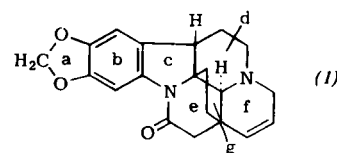
J. Meienhofer, H. Zahn, E. Schnabel, Helga Schüssler, D. Brandenburg, R. Zabel, T. Okuda, W. Sroka, O. Brinkhoff, H. Klostermeyer und H. Bremer, Aachen

Als Teilstücke für eine Synthese des Insulins wurden acht geschützte Peptide dargestellt. Die Sequenz 1-9 der A-Kette wurde in Form des Derivates Z-Gly-Ile-Val-Glu(OBu^t)-Glu-(NH₂)-Cys(BZL)-Cys(BZL)-Ala-Gly-OH aus den Teilstücken 1-4 und 5-9 dargestellt. Die Sequenz A 7-12 wurde mit selektiv entfernbaren Mercaptanschutzgruppen als For-Cys(TRI)-Ala-Gly-Val-Cys(Z)-Gly-OÄt synthetisiert. Aus der Sequenz A 10-21, Val-Cys-Ser-Leu-Tyr-Glu(NH₂)-Leu-Glu-Asp(NH₂)-Tyr-Cys-Asp(NH₂), wurden die drei Teilstücke Z-Val-Cys(BZL)-Ser-N₂H₃, Z-Leu-Tyr-Glu(NH₂)-Leu-OMe und Z-Asp(NH₂)-Tyr-Cys(BZL)-Asp(NH₂)-OH synthetisiert. Drei Teilstücke der B-Kette wurden dargestellt: B 1-8, Z-Phe-Val-Asp(NH₂)-Glu(NH₂)-His-Leu-Cys(BZL)-Gly-OH; B 9-20, Z-Ser-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-Leu-Tyr-Leu-Val-Cys(BZL)-Gly-OH; B 21-30, Z-Glu(OBu^t)-Arg(Tos)-Gly-Phe-Phe-Tyr-Thr-Pro-Lys(Tos)-Ala-OBu^t. Die Verknüpfung der Teilstücke wird bearbeitet.

Schizozysin, das Hauptalkaloid einer ostafrikanischen Apocynacee

U. Renner, Basel (Schweiz)

Für Schizozysin [56], das Hauptalkaloid aus *Schizozygia caffaeoides*, wurde Struktur (1) ermittelt.



Das chromophore System des 5,6-Methylenedioxy-N-acylindolins ergibt sich aus den UV-, IR- und NMR-Spektren. Der Lactamring kann durch alkalische Hydrolyse geöffnet werden; aus der dabei entstehenden Aminosäure wird unter milden Bedingungen das Alkaloid zurückgebildet. Katalyti-

[*] Abkürzungen nach dem 5. Europäischen Peptid-Symposium, Oxford, 1962; BZL = Benzyl, Bu^t = t-Butyl, For = Formyl, Tos = p-Toluolsulfonyl, TRI = Trityl, Z = Carbobenzoxyl.

[56] U. Renner u. P. Kernweisz, *Experientia* 19, 244 (1963).

sche Hydrierung führt vorwiegend zum Dihydro-Derivat und, infolge teilweiser Hydrogenolyse der Allylaminogruppierung in Ring f, zu einem Tetrahydro-Derivat. Auch beim Emde-Abbau wird Ring f unter Bildung einer n-Propylseitenkette geöffnet [57]. Bei der Oxydation von Dihydroschizozigin mit CrO_3 in Pyridin entsteht im Ring d eine α,β -ungesättigte Lactamgruppierung, die mit dem aromatischen Kern konjugiert ist. Beim Hofmann-Abbau wird unter Öffnung von Ring d ein 3-Vinyl-indolinderivat gebildet, das durch starke Basen in ein Derivat des 3-Äthylidenindolins umgelagert wird und dessen NMR-Spektrum auf die Verknüpfung der heterocyclischen Ringe e und f mit dem alicyclischen Fünfring c schließen läßt.

Eine Vomicinsynthese

P. Rosenmund, Frankfurt/Main

Vomicin, ein Nebenalkaloid aus *Strychnos nux vomica* L., besitzt nach H. Wieland und R. Robinson die Konstitution eines 4-Hydroxy-N-methyl-pseudostrychnins. Die aufgestellte Formel wird durch Synthese bestätigt. Hierzu wird 2-Bromstrychnin in 4-Stellung nitriert [58] und das entstandene Nitrobromstrychnin mit Na-Amalgam in 4-Amino-strychnin überführt. Dieses wird, durch einen Nachbargruppeneffekt erklärlich, in hoher Ausbeute beim Diazotieren und Verkochen in 4-Hydroxystrychnin überführt. Über das N-Oxyd dieser Verbindung ist durch eine Chromat-katalysierte Polonovski-Reaktion 4-Hydroxy-pseudostrychnin erhältlich, welches in einem Gemisch Methyljodid/Methanol in 15 % Ausbeute zu Vomicin methyliert wird. Die UV-Kurven beweisen, daß das von 4-Hydroxystrychnin abweichende Absorptionsvermögen des Vomicins auf der Methylierung (letzter Syntheseschritt) beruht und durch Annäherung des in der Zwitterionenform negativ geladenen Sauerstoffs an den Benzolkern erklärt werden kann.

Synthese substituierter Liponsäuren

U. Schmidt und P. Grafen, Freiburg/Br.

Erscheint demnächst in der „Angewandten Chemie“.

Chemische, physikochemische und biologische Untersuchungen an einigen 4-Sulfapyrimidinen

J. Seydel, Borstel

4-Sulfapyrimidine und einige in 6-Stellung substituierte 4-Sulfapyrimidine zeigen eine auffällige Diskrepanz zwischen ihrer antibakteriellen in vitro und in vivo Wirkung [59, 60]. Physikochemische Untersuchungen ergaben, daß die genannten 4-Sulfapyrimidine im IR-Spektrum eine zusätzliche breite Absorptionsbande bei 2600 cm^{-1} aufweisen, die bisher von uns nur bei 2- und 4-Sulfapyridin und bei Sulfathiazol beobachtet wurde, bei denen das Vorliegen einer Amino-Imino-Tautomerie bereits auf anderem Wege bewiesen wurde [61, 62]. Die Na-Salze und die deuterierten Verbindungen zeigen die IR-Absorptionsbande nicht. Durch Methylierung wurde sowohl die jeweilige N¹-Methyl-Verbindung als auch die 3-Methyl-4-sulfanilimido-3,4-dihydro-Verbindung erhalten. Die physikochemischen (UV, IR) und die biologischen Eigenschaften (antibakterielle Wirkung, Eiweißbindung) wurden diskutiert. Die Instabilität der Sulfanilimido-Verbindung und

des nichtmethylierten Sulfanilamids in Blutserum wurde nachgewiesen (Dünnschichtchromatogramm) und somit eine Erklärung für die schlechte in vivo-Wirkung der genannten 4-Sulfapyrimidine gegeben.

Kinetik und Mechanismus der Hydrolyse von N-Glykosiden und der Transglykosidierung

H. Simon und D. Palm, München

Mit Hilfe der radioaktiven Verdünnungsanalyse wurden bei p-Nitranilin- β -D-glucosid und p-Toluidino- β -D-glucosid Hydrolysegeschwindigkeiten, Aktivierungs-Energie und -Entropie sowie die Abhängigkeit vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Konzentration an undissoziierter Essigsäure bestimmt. Die Reaktion zeigt allgemeine Säurekatalyse. Weiter wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von p-Nitranilin- β -D-mannosid, Piperidin- β -D-glucosid, Guanosin und Adenosin bestimmt. Hydrolysegeschwindigkeit und Basizität der Amine sind nicht proportional. Piperidin- β -D-glucosid hydrolysiert in 2 N HCl bei $0,3^\circ\text{C}$ während 15 h nicht. Bei pH = 5,8 beträgt die Halbwertszeit der Hydrolyse jedoch nur 50 min.

Die Transglykosidierung ist 1. Ordnung in bezug auf freies Amin und N-Glykosid. Ein Carbonium-Mechanismus ist daher auszuschließen.

Zirkulardichroismus und Konfiguration bei Steroid-3- und -6-Ketonen

G. Snatzke und H.-W. Fehlhaber, Bonn

Am Beispiel der vier möglichen an C-9 und C-10 epimeren 19-nor-5 β -Methyl-cholestan-Gerüste mit Ketogruppen in 3- und/oder 6-Stellung wird der Zusammenhang zwischen Konfiguration und Zirkulardichroismus, unter Berücksichtigung der Octantenregel, diskutiert. So sind z. B. 5 β .8 β .9 β .10 β -Steroide von ihren 9 α -Epimeren nicht durch den Cotton-Effekt der 3-, sondern nur durch den der 6-Ketone unterscheidbar. Die durch Acetylierung der OH-Gruppe im benachbarten Ring bewirkten Änderungen der Amplituden und sogar des Vorzeichens des Cotton-Effekts werden diskutiert, und für das 6-Keton mit 9 β .10 β -Konfiguration die twist-Konformation des Ringes B abgeleitet. Die 3,6-Diketone der A/B-cis-Reihen weisen eine starke Vicinalwirkung der C=O-Gruppen auf, während die Dichrogramme der trans-Verbindungen durch Superposition der Kurven der Monoketone erhalten werden können. Bei den Δ^1 -En-3-ketonen ist die Feinstruktur für die Stereochemie an C-5 charakteristischer als die Größe des Cotton-Effekts.

Die Konstitution des Roßkastaniensaponins Aescin

R. Tschesche, U. Axen und G. Snatzke, Bonn

Aescin ergibt bei vollständiger Hydrolyse Aescigenin, Glucose, Xylose, Glucuronsäure, Tiglinsäure und Essigsäure [63]. Nach saurer Hydrolyse von Aescin wurde neben Aescigenin ein Produkt isoliert, das noch beide Fettsäuren am Genin enthält. Durch chemische Umsetzungen wurde für dieses „Desglykoescin“ die Struktur eines 28-(α -Methyl- β -acetoxybutyryl)-aescigenins ermittelt, die sich durch das Massenspektrum bestätigen ließ. Die Verknüpfung der Zucker wurde durch Methylierung und anschließende Hydrolyse des unveränderten, des an der Carboxylgruppe des Glucuronsäureteils reduzierten und des partiell hydrolysierten Glykosids aufgeklärt. Danach greift die Xylose an C-2 und die Glucose an C-4 der Glucuronsäure an. Die Glucuronsäure ist wahrscheinlich an das OH an C-3 des Aescigenins glykosidisch gebunden.

[63] Vgl. J. Wagner u. J. Bosse, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 320, 27 (1960); dort weitere Literaturangaben.

[57] H. Bickel, H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 38, 649 (1955).

[58] P. Rosenmund u. H. Franke, Chem. Ber. 96, 1741 (1963).

[59] R. O. Roblin et al., J. Amer. chem. Soc. 64, 567 (1942).

[60] W. H. Wagner, Arzneimittel-Forsch. 3, 66 (1953).

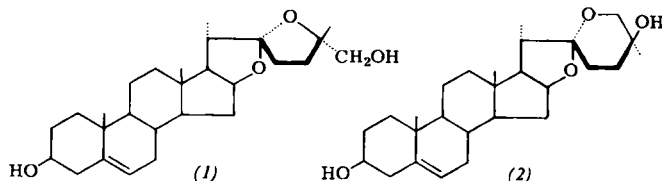
[61] S. J. Angyal et al., Austral. J. sci. Res., Ser. A, 4, 93 (1951).

[62] R. G. Shepherd et al., J. Amer. chem. Soc. 64, 2532 (1942).

Über die Konstitution eines Cholegenin-Analogons aus dem Pflanzenreich

R. Tschesche und K. H. Richert, Bonn

Aus den Wurzeln von *Solanum sisymbriifolium* wurde ein mit Cholesterin nicht fällbares Saponin isoliert. Dieses liefert durch saure Hydrolyse ein neues Genin, Nuatigenin (1), ($C_{27}H_{42}O_4$), das erste pflanzliche Cholegenin-Analogon. Durch Mineralsäuren wird es in das Strukturisomere Iso-Nuatigenin (2) umgelagert. Dieses wurde über seine 24.25-Anhydroverbindung mit Diosgenin und Tigogenin in Beziehung gebracht. Als Konstitutionsformel wird ein (20S)



(22S) (25S) Δ^5 -Spirosten-3 β .25-diol vorgeschlagen. Daraus folgt für Nuatigenin die Struktur eines (20S) (22S) (25S)-22.25-Epoxy- Δ^5 -furosten-3 β .27-diols, da eine Konfigurationsumkehr an C-25 bei der Umlagerung von (1) in (2) ausgeschlossen ist.

Chemie der Photosynthese [64]

O. Warburg, Berlin

Neue Modellbetrachtungen zur chemischen Cancerogenese durch 3.4-Benzpyren

M. Wilk, Frankfurt/M.

Modellversuche von H. Schwab [65] zeigten, daß 3.4-Benzpyren in wäßrigen ATP-Lösungen (A) leichter löslich ist (blaue Fluoreszenz) als in gleichkonzentrierten Lösungen von ADP oder AMP. Wird eine solche Lösung (A) mit ATP-ase versetzt, so fällt der zusätzlich gelöste Anteil in fester Form aus (gelbgrüne Fluoreszenz). Dieser Vorgang liefert eine Erklärung für den an intakten Zellen beobachtbaren Umschlag der Fluoreszenzfarbe des Benzpyrens [66] an den ATP-verbrauchenden Kernzonen.

In Erweiterung der Vorstellungen von Huggins [67] über den Einbau von Benzpyren in die RNS-Helix, ist dieser Vorgang mit der völligen Blockierung einer Energieleitung in Richtung der Hauptachse [68] verbunden, denn die Übergangsmomente der Dispersionskräfte (prop. $1/r^6$) der komplementären Basenpaare liegen in Richtung der Hauptachse ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang), beim eingelagerten Kohlenwasserstoff jedoch in der Molekülebene ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang).

Aus einem Elektronenleitmodell des Systems RNS, Protein und Benzpyren als Störstelle (Donator) läßt sich ableiten, daß kein Zusammenhang zwischen chemischer Cancerogenese und dem photodynamischen Effekt besteht.

Synthetische Studien in der Indolalkaloid-Reihe

E. Winterfeldt, Berlin

Um die Möglichkeit zum Einbau von Brenztraubensäure in Vorstufen der Aspidosperma- und Iboga-Reihe zu prüfen, wurde der Enoläther (1) unter verschiedenen Bedingungen mit Brenztraubensäure umgesetzt.

[64] Vgl. Naturwissenschaften, im Druck, sowie Referat des Lindauer Vortrags in Nachr. Chem. Techn. 11, 277 (1963).

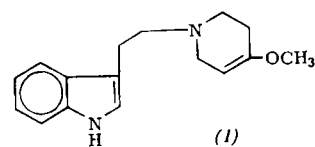
[65] H. Schwab, Diplomarbeit, Frankfurt 1963.

[66] H. Graffi u. H. Hamperl, Z. Krebsforsch. 52, 185 (1941).

[67] Ch. B. Huggins, Chem. Engng. News, 14. Mai 1962, S. 40.

[68] M. Kasha et al., J. Chim. Phys. 58, 916 (1961).

Drei kristalline Kondensationsprodukte wurden isoliert. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch UV-, IR- und



NMR-Spektroskopie sowie durch ihre Reaktionen aufgeklärt. Es zeigt sich, daß die Kondensation mit der Säure in der gewünschten Weise abläuft, daß aber unerwünschte Dimerisierungen erfolgen.

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

Carboxymethylsephadex als Trägermaterial zur Trennung von Polypeptiden

W. Appel, Ludwigshafen

Bei der Reinigung tierischer Organextrakte wurden polypeptidhaltige Präparationen erhalten, die weder an Ionenaustauschern noch an Sephadex säulenchromatographisch weiter getrennt werden konnten, obwohl sie papier- und dünn-schichtchromatographisch sowie papierelektrophoretisch uneinheitlich waren. Diese Trennung gelang an thermostabilen Säulen von Carboxymethylsephadex C 25 und einem Ameisensäuregradienten stetig steigender Konzentration und fallenden pH-Wertes; Gradient und UV-Absorption wurden kontinuierlich registriert. Die Einzelfractionen wurden papierchromatographisch sowie mit Ninhydrin vor und nach der Hydrolyse untersucht. Es wurden sechs teilweise gut abgetrennte Peaks erhalten, von denen drei einheitlich sind. Die biologische Aktivität (Hemmung von Trypsin) war auf zwei Peaks verteilt, von denen einer mit der Front wandert, der andere wesentlich später erscheint. Die Resultate sind gut reproduzierbar.

Bestimmung genetisch bedingter atypischer Serum-(Pseudo)-Cholinesterasen

H. W. Goedde, Freiburg/BrsG.

Die Enzymvarianten der Pseudocholinesterase – streng zu trennen von der Acetylcholinesterase der Erythrocyten – zeigen unterschiedliche Affinität zu einigen Substraten und Inhibitoren (auch zu dem Muskelrelaxans Succinylcholin, das am „normalen“ Enzym schnell umgesetzt wird); säulenchromatographisch und elektrophoretisch verhalten sie sich ebenfalls verschieden. Das gleichzeitige Auftreten von mehreren atypischen Varianten in einer Familie wurde nachgewiesen: 1. Mit dem Inhibitor Trimethyl-[(2-dimethylcarbamyl-oxy-5-benzyl)-benzyl]-ammoniumbromid, der bei bestimmten Konzentrationen nur das normale Enzym völlig hemmt; 2. durch Bestimmung der Enzymaktivitäten im spektrophotometrischen Test bei 240 m μ mit Benzoylcholin als Substrat [69] sowie der Inhibitorkonstanten (mit Dibucain und NaF [70]); so läßt sich eine Differenzierung erzielen, da die normal (zu 96 %) vorkommende Variante höhere Aktivität aufweist, aber wesentlich stärker gehemmt wird als die atypischen Varianten; 3. durch Ionenaustauscherchromatographie an DEAE-Cellulose. Die Variabilität der Pseudocholinesterasen läßt sich genetisch interpretieren unter Annahme von vier Allelen für einen Genort: Ch^N, normal; Ch^D, atypisch („dibucaine resistent“); Ch^F, atypisch („fluoride resistent“); Ch^S, genetische Information für das Fehlen von Enzymaktivität. Über den Nachweis bestimmter Allelkombinationen wurde berichtet und die Genetik der Pseudocholinesterasen diskutiert [71].

[69] W. Kalow et al., Canad. J. Biochem. Physiol. 35, 339, 1305 (1957).

[70] H. Harris et al., Nature (London) 191, 496 (1961).

[71] H. W. Goedde et al., Dtsch. Med. Wschr. (1963), im Druck.

Ein neues chromatographisches System zur Trennung von Fermenten und Proteinen

W. Graßmann und L. Strauch, München

Cystinhaltige Proteine und Fermente werden nach vorheriger Behandlung ihrer SS-Form mit KCN aus wässrigen Pufferlösungen bei pH = 6–9 von Polyamidpulver sehr stark adsorbiert. Sie können aus einer Polyamidsäule erst bei pH = 10–11 eluiert und in guter Ausbeute wiedergewonnen werden. Es handelt sich hier um eine Reaktion der bei der Spaltung der Disulfid-Gruppierungen durch Cyanid entstehenden Thiocyanat-Gruppen. Cystinhaltige Eiweißstoffe sowie Eiweißstoffe in der SH-Form und in der SS-Form zeigen zu Polyamid eine geringe Affinität. Der Haftmechanismus kann in diesem Falle durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zu den Peptidbindungen des Polyamids erklärt werden. Auf dieser Grundlage wurde ein chromatographisches Verfahren zur Trennung von Kollagenase, die keine SH- oder SS-Gruppen enthält, und einer als SH-Enzym erkannten Amidase-Esterase ausgearbeitet.

Der Vergleich der Isoenzyme der Lactat-Dehydrogenase in der Synovialflüssigkeit und im Blutserum

H. Greiling, R. Kisters und G. Engels, Aachen

Die Isoenzyme der Lactat-Dehydrogenase in der Synovialflüssigkeit und im Blutserum wurden säulenchromatographisch an der DEAE-Cellulose-Säule oder mit der Agargel-Elektrophorese-Technik bestimmt. Die Isoenzymverteilung der Lactat-Dehydrogenase bei Patienten mit entzündlichen Gelenkerkrankungen ist in der Synovialflüssigkeit anders als im Blutserum des gleichen Patienten. Die *Michaelis*-Konstanten und die elektrophoretischen Beweglichkeiten der isolierten Isoenzyme in der Synovialflüssigkeit und im Blutserum sind unterschiedlich. In der Synovialflüssigkeit findet sich in hoher Konzentration ein gamma-Isoenzym, welches im entsprechenden Blutserum fehlt. Als Herkunft für dieses Enzym werden die Synovialzellen in Betracht gezogen, die eine hohe aerobe Glykolyse zeigen.

Neue Anwendungen der trägerfreien kontinuierlichen Elektrophorese

K. Hannig, München

Die Weiterentwicklung der trägerfreien kontinuierlichen Elektrophorese ermöglicht auch die Trennung solcher Stoffgemische, die in Anordnungen mit stabilisierenden Trägermedien nicht zerlegt werden konnten.

An einigen charakteristischen Beispielen wird über die Anwendung des Verfahrens zur Reinigung, Trennung und Isolierung von Farb- und Gerbstoffgemischen, von Proteinen und Enzymen sowie von Viren und Zellsuspensionen berichtet. Der Durchsatz betrug bis zu 10 g Proteingemisch pro Tag.

Grundlagen der Bestimmung von Enzym-Aktivitäten

B. Hess, Heidelberg

Die optische Methode von O. Warburg sowie andere physikalische Meßverfahren werden heute bevorzugt zur Aktivitätsbestimmung von Enzymen in homogenen und heterogenen Systemen herangezogen. Sie gestatten eine fortlaufende Darstellung des Reaktionsablaufes und eine einfache Ablesung der Aktivität eines Enzyms als Maß seiner katalytischen Wirksamkeit.

Die Anwendung direkter Meßverfahren wurde, wiederum von O. Warburg, erweitert durch die Darstellung und Verwendung hochgereinigter, kristallisierter Enzyme, die zur chemischen Kopplung eines Enzyms unbekannter Aktivität

an ein Indikator-Enzym eingesetzt werden, dessen Aktivität direkt gemessen werden kann. Durch Einschaltung eines weiteren Hilfsenzym kann schließlich die analytische Enzymkette verdreifacht werden.

Grundbedingung der Aktivitätsbestimmung ist die Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit und Enzym-Konzentration. Sie wird nach der Theorie von *Michaelis* und *Menten* bei Substratüberschuß oder bei sehr kleinen Substratkonzentrationen, oder empirisch, unabhängig vom Ordnungstyp der Reaktion, durch Zeitmessung eines festgelegten Substrat-Umsatzes gefunden. Die enzymatische Aktivität wird in internationalen Einheiten ausgedrückt.

Die Zuverlässigkeit von Laboratoriums-Methoden in der klinischen Chemie

R. Richterich, Bern (Schweiz)

Klinische Analyse, ihre Aufgaben und Probleme

H. Schön, Erlangen

Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte in der Erkennung und Behandlung von Krankheiten sind zu einem wesentlichen Teil auf die Anwendung neuer biochemischer oder physikalischer Untersuchungsverfahren zurückzuführen. Dadurch haben die Anforderungen an das klinisch-chemische Laboratorium so zugenommen, daß sich die Klinische Chemie zu einem eigenen Fachgebiet entwickelt hat. Die Vielfalt der analytisch zu erfassenden Stoffe bringt es mit sich, daß sowohl anorganische wie organische Verbindungen im Makro-, Mikro- oder gar Ultramikromaßstab bestimmt werden müssen.

Anomalien des Stoffwechsels und ihre analytischen Probleme

K. Schreier, Heidelberg

Vortr. berichtete über die Anomalien des Phenylalaninstoffwechsels, die sog. Ahorn-Sirup-Krankheit und einige andere zu geistiger Retardation führende Anomalien des Aminosäureumsatzes einschließlich der Glycinose. Angeborene Störungen der Tubulusfunktion können zu Nierensteinbildung u.ä. führen. Auch zahlreiche hormonelle Störungen und manche Unverträglichkeitserscheinungen von Medikamenten beruhen auf Enzymdeviationen. Als Musterbeispiel einer Störung in der molekularen Struktur werden die Hämoglobinopathien und für das Fehlen einer Matrice der Proteinsynthese die Dysproteïnämien des Blutes erwähnt. Abschließend werden die Schwierigkeiten diskutiert, welche der praktische Arzt, der in einem kleinen Krankenhaus tätige Mediziner und der Experte bei der Diagnosestellung und der Prognose sowie Metaphylaxe der angeborenen Anomalien hat.

Bedeutung der Proteine für den Einbau von Transplantatknochen in vivo

H. Stegemann und G. Fuchs, Göttingen

Vortr. untersuchten die Eigenschaften, die ein transplantationsfähiges Knochenmaterial haben muß. Man kann frische – für eine Transplantation ungeeignete – Fremdknochen tiefkühlen (Knochenbank) oder mit H₂O₂ [30 %, 37°C (*Maatz* und *Bauermeister*)] behandeln. Bei letzterem Verfahren sollte die Enteiweißung die guten klinischen Erfolge erklären, was durch amerikanische Befunde (*Losee* u. Mitarbeiter) an äthylendiamin-enteiweißtem Knochen bestätigt zu werden schien, den Eigenschaften des Materials aus der „Bank“ aber widersprach.

Vortr. zeigten, daß das anorganische Knochenmaterial allein (Formamid-Verfahren nach *Stegemann* und *Jung*) die Knochenneubildung nicht induziert, sondern hemmt. Partiiell mit Formamid entweißter Knochen ist um so besser, je kürzer Formamid bei 135 °C einwirkte, optimal 5 min (*Fuchs* und *Stegemann*). OH-Prolin und OH-Lysin-Werte zeigten, daß der klinisch besonders geeignete H₂O₂-(„Kieler“-)Span sowohl alles Kollagen wie auch Zellproteine enthält und die Befunde von *Losee* auf eine unterschätzte Eigenregeneration des Knochens bei dem verwendeten Test zurückzuführen sind. Wo sich die geringfügige Abwandlung der organischen Substanz im transplantationsfähigen Fremdknochen vollzieht, um diese gute Induktion in vivo zu geben, wird untersucht.

Eigenschaften und Reaktionen von Anaphylatoxin

H. Stegemann, Vogt und Friedberg, Göttingen

Vortr. untersuchten das seit Jahrzehnten für ein Protein gehaltene und bisher nicht isolierte Anaphylatoxin. Es wurde – bezogen auf das Trockengewicht von anaphylatoxisch gemachtem Rattenplasma – etwa 1000-fach angereichert. Auf Grund seines Elutionsverhaltens an Sephadex G 100, seiner Spaltbarkeit mit verschiedenen Amidasen, der DNP-Endgruppenbestimmung, seiner relativen Stabilität bei pH = 2, auch bei 80 °C, und dem „fingerprint“ ist es ein Polypeptid. Seine biologische Aktivität am isolierten Meerschweinchen-darm und am Ganztier ist mit der anderer hochaktiver Peptide vergleichbar.

Neuere Methoden zur Trennung und Reinigung von Proteinen

F. Turba, H. Fasold und G. Gundlach, Würzburg

Die Chromatographie am Carboxylharz IRC 50 wurde an Chymotrypsin und guanidierten Chymotrypsinen sowie am Elutionsprofil des Entenähmoglobins erläutert. Die Umfaltung eines γ -Globulins gelang nach Adsorption an DEAE-Cellulose sehr geringer Kapazität. Der Molekularsiebeffekt der Sephadex-Gele diente zur Entfernung niedermolekularer Beimengungen aus Proteinlösungen. Von den erwähnten elektrophoretischen Methoden sei der Nachweis einer Proteinneusynthese an Mikrosomen auf Papierstreifen und die zur Ausmerzungen kleiner methodischer Schwankungen geeignete „überkreuzende Markierung“ nach Elution von Hämoglobin aus einer Stärkegel-Elektrophorese genannt.

Serumeiweiß-Chromatographie in der klinischen Diagnostik

K. Wirth und B. Hess, Heidelberg

Die hochspannungselektrophoretische Trennung der Lactatdehydrogenase auf Cellulose-Acetatfolie in ihrer klinischen Bedeutung

W. Wörner und H. Martin, Frankfurt/Main

Mittels der Cellulose-Acetatfolie wurden die Lactatdehydrogenase (LDH)-Isozyme verschiedener Körperflüssigkeiten hochspannungs-elektrophoretisch getrennt und die Aktivität der einzelnen Komponenten nach Elution bestimmt. Bei mehr als 2000 Untersuchungen fanden Vortr. im Serum immer fünf Komponenten (1)–(5). Entsprechend der Organspezifität findet man bei Erkrankungen, die mit vermehrtem Zellabbau einhergehen, ein im Serum dem betreffenden Organ ähnliches Verteilungsmuster, das diagnostische Rückschlüsse erlaubt. So findet man beim Herzinfarkt die Komponente (1) und bei der Hepatitis die Komponente (5) erhöht. Leukosen zeigen eine Erhöhung der Komponenten (2) und (3). Bei

hämolytischen Anämien sind die Komponenten (1) und (2) erhöht. Dies ist besonders diagnostisch bedeutsam bei Hyperbilirubinämien. Von 132 Patienten mit malignen Geschwülsten zeigten 75 % eine Erhöhung der Komponenten (2) und (3), manchmal auch (1), (4) und (5). Das Verteilungsmuster war jedoch nicht einheitlich, so daß den LDH-Isozymen bei der Tumordiagnostik keine wesentliche Bedeutung zukommt. Die Ascites-Flüssigkeit zeigte LDH-Werte, die ungefähr denen des Serums entsprachen. In Pleurapunktaten war die LDH in den Transsudaten normal oder gering erhöht in der Komponente (5) (<100 E), Exsudate zeigten eine deutliche Erhöhung der Komponente (5) (200–800 E). Ein Unterschied zwischen entzündlichem Exsudat und durch Tumor bedingtem Exsudat bestand nicht.

Zum heutigen Stand der Proteinchemie

H. Zuhn, Aachen

GDCh-Fachgruppe „Kern- und Strahlenchemie“

Aktivierungsanalytische Bestimmung von Lithium

D. C. Aumann und H. J. Born, München

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, mit Hilfe der Kernreaktionen $^6\text{Li}(n,\alpha)t$ und $^{10}\text{B}(n,\alpha)^{10}\text{B}$ sowohl Lithium-Spuren wie auch makroskopische Lithium-Gehalte zu bestimmen. Die bestrahlten Proben wurden zur Reinigung des Fluors chemisch aufgearbeitet. Sauerstoff-freie Proben wurden vor der Bestrahlung entweder mit einem Sauerstoff-Lieferanten gemischt oder in sauerstoffhaltige umgewandelt. Die Erfassungsgrenze der Methode bei einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ liegt bei 3 bis $6 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ Lithium. Die Abhängigkeit der je Gewichtseinheit Lithium induzierten ^{18}F -Aktivität von der Zahl der Sauerstoffatome pro cm^3 (N_O) und von der Tritonenreichweite (R) in der Analysesubstanz läßt sich mit Hilfe der errechneten Produkte $\text{N}_\text{O} \cdot R$ ausgleichen. Standard und Analysesubstanz müssen somit nicht gleichartig zusammengesetzt sein, sondern eine reine Lithium-Verbindung kann als Standard dienen.

Die Spontanspaltung einiger schwerer Nuclide

R. Brandt, Genf (Schweiz)

Mit Hilfe von Festkörperdetektoren wurden die Energien beider Spaltprodukte bei der Spontanspaltung von ^{254}Fm , ^{253}E , ^{254}Cf , ^{250}Cf und ^{248}Cm gemessen. Dadurch erhält man die Massen- und Energieverteilung der Spaltprodukte. Die Ergebnisse wurden mit den Eigenschaften der Spontanspaltung von ^{252}Cf verglichen, das als Standard benutzt wurde. Die wahrscheinliche Ursache der Asymmetrie in der Massenverteilung wurde diskutiert. Die Halbwertszeit der Spontanspaltung von ^{254}Cf wurde neu gemessen und auf mögliche Zusammenhänge bei Supernovae-Explosionen hingewiesen. Über ein neues 11-Tage- ^{257}Fm - oder ^{258}Fm -Isotop wurde berichtet und *Johannsons* Systematik der Spontanspaltungs-Halbwertszeiten angedeutet.

Schnelle radiochemische Trennungen durch Ionenaustausch an kristallinen Filterböden

J. Fiedler, D. Grossmann, G. Herrmann, W. Kiefer, H. Mundschenk und D. Schmidt, Mainz

Ionen werden außerordentlich rasch an dünnen Filterböden ausgetauscht, die dasselbe oder ein verwandtes Element enthalten, z. B. J^- an AgJ und AgCl . So können schnelle radiochemische Trennungen erreicht werden: Das Ion wird quan-

titativ vom Filterboden aufgenommen, selbst wenn einige ml Lösung innerhalb weniger sec durch den vorher präparierten, einige mg wiegenden Niederschlag gesaugt werden. Zum quantitativen Abtrennen muß die Menge in Lösung klein gegen die Menge auf dem Filter sein; doch werden beachtliche Mengen ausgetauscht, was – zusammen mit anderen Beobachtungen – zeigt, daß es sich nicht um eine oberflächliche Adsorption handelt. Die Wirkung verschiedener Einflüsse wird am Austausch von Silber- und Halogenid-Ionen an Silberverbindungen aufgezeigt. Beispiele für andere Elemente zeigen, daß der Effekt in unterschiedlichem Umfang bei vielen Systemen beobachtet wird.

Anwendungsbeispiele: a) Schnelle Abtrennung des Cäsiums von Rubidium und Spaltprodukten durch Austausch an Cäsium-phosphormolybdat, b) gemeinsame Abtrennung von Brom und Jod aus Spaltprodukten an verschiedenen Filterböden und c) Anreicherung von Silber aus großen Lösungsvolumina durch Austausch mit Silberchlorid.

Vergleich der Häufigkeiten verzögerter Neutronen-Perioden mit den kumulierten Spaltausbeuten ihrer Präkursoren

J. Fiedler und G. Herrmann, Mainz

Die experimentell gefundenen Häufigkeiten Y_n verzögerter Neutronen-Perioden bei der Spaltung verschiedener Kerne durch thermische Neutronen und die berechneten kumulierten Spaltausbeuten Y_{cu} der bisher bekannten Präkursoren werden durch Ausgleichsrechnung verglichen. Sie ergibt die Wahrscheinlichkeit P_n der Neutronenemission beim Zerfall des Präcursors und die Summe der quadratischen Abweichung FQS zwischen tatsächlichen und gemäß P_n , Y_{cu} erwarteten Werten; FQS ist ein Kriterium für die Güte der Übereinstimmung von Y_n mit Y_{cu} . Zur Berechnung von Y_{cu} sind Annahmen über die Zunahme der kumulierten Ausbeuten entlang der Spaltketten notwendig, die auf nur angenähert bekannten Parametern basieren.

Bei den vier längsten Perioden reichen die bekannten Brom- und Jod-Präkursoren mit vernünftig erscheinenden Annahmen beim Berechnen von Y_{cu} aus, um die gefundenen Neutronenausbeuten zu erklären. Mit dem FQS-Kriterium können einige – wenn auch nicht alle – vermutete Präkursoren ausgeschlossen werden und die Massenzuordnungen einiger bekannter Präkursoren entschieden werden. Bei allen vier Perioden erhält man den kleinsten FQS-Wert, wenn Wahls Z_p -Funktion, eine Gaußsche Ladungsverteilungskurve um Z_p der Breite $c = 0,65$ und Terrels Werte für die Emission prompter Neutronen aus den Bruchstücken angenommen werden (Z_p ist die wahrscheinlichste Kernladung in der Spaltkette). Die P_n -Werte sind dann: 55 sec-Periode ^{87}Br $2,47 \pm 0,08\%$; 22 sec ^{88}Br $6,4 \pm 0,8$ und ^{137}J $4,8 \pm 0,6\%$; 6 sec ^{89}Br $7,9 \pm 1,3$ und ^{138}J $7,9 \pm 1,1\%$; 2 sec ^{90}Br 52 ± 9 und ^{139}J $24 \pm 7\%$. Die empirische Regel, wonach bei jeder Periode $\log Y_n$ proportional zu $A_F - 3Z_F$ ist – Z_F , A_F sind die Ladungs- und Massenzahl des spaltenden Kerns –, erweist sich als zufällige Kompensation mehrerer Effekte.

Ähnliche Vergleiche zwischen Y_n und Y_{cu} wurden auch für die Spaltung durch 14-MeV-Neutronen vorgenommen. Mit den P_n - und Y_{cu} -Werten der bekannten Präkursoren erhält man jedoch Y_n -Werte, die nur etwa die Hälfte der gefundenen betragen. Entweder sind die gemessenen Y_n falsch, oder es existieren weitere Präkursoren im Tal der Massenausbeutekurve.

Aktivierungsanalytische Untersuchungen an hochreinem Silicium

W. Gebaurh und J. Martin, Erlangen

Rund 30 Verunreinigungen von Halbleiter-Silicium wurden mit Hilfe der Aktivierungsanalyse bestimmt. Um die störende Matrix-Aktivität auszuschalten, mußten chemisch-analytische Trennungsgänge für die Erfassung der betreffenden Ra-

dionuklide, geordnet nach ihren Halbwertszeiten, ausgearbeitet werden. Die Ergebnisse liegen zwischen 4 und 0,001 ppb und demonstrieren damit die hohe Empfindlichkeit der Methode bei großer Erfassungsbreite.

Die örtliche Verteilung dieser geringen Konzentrationen in den gegebenen Probestückchen wurde mit Hilfe der Autoradiographie ermittelt, die es ermöglicht, auch Aktivitätsmengen bis herab zu 5 Imp/min/cm² zu lokalisieren.

Lassen sich Leistungsreaktoren als Großstrahlenquellen für strahlenchemische Reaktionen einsetzen?

W. Herzog, S. Rösinger und A. Wacker, Frankfurt/M.-Höchst

Nach dem heutigen Stand der Technik ist der Bau besonderer Chemie-Kernreaktoren noch nicht möglich. Untersuchungen zeigten aber, daß spezielle Kraftwerksreaktoren, die bereits einen hohen Stand an Wirtschaftlichkeit und Sicherheit erreicht haben, als Großstrahlenquellen für strahlenchemische Reaktionen eingesetzt werden können. Durch die Verlagerung des Bestrahlungsraumes außerhalb des Reaktorkessels lassen sich Energieerzeugung und chemische Reaktion weitgehend unabhängig voneinander durchführen. Neben den besonderen technologischen Vorteilen, die diese Anordnung bietet, wird eine Aktivierung von Reaktionsprodukten praktisch vermieden. In diesem „Verbundreaktor“ ist eine kommerzielle strahlenchemische Produktion bei niedrigsten Strahlungskosten möglich; so können z. B. in einem Druckröhren-Reaktor von 100 MW thermischer Leistung pro Jahr ca. 15000 t Produkt bei einem $G = 500$ hergestellt werden.

Über Mitfällung infolge Mischkristallbildung

Th. v. Hirsch, München

Der Verteilungsfaktor D ist im einfachsten Fall der idealen lückenlosen Mischkristalle konstant und gleich dem Verhältnis der Aktivitätenprodukte der beiden reinen Komponenten. Bei beschränkter Mischbarkeit gibt es zwei D -Werte, die den beiden Mischkristallbereichen zugeordnet sind. Ihre Größe hängt ab von den Aktivitätenprodukten der Komponenten und zusätzlich noch von der Ausdehnung der Mischungslücke und der Existenz von Doppelsalzen. Dies wird an 16 gemessenen Systemen erläutert.

Ternäre Oxyde des Americiums und Curiums

C. Keller, Karlsruhe

Durch Festkörperreaktionen von AmO_2 mit Oxyden mehrerer Elemente wurden ternäre Oxyde des drei- bis sechs-wertigen Americiums im 5–10-mg-Maßstab dargestellt und untersucht. Erfahrungsgemäß ergab sich, daß der Existenzbereich der ternären Oxyde des Americiums(III) sehr ausgedehnt ist, während die Verbindungen des höherwertigen Americiums in der homologen Reihe der Actiniden U-Np-Pu-Am die geringste thermische Stabilität zeigen.

Im einzelnen wurden dargestellt:

AmPO_4 , AmVO_4 , AmNbO_4 , AmTaO_4 , AmPaO_4 , AmAlO_3 , AmVO_3 , $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$, $\text{Ba}_2\text{AmPaO}_6$, $\text{AmO}_{1,5}2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{AmO}_{1,5}2\text{Ta}_2\text{O}_5$, BaAmO_3 , SrAmO_3 , $\alpha\text{-AmGeO}_4$, Li_3AmO_4 , Li_4AmO_5 , Li_6AmO_6 , $\alpha\text{-Na}_4\text{AmO}_5$, Ba_3AmO_6 sowie Sr_3AmO_6 .

Nur durch hydrothermale Synthese wurde $\alpha\text{-AmSiO}_4$ erhalten. Durch thermische Reaktion geeigneter Mischhydroxydfällungen wurden im 20- μg -Maßstab dargestellt CmNbO_4 , CmPaO_4 und CmTaO_4 .

Die durch die eigene α -Strahlung hervorgerufene Zunahme der Gitterkonstanten bei binären und ternären Oxyden des Plutoniums und Americiums ist bei kurzen „inneren“ Bestrahlungszeiten proportional der integralen Zerfallsrate.

Der Sättigungswert der Gitterkonstantenänderung $\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta a/a$ ist für die Oxyde mit Fluoritstruktur innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Änderung der Gitterkonstanten ist bei nichtkubischen Substanzen achsenabhängig.

Selektive Abtrennung von radioaktiven Nukliden, insbesondere Spaltprodukten

K. H. Lieser, Darmstadt

Folgende Beispiele für die selektive Abtrennung von radioaktiven Nukliden wurden beschrieben: 1. Abtrennung von Sr, Ba und Ra an einer Trennsäule, die BaSO₄ auf Kieselsäuregel enthält. — 2. Abtrennung von Cs an einer Trennsäule, die Wolframoxyd auf Kieselsäuregel enthält. — 3. Abtrennung von Jod aus Lösungen und aus der Gasphase an einer Trennsäule, die AgCl auf Kieselsäuregel enthält, sowie Aufarbeitung und Regenerierung der Säule. — 4. Austauschgleichgewichte der Alkaliionen am Hexacyanoferrat(II) des Titans. — 5. Synthese eines Harzaustauschers mit Tetraphenylborat als funktioneller Gruppe und Konstanten der Austauschgleichgewichte der Alkaliionen. — 6. Trennung von Sr und Ca durch Extraktion mit Di-[1.1.3.3-Tetramethylbutyl]-phenyl-phosphorsäure in Abwesenheit und in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA); die Änderung des Trennfaktors ist gleich dem Unterschied der Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ca und Sr mit EDTA.

Der Szilard-Chalmers-Prozeß in K₂ReBr₆—K₂OsCl₆-Mischkristallen

Horst Müller, Freiburg/Brsg.

Nach der Neutronenaktivierung von K₂ReBr₆ und nach Auflösen liegen 28 % der radioaktiven Rhenium-Atome als Perrhenat, der Rest als Hexabromrhenat (Retention) vor. Zur Aufklärung der Retentions-„Bildung“ wurden die chemischen Folgen des ¹⁸⁵Re(n,γ)¹⁸⁶Re-Kernprozesses in K₂ReBr₆—K₂OsCl₆-Mischkristallen untersucht. Man findet für geringen Re-Gehalt 37 % der aktiven Rheniumatome in Form von Perrhenat, den Rest als ReCl_nBr_{6-n} (6 ≥ n ≥ 0), und zwar 14 % ReBr₆²⁻, 4 % ReCl₂⁶⁻ und 45 % gemischte Hexa-(chlorobromo)-rhenate. Das zeigt, daß von den drei diskutierten Mechanismen (1. keine Bindungsspaltung, *ReBr₆²⁻ bleibt erhalten; 2. Billardstoß: *Re + OsCl₆²⁻ = *ReCl₆²⁻ + Os; 3. Hot zone-Reaktion: *Re + n Cl⁻ + (6-n) Br⁻ = *ReCl_nBr_{6-n}) der dritte die Hauptrolle spielt, während der zweite ohne Bedeutung ist. Die starke Anreicherung der Bromliganden in der Retentionsfraktion verglichen mit dem Bromidgehalt der Mischkristalle führt zu dem Schluß, daß die Bildung der Retentionsfraktion in einer sehr kleinen Zone um den ursprünglichen Ort des Rückstoßatoms stattfindet, deren Durchmesser zu 5 Å abgeschätzt werden kann. Die nicht statistische Verteilung der gemischten Hexa-(chlorobromo)-rhenate beweist, daß sich die Atome innerhalb des Reaktionsbereiches nicht vermischen.

Untersuchungen über die kinetische Energie der Spaltprodukte aus der Reaktion Pu (n_{th}, f)

H. Münzel, Karlsruhe

Jod-Isotopen-Austauschreaktion am Bengalrosa

E. Niemann, Frankfurt/M.-Höchst

Bengalrosa-¹³¹I wird in der Medizin zur Diagnose von Lebererkrankungen verwendet. Zur Radiojodmarkierung dieser Verbindung ist die Isotopenaustausch-Reaktion der im Molekül vorhandenen Jodatome am besten geeignet [72].

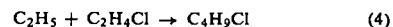
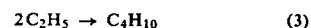
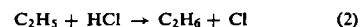
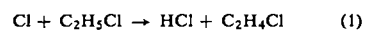
[72] L. Liebster u. O. Andrysek, Nature (London) 184, 913 (1959); R. Henry, D. Debuchy u. E. Junod, Radioisotopes Physical Sci. and Ind., Proc. Conf. on the Use of Radioisotopes Physical Sci. Ind., Kopenhagen 1960, Bd. 3, 123 (1960).

An einem chromatographisch reinen Tetraiodotetrachlorfluorescein konnte gezeigt werden, daß der Isotopenaustausch in wäßrigem Medium von pH = 5 bis pH = 8 abläuft, wobei das radioaktive Jod-Isotop als molekulares Jod dem Lösungsmittel zugegeben werden muß. Jodid-Ionen reagieren unter gleichen Bedingungen nicht. Für den Austausch ist die Reaktion von Jod-Kationen wahrscheinlich. Als Reaktionsmedium zu bevorzugen ist Phosphatpuffer vom pH = 7,6. Man erreicht einen Isotopenaustausch von über 90 %. Dabei tauscht jedes der vier im Bengalrosa vorhandenen Jodatome aus; jedoch sind jeweils nur zwei der vier Jodatome für den Austausch gleichwertig, wie durch kinetische Analyse der Reaktion bewiesen werden konnte.

Die Radiolyse von Äthylchlorid in der Gasphase

R. N. Schindler, Jülich und Pittsburgh (USA.)

Die Zersetzung von Äthylchlorid in der Gasphase bei Beschuß mit 2,8 MeV Elektronen wurde untersucht: C₂H₄Cl und C₂H₅ mit den entsprechenden Bruchstücken sind die hauptsächlich erzeugten Radikale. Untersuchungen in Gegenwart von Zusätzen (J₂, NO, C₂H₄, COCl₂ u.a.m.) und Bestrahlungen von C₂H₅Cl/C₂D₅Cl-Mischungen zeigen, daß u. a. folgende Prozesse ablaufen:



Die Geschwindigkeitskonstante $\frac{k_4}{k_3^{1/2} \times k_5^{1/2}}$ wurde zu $1,92 \pm 0,2$ bestimmt. Die Disproportionierungsreaktionen der C₂H₄Cl-Radikale erscheinen von geringer Bedeutung.

Neben den oben zitierten Produkten entstehen Äthylen, Acetylen, Vinylchlorid und Wasserstoff in molekularen Eliminierungsprozessen. Die molekularen Prozesse machen etwa die Hälfte aller beobachteten primären Reaktionen aus.

Chemische Effekte des ^{80m}Br-Kernisomeren-Übergangs und des (n,γ)-Kernprozesses an Bromkomplexsalzen der Edelmetalle

G. B. Schmidt und W. Herr, Köln

Am [Me(NH₃)₅Br]X₂ (Me = Co, Rh, Ir) und K₂[MeBr₆] (Me = Re, Os, Ir, Pt) wurde der infolge des ^{80m}Br-Kernisomeren-Übergangs entstandene Prozentsatz an abtrennbaren ^{80g}Br⁻-Ionen bestimmt. Die gelösten Komplexsalze ergaben charakteristische ^{80g}Br⁻-Ausbeuten von 70–92 %. Während Vortr. an kristallinem K₂[MeBr₆] keine Trennung der Kernisomeren erhielten, beobachteten sie am [Me(NH₃)₅Br](NO₃)₂ bei 20 °C ^{80g}Br⁻-Ausbeuten von 90, 80 und 77 % für den Co-, Rh- bzw. Ir-Komplex. Oberhalb ca. 50, 75 bzw. 110 °C heilen die primär differenzierten ^{80g}Br⁻-Atome oder -Ionen nach der 1. Reaktionsordnung (E_A ≈ 6,7 kcal/Mol) rasch auf charakteristische Gleichgewichtswerte aus. Ähnlich heilen die (n,γ) ⁸²Br-Rückstoßatome in kristallinem (NH₄)₂[OsBr₆] aus. Im Gegensatz dazu steigen die ^{80g}Br⁻-Ausbeuten am [Me(NH₃)₅Br*]X₂ (X = Br oder Cl) mit der Temperatur auf einen Grenzwert von ≈ 66 % an, was auf „aktivierte“ Austauschreaktionen zwischen komplex und ionogen gebundenem Halogen hinweist. Die ^{80g}Br⁻-Ausbeuten sind weiterhin abhängig von den chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften des Anions. In anionisch ^{80m}Br-markierten Rh- oder Ir-Pentammin-acidobromiden bewirkt das „heiße“ ^{80g}Br-Tochteratom in temperaturunabhängiger Reaktion zu 10–18 % eine Substitution von Ligandgruppen im Komplex.

Energieleitung bei der γ -Radiolyse des Systems
Isopropanol/Benzol/Benzophenon

D. Schulte-Frohlinde und C. v. Sonntag, Karlsruhe

Unter Energieleitung wird die Übertragung von elektronischer Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes verstanden. Während eine Energieleitung dieser Art zwischen Isopropanol und Benzol nicht beobachtet werden konnte, findet sie zwischen Benzol und Benzophenon statt. Die übertragene Energie führt zu einer Reaktion des elektronisch angeregten Benzophenons mit dem Isopropanol. Aus dem Vergleich mit dem Verhalten von p-Hydroxy-benzophenon, welches im elektronisch angeregten Zustand mit Isopropanol nicht reagiert, konnte geschlossen werden, daß 3,5 % der absorbierten Strahlungsenergie vom Benzol auf das Benzophenon übertragen wird.

Radiogaschromatographie schwacher β -Strahler

G. Stöcklin und A. P. Wolf, Upton, N.Y. (USA)

Für die kontinuierliche Messung von Tritium im gaschromatographischen Eluiergas erweisen sich innere Proportionalzähler mit Propan-Helium-Durchfluß (1:1) sowie Ionisationskammern mit zusätzlicher Argonspülung als geeignetste Durchflußdetektoren. Für ^{14}C lassen sich auch 4 π -Proportional-Fensterzählrohre verwenden und damit Plateauverschiebungen vermeiden, die bei inneren Durchflußzählern beim Durchgang von Makrosubstanzmengen hervorgerufen werden können. Die statische Ausbeute für Fenster aus 980 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Mylarfolie (durch Aufdampfen von Gold oder Chrom leitend gemacht) beträgt etwa 40–50 % für ^{14}C . Die häufig problematische Heizung von Durchflußstrahlendetektoren im Falle höher siedender Verbindungen läßt sich umgehen, wenn eine kontinuierliche und quantitative Umwandlung der Substanzpeaks in CO_2 und H_2 (Verbrennung zu H_2O und CO_2 , und anschließende Reduktion des Wassers) vorgenommen wird.

Zur Chemie heißer Kohlenstoffatome, erzeugt über den
 $^{12}\text{C}(\text{n},2\text{n})^{11}\text{C}$ -, $^{12}\text{C}(\text{p},\text{pn})^{11}\text{C}$ -
und den $^{16}\text{O}(\text{p},\text{pnx})^{11}\text{C}$ -Prozeß

G. Stöcklin und A. P. Wolf, Upton, N.Y. (USA)

Die Reaktionen energetischer Kohlenstoffatome (erzeugt als Rückstoß-Kohlenstoff über verschiedene Kernprozesse) mit einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich befriedigend über Einschleibungs-Reaktionen (insertion) von Kohlenstoff und seinen sekundären „Radikalen“ CH und CH_2 in C-H -Bindungen deuten. Die hierbei zunächst entstehende hochangeregte Zwischenverbindung (collision complex) kann entweder durch homolytische Spaltung benachbarter C-C -Bindungen zerfallen (Bildung der Hauptprodukte Acetylen und/oder Äthylen) oder durch Energieableitung stabilisiert werden (Bildung der um ein C-Atom reichen Stabilisierungsprodukte). Diese Hypothese wird durch den Befund erhärtet, daß in der flüssigen Phase der Gehalt an Stabilisierungsprodukten ansteigt, an „Zerfallsprodukten“ abnimmt.

Struktur- und Deuterium-Isotopieeffekte legen nahe, daß die Bildung von Äthylen über CH -Insertion, diejenige von Acetylen über C-Insertion verläuft.

[73] Atompraxis 9, 349 (1963).

Moderne Leuchtfarben werden mit den weichen Betastrahlern Pm-147 und Tritium angeregt. Pm wird als Salz oder Oxyd angelagert, Tritium muß erst fest gebunden werden. Der nötige Aktivitätsgehalt zur Erzielung einer gewünschten Leuchtdichte hängt vom Isotop und der Art der Anlagerung des Aktivitätsträgers an das ZnS ab. Die Leuchtdichte ist abhängig von der Korngröße des ZnS . Bei der Verarbeitung von Pulver zu einem Anstrich ergibt sich eine bedeutende Abhängigkeit vom Untergrundmaterial, dessen Beschaffenheit und der aufgetragenen Schichtdicke sowie vor allem aber auch vom aktivierenden Isotop, wobei Tritium weit unterlegen ist. Die Lebensdauer ist nicht von der Halbwertszeit, sondern von der Stabilität des Aktivitätsträgers und der Strahlenzerstörung des ZnS abhängig.

Elektrolytische Anreicherung von Kohlenstoff-14
für Altersbestimmungen

K. Wagner und W. Thiemann, Berlin

GDCh-Fachgruppe „Halbleiterchemie“

Darstellung und elektrische Eigenschaften von AB-Verbindungen von 3d-Übergangsmetallen mit Elementen der V. und VI. Hauptgruppe

W. Albers, Eindhoven (Niederlande)

Pnictide (P , As , Sb und Bi) und Chalkogenide (S , Se , Te) von Cr , Fe , Co , Ni (und Cu) wurden durch Zusammenschmelzen oder -sintern der Komponenten in evakuierten Quarzröhren oder durch Reaktion via die Gasphase hergestellt. Thermokraft und elektrischer Widerstand von CrSb , CrS , CrSe , CrTe , MnAs , MnSb , FeP , FeSb , FeS , FeSe , CoP , CoAs , CoSb , CoSe , CoTe , NiP , NiAs , NiSb , NiS , NiSe , CuSe , CuTe und ähnlichen Verbindungen wurden bei Zimmertemperatur und zum Teil auch als Funktion der Temperatur gemessen. Die Thermokraft ist kleiner als $25 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$; teils positiv, teils negativ. Der spezifische Widerstand liegt meistens zwischen 10^{-4} und $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Die hier erwähnten Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle haben eine große Ladungsträger-Konzentration. Ihr elektrischer Widerstand wird zu einem beträchtlichen Teil durch Spinstreuung verursacht.

Kristallzüchtung inkongruent schmelzender
Verbindungen

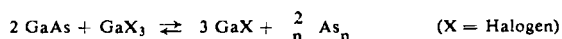
J. Burmeister, Aachen

Es wird eine neuartige Ziehapparatur beschrieben, die aus einem Vorratsgefäß und einem kleinen Ziehtiegel besteht. Beide sind durch eine Kapillare miteinander verbunden. Die Temperatur der drei Geräteteile kann unabhängig voneinander geregelt werden. Im Vorratsgefäß befindet sich die Schmelze mit der Zusammensetzung der gewünschten Verbindung. Zieht man aus dem Tiegel festes Material heraus, so stellt sich wegen der Verhinderung des diffusiven Ausgleichs durch die Kapillare im Tiegel eine dem peritektischen Übergangspunkt entsprechende Zusammensetzung der Schmelze ein, die im Gleichgewicht mit der gewünschten Verbindung steht. Die Methode wurde mit Erfolg zur Züchtung von Thalliumtellurid-Einkristallen (Tl_2Te_3) verwendet.

Das Wachstum von Galliumarsenid-Dendriten aus der Gasphase

H.-J. Dersin, München

Bei der Abscheidung von Galliumarsenid aus der Gasphase nach der Gleichung



wurden bandförmige Kristalle dendritischer Natur erhalten. Sie können bis zu 10 cm lang, bis zu 0,5 cm breit und 10–100 μm dick werden. Die Dendriten wachsen bevorzugt in der $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Sie werden, wie alle A^{III}B^V-Verbindungen mit Zinkblende-Struktur, in diesem Fall von zwei (111)-Flächen begrenzt, die sich in ihrem chemischen Verhalten voneinander unterscheiden. Praktisch alle bisher untersuchten Kristalle besitzen eine ungerade Anzahl von Zwillings Ebenen. Durch Zusätze, z. B. von Selen, wird die dendritische Wachstumsform verändert oder völlig unterdrückt. Vortr. zeigte in einem Farbfilm den zeitlichen Ablauf des Wachstums der Dendriten.

Reindarstellung und Dotierung von hexagonalem Selen

H. Gobrecht, A. Tausend und K. Siemsen, Berlin

Das heute im Handel erhältliche „Reinstselen“ ist noch stark durch Halogene verunreinigt, die bei der hexagonalen Modifikation des Selen leitfähigkeitserhöhend wirken. Unter Ausnutzung des sehr empfindlichen Halogen-Effektes gelang die Reinstdarstellung des Selen auf neuem Wege: Um die Halogene möglichst weitgehend auszutreiben, muß das Selen alternierend getempert werden. Durch Zusatz von Metallen, deren Affinität zu den Halogenen stärker als zum Selen ist, kann die leitfähigkeitserhöhende Wirkung der Halogene völlig ausgeschaltet werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Defektelektronen-Konzentration ergeben sich bei dem so behandelten Selen Aktivierungsenergien, die mit dem optisch ermittelten Bandabstand übereinstimmen.

Reindarstellung und Dotierung von halbleitenden Stoffen

II. Die Methoden der Halbleitertechnologie

J. Goorissen, Eindhoven (Niederlande)

Darstellung von Übergangsmetalloxyd-Halbleitern unter thermogravimetrischer Kontrolle

J. Jaskowsky, B. Reuter und D. Menz, Berlin

Zum Polytypismus des SiC; Wachstum, Stabilität und Eigenschaften

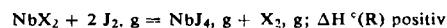
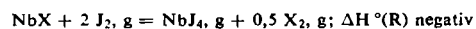
W. F. Knippenberg, Eindhoven (Niederlande)

Eine Komplikation bei der Herstellung und Dotierung von SiC ist die immer gleichzeitige Bildung verschiedener Kristalltypen und einer eindimensionalen Fehlordnung. Beides tritt schon auf, wenn man SiC durch Reaktion wachsen läßt, wobei kubisches SiC zusammen mit hexagonalem SiC entsteht. Das kubische SiC dürfte als die Struktur mit der höchsten freien Energie aller SiC-Strukturen angesehen werden. Bei höheren Temperaturen geht die kubische Modifikation durch Oberflächendiffusion in eine hexagonale Modifikation über. Der geringe Anteil anderer Modifikationen, die man neben 6H(33) findet, nimmt mit steigender Temperatur weiter ab. Eine systematische Untersuchung von Struktur und Bänderabstand ermöglicht es, letzteren auch für weitere SiC-Strukturen vorauszusagen. Durch energetische Überlegungen kann die Bevorzugung der 6H(33)-Struktur nicht erklärt werden.

Verbindungen des Niobs mit den Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe

H. Schäfer und W. Fuhr, Münster

Die Verbindungen NbX und NbX₂ (mit X=S, Se, Te) sind mit Jod im Temperaturgefälle (900/1050 °C) chemisch transportierbar. Dabei wandert NbX zur heißeren und NbX₂ zur weniger heißen Zone.



Dies ermöglicht Synthesen, Trennungen und Kristallzüchtungen. Die Arsenide und Antimonide des Niobs sind ebenfalls mit Jod transportierbar.

Liegen eng benachbarte Verbindungen vor, oder sollen nicht stöchiometrische (oder dotierte) Phasen mit definierter Zusammensetzung gewonnen werden, so ist es zweckmäßig, mit „gepufferter Gasphase“ zu transportieren, wie für den Transport der Nioboxyde mit einer Br₂-NbBr₄-NbBr₅-Gasphase erläutert wird.

Fehlordnungskonzentrationen in ternären Oxydhälbleitern als Funktion der unabhängigen thermodynamischen Variablen

H. Schmalzried, Göttingen

Die Theorie der Fehlordnung binärer Kristalle wird auf ternäre Kristalle erweitert. Besondere Aufmerksamkeit erfordert die zweckmäßige Wahl der beiden unabhängigen Variablen, die außer Druck und Temperatur den thermodynamischen Zustand des ternären Kristalls bestimmen. Als Anwendungen der Theorie werden diskutiert: 1. Die Konzentration von Fehlordnungszentren in Abhängigkeit von der Aktivität des Einzeloxys AO in Spinellphasen AB₂O₄ mit vorwiegender Kationenfehlordnung. 2. Die Selbstdiffusion von Kobalt in Kobaltferrit als Funktion der Aktivität von CoO und des Sauerstoffpartialdrucks. 3. Die Zusammensetzung von Kobaltferrit im Gleichgewicht mit Kobaltwüstit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks. 4. Die Zusammensetzung des Ni-Al-Spinells im Gleichgewicht mit Al₂O₃ als Funktion der Temperatur und 5. Die optische Absorption eines Ni-Al-Spinelleinkristalls als Funktion der Abschrecktemperatur.

Einkristalle, Dotierung und elektrische Eigenschaften des Mangantellurids

A. M. J. H. Seuter, Eindhoven (Niederlande)

Der Einbau von Fremdelementen bei der Abscheidung von Silicium und Germanium aus der Gasphase

E. Sirtl, München

Die moderne Halbleitertechnik fordert die Beherrschung von Gasreaktionen in einer Perfektion, die es ermöglicht, einkristallines Grundmaterial mit definierter, homogener Störstellendichte zu gewinnen. Für den Einbau von Fremdelementen (Störstellen) sind bei solchen Prozessen die entsprechenden Gasgleichgewichte von fundamentaler Bedeutung. Die Wechselwirkung solcher Gleichgewichte mit der Hauptreaktion wird – am Beispiel von Chloriden – aus thermodynamischen Daten errechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Es läßt sich zeigen, daß für jede Reaktionstemperatur eine Grenzkonzentration des Fremdstoffs in der Gasphase existiert, unterhalb derer eine Abscheidung des Elements zusammen mit der Hauptschmelze nicht mehr möglich ist. Bei hohen Dotierungskonzentrationen wird das Einbauverhalten des Fremdelements von seiner maximalen Löslichkeit im Halbleiterstoff bestimmt.

Der Transport von Silicium bei Gasreaktionen und kleinem Abstand von Quelle und Keim

W. Spielmann und V. Doo, Böblingen

Reindarstellung und Dotierung von halbleitenden Stoffen

I. Allgemeine Betrachtungen zur Halbleiterchemie

H. J. Vink, Eindhoven (Niederlande)

GDCh-Fachgruppen „Anstrichstoffe und Pigmente“ und „Kunststoffe und Kautschuk“

Chromatographische Analyse von Kunststoff-Pyrolyse-Produkten

D. Braun, Darmstadt

Pyrolytische Zersetzungen makromolekularer Stoffe werden seit einigen Jahren zunehmend in der Kunststoff-Analyse angewendet. Dabei werden die Pyrolyseprodukte meist gaschromatographisch getrennt. Während man bisher die Identifizierung lediglich mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen vornahm, lassen sich jetzt die meisten Peaks bestimmten Substanzen zuordnen. Nachteile der gaschromatographischen Arbeitstechnik sind der relativ große Aufwand und die hohen Kosten der Apparaturen.

Für viele qualitativ-analytische Untersuchungen hat sich die Dünnschichtchromatographie der Pyrolyseprodukte als leistungsfähige, rasche und billige Methode erwiesen. Die Pyrolysate werden dazu in geeigneter Form auf Kieselgelplatten getrennt, olefinisch ungesättigte Monomere z. B. als Quecksilberacetat-Addukte.

Über Block- und Pfropfreaktionen an Polymeren mit funktionellen siliciumorganischen Gruppen

G. Greber, E. Reese und A. Balciunas, Freiburg/Brsg.

Durch Kettenabbruch von anionisch gestarteten Vinylpolymerisationen mit funktionellen Chlorsilanen sowie durch Kettenstart mit funktionellen metallorganischen Verbindungen wurden Makromoleküle mit einer bzw. zwei funktionellen Endgruppen synthetisiert. Außerdem wurden Makromoleküle mit seitenkettenständigen H-Si-, CH₂=CH-Si- und CH₂=CH-CH₂-Si-Gruppen durch radikalische Homo- und Copolymerisation entsprechend substituierter siliciumorganischer Styrol-Derivate hergestellt. Diese mono-, di- und polyfunktionellen Makromoleküle gingen miteinander Block- und Pfropfreaktionen ein.

Entwicklungstendenzen auf dem Lack- und Anstrichgebiet

K. Hamann, Stuttgart

Untersuchungen an Oligomeren und Pleionomeren verschiedener Nylon-Typen

G. Heidemann, Aachen

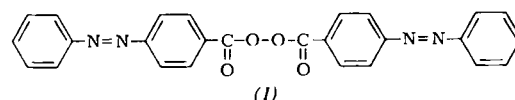
Pleionomere sind molekulareinheitliche polymerhomologe Substanzen mittleren Molekulargewichts, die u. a. dadurch charakterisiert sind, daß sie im Röntgen-Kleinwinkel-Diagramm moleküllängenunabhängige Langperioden zeigen. Das Schmelzverhalten der Pleionomeren ist im Gegensatz zu

dem der Oligomeren nicht von der Kettenlänge abhängig. Die Pleionomeren einer homologen Reihe mit der Grundeinheit $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$ haben bereits den gleichen Unordnungsgrad der Methylenketten wie das entsprechende statistische Hochpolymere (Nylon 6/11). Damit wurde gezeigt, daß auch bei Co-polykondensaten mit regelmäßiger Sequenz keine Änderung der physikalischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Die Ermittlung der Übertragungskonstante von Polystyrol

H. Kämmerer, Mainz und F. Rocaboy, Lyon (Frankreich)

Wenn man Styrol mit dem Peroxyd (1) polymerisiert, so enthält das Polystyrol kolorimetrisch bestimmbare Endgruppen [74]. Eine quantitative Bestimmung der Endgruppen



gelang durch Eichen mit niedermolekularen Modellverbindungen [75]. Das Peroxyd (1) diente auch zur Untersuchung auf zweifache Weise verzweigter Polystyrole: 1. auf ein verhältnismäßig niedermolekulares Polystyrol mit zwei farbigen Endgruppen wurden lange, ungefärbte Styrolzweige aufpolymerisiert und 2. auf ein verhältnismäßig hochmolekulares, ungefärbtes Polystyrol kurze Zweige mit farbigen Endgruppen. Die Ergebnisse wurden nach einer Gleichung von Flory quantitativ ausgewertet. Vorläufige Werte für die relative Übertragungskonstante von Polystyrol wurden mit bekannten Ergebnissen verglichen.

Verdickungsmittel in Dispersionsform für wäßrige Anstrichsysteme

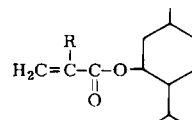
P. Roßberg, Darmstadt

Als Verdickungsmittel für Anstrichstoffe auf Basis wäßriger Kunststoffdispersionen haben sich in neuerer Zeit carboxylgruppen-haltige Acrylcopolymerisate in Dispersionsform bewährt. Ihre Verdickungswirkung in Wasser und Dispersionsfarben hängt u. a. vom Vernetzungsgrad der Verdickerdispersion, von deren Konzentration, von der Temperatur und vom Elektrolytgehalt ab. Die gefundenen Viskositätsabhängigkeiten sind nicht ohne weiteres von einem System auf andere übertragbar.

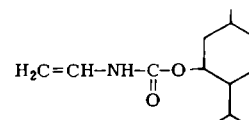
Über die strahlenchemische Polymerisation einiger optisch aktiver Monomeren

R. C. Schulz, Mainz

Durch Umsetzung von L-Menthol mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Vinylisocyanat wurden die optisch aktiven Monomeren (1)–(3) erhalten.



(2): R = CH₃



(1) und (2) können in Substanz oder in Lösung mit Azoisobuttersäuredinitril, Grignard-Verbindungen oder Co-γ-Strahl-

[74] H. Kämmerer, F. Rocaboy u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 51, 220 (1962).

[75] H. Kämmerer, F. Rocaboy, Kl.-G. Steinfurt u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 53, 80 (1962).

len polymerisiert werden; (3) ist in der Schmelze oder in Lösung ebenfalls radikalisch polymerisierbar. Durch γ -Strahlen konnte (3) zwar in Lösung, nicht aber im kristallinen Zustand polymerisiert werden.

Alle Polymeren von (1)–(3) sind optisch aktiv. Der Drehsinn ist der gleiche wie bei den Monomeren, der Drehwert ist aber niedriger. Durch die Strahlenpolymerisation in Substanz können glasklare, optisch aktive Formkörper erhalten werden.

Grundlagen und praktische Anwendungen der Farbmatrik

W. Schultze, Ludwigshafen

Der Vortrag wird in „Farbe und Lack“ erscheinen.

Die Bedeutung der Teilchengröße und ihrer Verteilung für einige Eigenschaften synthetischer Latices

H. Weßlau, Ludwigshafen

Es gibt Polymerlatices, deren Teilchengröße willkürlich variiert werden kann, z. B. eine Mischpolymerisat-Dispersion aus Äthylacrylat und Acrylsäure. Durch Neutralisieren der Carboxylgruppen steigt die Hydrophilie des Mischpolymerisates, was eine definierte Quellung durch Wasseraufnahme zur Folge hat. Während Streulichtmessungen Informationen über den Trägheitsradius von Latexteilchen liefern, führt die Messung der Bragg-Reflexe an monodispersen Latices mit sichtbarem Licht [76] zu Informationen über die Reichweite elektrostatischer Abstoßungspotentiale. Die Neigung monodisperser Latices zur Bildung kristallgitterartiger Anordnungen, die bei dieser Meßmethode ausgenutzt wird, führt bei der Filmbildung zu Störungen. Mikroaufnahmen zeigen, daß die störenden Filmrauhigkeiten auf Latexkristalle zurückzuführen sind, deren individuelle Existenz auch im fertigen Film erhalten bleibt.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

Eigenschaften und Bedeutung der Phospholipase B des Gerstenmalzes

L. Acker, Münster

Die Phospholipase B des Gerstenmalzes spaltet aus Lecithin beide Fettsäuren ab. Sie greift auch Lysolecithin an, nicht jedoch Inositolphosphatid. Im Verlaufe der enzymatischen Hydrolyse von Lecithin ließ sich Lysolecithin nicht nachweisen. SH-Blocker, Fluorid und Ca^{2+} hemmen die Spaltung, Toluol und Chloroform stimulieren sie.

Am Ende der zweitägigen Weiche beginnt die Phospholipase B in der Gerste bereits aktiv zu werden [77]. Die Aktivität steigt bis zum fünften Mälztag an und bleibt dann konstant. Das Darren hat keinen merklichen Einfluß auf die Aktivität. Das Enzym bewirkt zusammen mit der in Malz in geringerer Aktivität vorliegenden Phospholipase D und einer gleichzeitig auf das Spaltprodukt Glycerophosphorsäure-cholinester einwirkenden Phosphodiesterase den Abbau der Cholinphosphatide der Gerste oder des Malzes zu freiem Cholin und ist damit für den verhältnismäßig hohen Gehalt des Bieres an Cholin verantwortlich. Er liegt je nach Bierart zwischen 150 bis 250 mg/l.

[76] W. Luck, M. Klier u. H. Weßlau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 75, 84 (1963).

[77] Untersuchungen gemeinsam mit der Mälzerei der Dortmunder Aktien-Brauerei.

Zur Analytik und Toxikologie von Methaqualone (Revonal®)

K.-H. Beyer, Berlin

Zur Ermittlung von Methaqualone (2-Methyl-3-o-tolyl-4(3H)-chinazolin (1) [78] wurden folgende Verfahren ausgearbeitet: 1. Spektrophotometrie im UV: a) Lösungsmittel Chloroform: Maxima bei 240, 267, 306–307, 318 bis 319 nm; b) Lösungsmittel 0,1 N HCl: Maxima bei 235 und 270 nm; c) Lösungsmittel 0,5 N NaOH (schwer löslich): Maxima bei 227, 264 und 305 nm; d) Verhalten nach Bradford und Brackett: (1) fällt in Phase A an und zeigt Maxima bei 224, 264, 305 und 317 nm. (1) kann im Blut und Urin durch Extraktion mit Chloroform bei pH = 6 und anschließende spektrophotometrische Messung der Chloroform-Phase ermittelt werden, oder (1) wird mit HCl hydrolysiert und bei pH = 9 mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wird dann mit 2 N HCl extrahiert und dieser Auszug spektrophotometriert (nach Kühn und Keil). – 2. Dünnschichtchromatographie: Sorptionsmittel Kieselgel; Fließmittel Chloroform-Aceton (9:1); Entwickler-Reagens: Silbernitrat-Kaliumdichromat (nach Goebel). – 3. Papierchromatographie: Fließmittel Butanol-Ameisensäure-Wasser (12:1:7). Entwickler: Dragendorffs Reagens: $R_F = 0,92$.

Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf Lebensmitteln und ihre gesundheitliche Bedeutung

R. Klimmer, Bonn

Einleitend wurde auf die besonderen Aufgaben der Lebensmittelchemie und der Toxikologie bei der Durchführung der lebensmittelrechtlichen Verordnungen im Rahmen des deutschen Lebensmittelgesetzes, das dem Schutze der Konsumenten dient, hingewiesen. Die Rückstände der zahlreichen und notwendigen Pflanzenschutzmittel auf Lebensmitteln sind unvermeidbare „fremde Stoffe“ im Sinne dieses Gesetzes, die analytisch kontrolliert werden müssen. Da die Wirkstoffe dieser Mittel echte Gifte darstellen, erhebt sich die Frage nach der eventuellen Wirkung kleinster, mit der Nahrung zugeführter Mengen bzw. nach den als duldbar angesehenen Höchstwerten („Toleranzwerten“) in mg pro kg Lebensmittel (ppm). Zahlreiche Lebensmittelkontrollen haben ergeben, daß bei korrekter Anwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel deren Rückstände unterhalb der heute in den USA gültigen Toleranzwerte liegen.

Mit Ausnahme der Arsen-Schädigung bei Winzern sind bis heute noch keine Schädigungen der Konsumenten objektiv nachgewiesen worden. Jedoch erscheinen weitere Untersuchungen notwendig, um eventuelle subklinische Wirkungen aufzudecken. Die Fragen der Speicherung und der carcinogenen Wirkung wurden besprochen. Die Tendenz der kommenden deutschen Toleranzwertliste für Schädlingsbekämpfungsmittel geht dahin, die Rückstandswerte so niedrig wie bei einem wirksamen Pflanzenschutz möglich festzusetzen und Rückstände von gefährlichen Stoffen nicht zu dulden.

Über die Eignung von Daphnia magna zur Ermittlung von Rückständen auf frischem Obst und Gemüse

K. Knopf, Friedrichsdorf/Ts.

Angleichung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen für Kakao und Kakaoerzeugnisse in den EWG-Staaten

H. Lange, Hattersheim/Main

[78] Zur toxikologischen Bedeutung von Methaqualone vgl. K.-H. Beyer, Dtsch. Apotheker-Ztg. 103, 967 (1963).

Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen in Kaffee

Gerhard Maier, Frankfurt/Main

Mercaptane und H_2S im Bohnenkaffee können kolorimetrisch mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin besser als gaschromatographisch bestimmt werden. Die Methode von *Segall* und *Proctor* mußte wesentlich verändert werden, um bei gemahlenem Bohnenkaffee reproduzierbare Werte zu ergeben. Der Destillationsansatz wird am besten bei $\text{pH} = 5$ gepuffert; Zusatz von Cadmiumacetat muß unterbleiben. Findet die Farbreaktion in Gegenwart von Quecksilberacetat als Absorptionsmittel statt, so wird außer H_2S auch Furfurylmercaptan nicht erfaßt. Werden in Gegenwart von Zinkacetat Mercaptane und H_2S nebeneinander bestimmt, so treten Störungen auf. Mit Mercaptanen entsteht eine rote Färbung, die der molaren Konzentration proportional ist, und sich vom Methylenblau (entstanden aus H_2S) durch Glaswolle abtrennen läßt. Es handelt sich vermutlich um Methylenrot.

Aufnahme natürlicher und künstlicher Radionuklide durch den Menschen mit Nahrung und Trinkwasser

H. Muth, Homburg/Saar

Natürlich radioaktive Nuklide der Uran-Radium- und der Thoriumreihe werden unter normalen Umweltbedingungen vom Menschen mit Nahrung und Trinkwasser aufgenommen. In USA, Großbritannien und auch in Deutschland wurden während der letzten Jahre die im Durchschnitt täglich vom Menschen inkorporierten sehr kleinen Mengen dieser Nuklide ermittelt. Auch ihre Konzentration und Verteilung im menschlichen Körper wurden gemessen, so daß es möglich ist, die dadurch bedingte natürliche Strahleneinwirkung auf den Menschen „von innen“ abzuschätzen. Diese natürliche Strahlendosis beträgt im Knochen etwa 100 mrem im Jahr, im übrigen Teil des Körpers, einschließlich der Gonaden, etwa 22 mrem/Jahr. Durch nukleare Testexplosionen werden andererseits große Mengen radioaktiver Spaltprodukte erzeugt, die ebenfalls mit Nahrung und Trinkwasser Eingang in den Körper des Menschen finden. Einige Methoden zur Bestimmung der Konzentrationen dieser künstlich radioaktiven Nuklide wurden beschrieben und die Ergebnisse solcher Messungen besprochen. Die durch die Inkorporation künstlicher Radionuklide, z. B. ^{137}Cs , ^{90}Sr und ^{131}I , bedingte zusätzliche Strahlenbelastung liegt z. Zt. noch unter der Dosis der als normalen Umweltfaktor zu wertenden natürlichen Strahleneinwirkung. Eine Gefährdung ist unter den jetzt vorliegenden Verhältnissen nicht zu erwarten, allerdings vorausgesetzt, daß eine weitere Erzeugung von radioaktiven Spaltprodukten durch Versuchsexplosionen unterbleibt.

Die fremden Stoffe nach dem neuen Lebensmittelrecht in der Sicht des Analytikers: die Überwachung der Kunststoffe im Lebensmittelverkehr

K. Pfeilsticker, Frankfurt/Main

Zur Beseitigung von Störungen bei der gaschromatographischen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Dioctylphthalat in Lebensmitteln (nach *Wandel* und Mitarbeitern) [79] wurde eine dünnschichtchromatographische Vorreinigung ausgearbeitet. Der Lebensmittel-Extrakt (Äther oder CH_2Cl_2) wird auf eine Kieselgel G-Schicht (2 mm) über die ganze Platte in Form einer Startlinie aufgetragen und vom Lösungsmittel durch kurzzeitiges Erwärmen im Trockenschrank (105°C) befreit. Das Fließmittel zur Trennung ist Äthanol:Wasser = 9:1 (Volumina). Fett und Fettbegleitstoffe bleiben am Start zurück. Die Substanzen werden durch Besprühen mit Berberinsulfat-Lösung (Fluoreszenz) sichtbar gemacht. Die über dem Startfleck liegende Schicht wird quantitativ abgeschabt, mit Chloroform (3 mal) extrahiert und der Extrakt nach Filtration eingedampft auf 0,5 ml oder weniger.

[79] Der „Analysekommission“ beim Bundesgesundheitsamt zur Diskussion vorgelegt.

Von diesem Konzentrat werden direkt 5–25 μl der gaschromatographischen Bestimmung zugeführt. Ein Verhältnis Fett:Weichmacher = 10000:1 bis 100000:1 wird noch bewältigt.

Chemische und gaschromatographische Untersuchung des Apfelaromas

H. Schiller, Nieder-Olm/Mainz

Durch chemische Untersuchungen nach den üblichen Methoden wurden die Schwankungen in der Zusammensetzung des Apfelaromas festgestellt. Es zeigte sich, daß bei den flüchtigen organischen Substanzen des Apfelsaftes die Alkohole mit über 90 % die größte Fraktion stellen. Gaschromatographisch wurde als wichtigste Komponente des Apfelaromas das Hex-2-en-1-al gefunden. Diese Substanz gibt den typischen Geruch des Apfelaromas; alle anderen Stoffe wirken nur modifizierend. Weitere wichtige Komponenten sind neben den höheren aliphatischen Alkoholen das Methyläthylketon und das Hex-2-en-1-ol.

Der enzymatische Abbau von Pektin in Fruchtsäften durch Filtrationsenzyme

H. Sommer, Ingelheim/Rhein

Über die Emulgierwirksamkeit von pasteurisiertem, konserviertem und frischem Flüssig-Gelbei

W. Wachs, Berlin

Rheologische Messungen zeigten die Unterschiede zwischen den angeführten Flüssig-Gelbeiprüben. Besonders beim Pasteurisierungsprozeß findet leicht eine starke Denaturierung statt, die eine bedeutende Erhöhung der Viskosität und eine merkliche Verschlechterung der Emulgierwirksamkeit der Prüben zur Folge hat. Durch Vorbehandlung des Flüssig-Gelbeies mit proteolytischen Enzymen, insbesondere Ficin, kann die Hitzeresistenz bedeutend gesteigert werden. So können gut pasteurisierte Produkte mit unveränderten Emulgiereigenschaften erhalten werden.

Bestimmung von Natrium in Lebensmitteln durch Fällung als Kalium-Natrium-Dekavanadat und komplexometrische Titration des Vanadins

H. Wollenberg, Berlin

Nach Untersuchungen von *G. Schwarzenbach* und *G. Geier* liegen Vanadate in Lösungen bei $\text{pH} = 3\text{--}5,5$ als dekamere Isopolysäuren vor. Aus derartigen Lösungen fallen bei Zugabe von Natrium-Ionen in Gegenwart von ausreichend Kalium schwerlösliche Kalium-Natrium-Dekavanadate, $\text{K}_5\text{Na}(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_4\text{HNa}(\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, in Form goldfarbener Blättchen aus. Nach Abtrennen des gut filtrierbaren Niederschlages und Lösen in Wasser läßt sich der Natriumgehalt der Probe bei $\text{pH} = 5\text{--}6$ durch indirekte komplexometrische Titration des Vanadins ermitteln. Wegen des günstigen stöchiometrischen Verhältnisses von $\text{Na}:\text{V} = 1:10$ werden dabei besonders exakte Ergebnisse erhalten. Durch die in Lebensmittel-Aschen enthaltenen Ionen wird die Bestimmung nicht gestört.

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

Die „Chemie-Ingenieur-Technik“ wird über die Tagung der Fachgruppe ausführlich berichten.

Herstellungs- und Verwendungsverfahren als Patentgegenstand

W. Beil, Frankfurt/Main-Höchst

Die Patentfähigkeit von Heilmittel-Mischverfahren [80]

H. Neumann, Bad Soden/Taunus

Sachansprüche mit Aufgabencharakter [81]

F. Spieß, Frankfurt/Main

GDCh-Fachgruppe „Freiberufliche Chemiker“

Über die Glaselektrode in der Wasserchemie

H. Ammer, Güglingen, Krs. Heilbronn

Seitdem die Glaselektrode weitgehend bruchsticher geworden ist, hat sie in der pH-Meßtechnik den anderen Elektroden den Rang abgelaufen. Durch ringsymmetrische Anordnung des Bezugselektroden-Diaphragmas ließ sich die geringe Einstell-Geschwindigkeit des Potentials wesentlich erhöhen und dadurch die Verlässlichkeit der pH-Messungen steigern. Da jedoch die direkte Bestimmung des freien CO_2 in Wasserproben häufig erwünschter ist als die Feststellung des pH-Wertes, hat Votr. eine Diffusionsmethode geprüft, die zumindest genauere Werte ergibt, als sie sich z. B. aus dem pH-Wert berechnen lassen.

Ein neues Anwendungsgebiet sind Messungen von Na^+ -Konzentrationen mit Na-empfindlichen Glasmembranen. Nach einer vom Votr. ausgearbeiteten Differenzmethode läßt sich z. B. die Härte des Wassers durch Bestimmung der Na-Zunahme unter Zuhilfenahme eines kleinen Neutral-austauschfilters potentiometrisch ermitteln, und man kann nicht nur den Enthärtungsablauf in Basenaustauschfiltern verfolgen, sondern den gesamten Austausch-Cyclus ununterbrochen überwachen und automatisch steuern. Ferner ist die Methode u. a. wertvoll zur kontinuierlichen Überprüfung der üblichen Chemikalien-Zusätze zum Trinkwasser und Betriebswasser.

Marktanalyse:

Isotopenanwendung in der österreichischen chemischen Industrie

K. Czeija, Wien (Österreich)

Zur Ermittlung der Isotopenanwendungsmöglichkeiten in der chemischen Industrie wurde ein Fragebogen mit 19 Fragen ausgearbeitet und an etwa 700 chemische Industriebetriebe versendet. Die Fragebogen wurden in den modernsten Laboratorien Österreichs im Rahmen der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie ausgewertet. Physikalische Dichte- und Flächengewichtsbestimmungen sind vielfach mit Industriegegeräten lösbar und stellen das breiteste Anwendungsgebiet dar. – „Tracer-Methoden“ für die Produktionskontrolle und für neue Analysemethoden werden ausgearbeitet. – Bisherige Ergebnisse: Durchführung optimaler Mischungen (Polyesterverarbeitung, Zementrohmehl); Verbesserung von Kunststoffüberzügen (Lackdrahtherstellung); Reifung von alkoholischen Parfümansätzen etc.

GDCh-Fachgruppe „Geschichte der Chemie“

Die Chemie in Heidelberg zur Zeit von

L. Gmelin, R. Bunsen, V. Meyer und Th. Curtius

K. Freudenberg, Heidelberg

Der Zeitraum, in dem die genannten Vertreter der Chemie in Heidelberg tätig waren, umfaßt die Jahre von 1813 bis 1826. Da sie alle ausgeprägte Persönlichkeiten waren und ihren eigenen Kurs steuerten, bedeutet jeder dieser Namen ein eigenes Pro-

[80] Vgl. H. Neumann, Chemie-Ing.-Techn. 35, 471 (1963); 34, 719 (1962).

[81] Vgl. F. Spieß, Chemie-Ing.-Techn. 35, 251 (1963).

gramm im Unterricht, in der Arbeitsrichtung und in der Institutsführung. Der stärkste Einschnitt war der Übergang von Bunsen zu Victor Meyer, mit dem, von Bunsen gewünscht, die organische Chemie in den Vordergrund rückte. Neben diesen Männern wirkten in dem beschriebenen Jahrhundert Forscher wie Kekulé, Erlenmeyer, Horstmann, Kopp, Bredig und viele andere, die zur Ergänzung der vom Lehrstuhlinhaber eingehaltenen Richtung für die nötige Vielfalt der Arbeitsgebiete sorgten.

Nicht nur wegen der langen Dauer seiner Amtsperiode rückt bei einer solchen Betrachtung die Gestalt Robert Bunsens in Wort und Bild in den Vordergrund.

The Discovery of Argon and the Kinetic Theory of Gases

E. N. Hiebert, Madison, Wisc. (USA)

Zur Geschichte der Chemie grenzflächenaktiver Stoffe

A. Metzger, Kempen/Ndrh.

Die Entdeckung der grenzflächenaktiven Stoffe (Tenside) fällt in die ersten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts. Chevreul, Runge und Frey beschäftigten sich als erste eingehend mit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olivenöl und eröffneten damit den Weg zu den Türkischrotölen. Dumas berichtete 1836 erstmals über ein Fettalkoholsulfat, das Kaliumsalz des Cetylalkoholschwefelsäureesters. Erst nach Erfindung der Esteröle durch H. Bertsch im Jahr 1927 setzte eine umfassendere Forschungstätigkeit ein, die über die Fettalkoholsulfate letzten Endes zu den heute gebräuchlichen, vollsynthetischen Tensiden geführt hat. Krafft und Traube waren es, die eine Brücke von der Chemie zur physikalischen Chemie geschlagen haben: Krafft auf Grund seiner Beobachtungen der „molekulardispersen Zustände“ von Seifenlösungen, Traube auf Grund der Erkenntnis, daß die Oberflächen-spannung eines gelösten Stoffes direkt von seiner Struktur abhängt.

Eugen de Haen, ein Chemieunternehmer vor 100 Jahren

M. H. Ramstetter, Hannover

Der erst fünfundzwanzigjährige Dr. Eugen de Haen, Schüler von Fresenius und Bunsen, gründete 1861 in Linden bei Hannover eine chemische Fabrik, die er über fünfzig Jahre erfolgreich führte. Wissenschaftliches Streben mit zielsicherem Unternehmertegeist vereinigend, schuf er Fabrikationsstätten für reine Chemikalien wie für technische Erzeugnisse. Er war der erste Hersteller technischer Flußsäure in Deutschland, gab als erster die Anregung zur Herstellung von Flammruß aus Naphthalin und belieferte die ständig wachsende Industrie des In- und Auslandes mit zahlreichen Chemikalien (bis zu 50 % Export). Einblick in seine Korrespondenz vor mehr als hundert Jahren zeigt Vielseitigkeit und unternehmerisches Erfolgsstreben unter zunächst schwierigen Bedingungen.

Zur Vorgeschichte der Königlich Preußischen Porzellan-Manufaktur

W. Ruske, Berlin

Nach der Gründung der Sächsischen Porzellan-Manufaktur (J. F. Böttger, 1710) gelangte die Kenntnis der Rezeptur auch an andere Fürstenhöfe. In der Mark Brandenburg wurde von dem Meißener Arkanisten S. Kempe in Plaue bei Brandenburg/Havel eine Manufaktur für braunes Böttger-Porzellan betrieben (1713–1730). Andere Erzeugnisse wie die

von C. Ch. Schackert bestanden nicht aus echter Porzellan-, sondern aus Glasmasse. 1750 gründete W. C. Wegely in Berlin eine Porzellanmanufaktur; wirtschaftliche Schwierigkeiten zwangen ihn aber bereits 1757 zur Aufgabe derselben. Das gleiche traf für die Manufaktur von J. E. Gotskowsky (1761 bis 1763) zu, die am 19. September 1763 für 225000 Taler in königliche Regie übernommen wurde. Die jetzt Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin besteht damit heute 200 Jahre.

Erinnerungen an Fritz Hofmann

G. Schiemann, Hannover

Nach Beendigung des ersten Weltkrieges erhielt Fritz Hofmann den Auftrag, ein zweites Kohleforschungs-Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau zu errichten. In einer alten Villa wurde durch sachgemäßen Umbau eine vorbildliche Forschungsstätte geschaffen. Mit besonderem Geschick gelang es Hofmann, dort wichtige Arbeiten durchzuführen und das Institut zu einer Pflanzstätte junger Wissenschaftler zu machen, die nach ihrer Promotion an der Universität oder

TH Breslau die Besonderheiten der chemischen Forschung mit industrieller Ausrichtung kennenlernten. Er war den jungen Chemikern ein liebenswürdiger, stets humorvoller Gönner und hat manchen in seiner eigenen Arbeitsrichtung durch wohlmeinenden sachgemäßen Rat gefördert.

100 Jahre Periodensystem der Elemente

J. W. van Spronsen, Den Haag (Holland)

Die Geschichte des Periodensystems kann in drei Teile gegliedert werden. Die Vorgeschichte beginnt mit Arbeiten auf stöchiometrischem Gebiete und der Aufstellung der Triaden durch Döbereiner im Jahre 1817. Hier muß Goethe als Initiator erwähnt werden. Die Hauptgeschichte beginnt mit Béguier de Chancourtois, der 1862 sein „Vis tellurique“, eigentlich eine graphische Darstellung, präsentierte. Das war erst möglich, nachdem Cannizzaro die Atomgewichte eindeutig definiert hatte. Das System, unabhängig von Newlands, Odling, Hinrichs, L. Meyer und Mendelejeff entdeckt, wurde erst 1913 von Bohr theoretisch begründet. [VB 750]

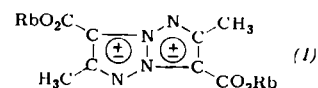
RUNDSCHAU

Mit der Elektronenkonfiguration von vier- und dreiwertigem Uran befaßte sich B. Jezowska-Trzebiatowska. Es ließ sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen, ob die Elemente mit Ordnungszahlen über 89 die hinzukommenden Elektronen als d- oder als f-Elektronen einbauen. Die Spektren von Uran(III)- und Uran(IV)-Verbindungen lassen sich ligandenfeldtheoretisch deuten, wenn man die Elektronenkonfiguration $5f^2$ für U(IV) und $5f^2 6d^1$ für U(III) zugrundelegt. Im Falle des U(IV) wurde dieser Befund auch durch die magnetischen Eigenschaften gestützt. / J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 60, 843 (1963) / -Hz. [Rd 776]

Eine Methode zur Abtrennung und Bestimmung von Zirkonium-97 beschreiben W. J. Maeck, S. F. Marsh und J. E. Rein. Zirkonium-97 eignet sich neben einigen anderen Spaltprodukten zur Feststellung des Ausmaßes kritischer Unfälle. Zur Bestimmung der ^{97}Zr -Aktivität extrahiert man Zirkonium nach Zusatz von inaktivem Zr-Träger aus perchlorsaurer Lösung mit Thenoyltrifluoracetone/Xylol. Mitextrahiertes aktives Niob wird anschließend durch Schütteln mit einer inaktiven, perchlorsauren Niob-Lösung rückextrahiert. Man wartet das Anwachsen der Niob-Tochteraktivität in der organischen Phase ab und „melkt“ diese nach einer bestimmten Zeit ab, indem man die organische Phase erneut mit perchlorsaurer inaktiver Niob-Lösung schüttelt. Die abgetrennte ^{97}Nb -Aktivität wird gemessen und daraus der ^{97}Zr -Gehalt berechnet. / Analytic. Chem. 35, 292 (1963) / -Ko. [Rd 702]

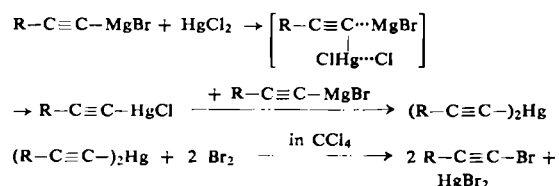
Gaschromatographische Metallanalysen mit flüchtigen, stabilen Acetylacetonat-Komplexen gelangen R. E. Sievers u.a. Während zur Säulentrennung (flüssige Phase: Silicone) von Acetylacetonat-Chelaten 150–200 °C erforderlich sind, können die tri- und hexafluorierten Acetylacetonate bei 80 bis 130 °C getrennt werden. Mit den üblichen thermischen Detektoren konnten Submikrogramm-Mengen Be ($6 \cdot 10^{-9}$ g), Cu, Al, Ga, In, Sc, Cr, Tl und Rh nachgewiesen werden. Fe, Mn, Zn, Zr und Hf lassen sich ebenso eindeutig erfassen; allerdings sind ihre Komplexe teilweise zersetzlich. Mit Ionisations- und Elektronenabsorptions-Detektoren kann man Nanogramm-Mengen der Metalle finden. Auch cis-trans isomere Trifluoracetylacetonate sowie optisch aktive Hexafluoracetylacetonate (feste Phase: Rechtsquarz) konnten getrennt werden. / Chem. Engng. News 41, No. 26, 41 (1963) / -Jg. [Rd 700]

Der röntgenstrukturanalytische Nachweis eines aromatischen, nicht-benzoiden Ringsystems gelang M. Brufani, W. Fedeli, G. Giacomello und A. Vacigato. Die Struktur von Derivaten des 1.3a.4.6a-Tetraaza-pentalens wurde durch Patterson-Synthese mit sukzessiver Verfeinerung durch zweidimensionale Fourier- und Fourier-Differenz-Synthese ermittelt.



Derivate von (1) sind ebenfalls annähernd planar gebaut; die Stabilität dieser Verbindungen mit einem Zehn- π -Elektronensystem bestätigt die „ $(4n + 2)$ -Regel“. / Chem. Ber. 96, 1840 (1963) / -Kr. [Rd 777]

Eine neue, vereinfachte Synthese von 1-Brom-acetylenen beschreiben G. Eglinton und W. McCrae. Die in THF hergestellten Grignard-Verbindungen reagieren mit Quecksilberchlorid zu den Quecksilber-acetylenen in 80-proz. Ausb. Alkalistabile Acetylide können aus Acetylen-Verbindungen und Quecksilberacetat in n-Butylamin bequem hergestellt werden. Bei der folgenden Umsetzung mit der äquivalenten Menge Brom werden die Doppelbindungen und andere reaktive



Stellen nicht angegriffen (Gesamtausb. 60–70 %). Als Zwischenprodukt wird ein π -Komplex vermutet. / J. chem. Soc. (London) 1963, 2295 / -Re. [Rd 682]

Die Photo-Cyanierung gesättigter Äther wie Diäthyl- und Glykoldimethyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran ergibt nach Eugen Müller und H. Huber Ausbeuten über 90 %. Wasserfreie Äther-Chlorcyan-Lösungen (1:1) werden bei 10 bis 20 °C mit einer Hg-Hochdrucklampe UV-bestrahlt. Suspendiertes NaHCO_3 , in äquivalenten Men-