

tigt, daß $[\eta]$ und φ_{sp}^0 mit wachsender Temperatur abnehmen, während bei Vorliegen eines ganz oder teilweise durchspülten Knäuels $[\eta]$ mit der Temperatur zunehmen sollte. So beträgt $[\eta]$ bei Polyisobutylen (Molekulargewicht 180000) in Benzol bei 24 °C 35,2 cm³/g, bei 60 °C 76,5 cm³/g; für den Polyvinylalkohol gleichen Mol.-Gew. in Wasser wurde dagegen $[\eta]$ bei 20 °C zu 119,4 cm³/g, bei 50 °C zu 99,0 cm³/g gefunden.

[VB 806]

Über pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen [1]

Gg. R. Schultze, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Kommen schwefelhaltige Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten längere Zeit mit Eisen in Berührung, so können sich pyrophore Verbindungen bilden, die im Bereich der Zündgrenzen ein Gas-Luft-Gemisch zur Entzündung bringen können. Vortr. führt die Pyrophorität auf Kristallgitterstörungen infolge eingefrorener Wärmeschwingungen sowie Sauerstoffadsorption an spezifisch großen Oberflächen zurück. An ein Haufwerk ist die Selbstentzündung pyrophorer Stoffe nicht gebunden. -- Neue pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen

[1] Ausführlichere Fassung vgl. „Arbeitsschutz“, im Druck. Eine vollständige Veröffentlichung erscheint in Erdöl u. Kohle.

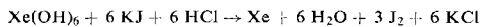
wurden unter völligem Luftausschluß erhalten; die Pyrophorität ließ sich mit einem Kalorimeter nachweisen. In praxisnahen Langzeitversuchen wurden zunächst schwefelhaltige Gase über Eisen und Eisenoxyde geleitet. Dabei konnten z. T. erheblich pyrophore Substanzgemische erhalten werden. Die systematische Untersuchung der Eisen(II)-mercaptide, aus denen bei höheren Temperaturen hochpyrophores Eisen(II)-sulfid entsteht, ließ kein einheitliches Verhalten gegenüber Sauerstoff erkennen. Einige Mercaptide, z. B. Eisen(II)-tolylmercaptid, sind rein dargestellt worden. Die meisten anderen zerfallen schon bei der Herstellung in oft stark pyrophore Gemische.

Das zur Zerstörung pyrophorer Stoffe übliche Ausdampfen der Anlagen oder das Spülen mit sauerstoffarmen Inertgasen kann pyrophore Erscheinungen nicht immer völlig unterdrücken. Da die Pyrophorität primär auf die Chemisorption des Biradikals Sauerstoff zurückgeführt werden muß, liegt es nahe, andere radikalische Gase mit den gefährlichen Verbindungen reagieren zu lassen, bevor sie mit Luft in Berührung kommen. Stickstoffmonoxyd als potentieller Komplexligand ist hierfür gut geeignet, wobei das NO möglicherweise zusätzlich bei einer beginnenden Oxydation die Bildung von Radikalketten unterdrückt. NO besetzt die aktiven Oberflächen unter Bildung von Nitrosylkomplexen. FeS, das keinen Komplex bildet, adsorbiert NO so stark, daß es bei späterem Sauerstoffzutritt an einer rapiden Zersetzung gehindert wird.

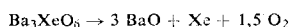
[VB 807]

RUNDSCHAU

Über Salze der Xenonsäure berichten A. D. Kirschenbaum und A. V. Grosse. Die freie Xenonsäure, Xe(OH)₆, wurde durch Hydrolyse von XeF₄ oder Xenonoxydifluoriden bei 0 °C mit Wasser in 30 bis 40 % Ausbeute erhalten. Fluorwasserstofffreie Lösungen ließen sich durch Zugabe eines geringen Überschusses an Ca(OH)₂ oder CaCO₃ und Abtrennung des gebildeten CaF₂ darstellen. Xenonsäure läßt sich durch Versetzen mit Jodid und Titration des nach



entstandenen Jods mit Thiosulfat bestimmen. Lösungen der sehr schwachen Säure lassen sich bei -20 bis -30 °C wochenlang unzersetzt aufbewahren. Bariumxenat, Ba₃XeO₆, wurde bei 0 °C aus Ba(OH)₂- und Xe(OH)₆-Lösungen im Molverhältnis 3:1 als weißer, amorpher, schwerlöslicher Niederschlag in Ausbeuten bis zu 100 % gewonnen. Die Löslichkeit in Wasser bei 20 °C beträgt 0,25 g/l. Bei Zimmertemperatur war das Bariumxenat mindestens einen Monat stabil. Bei 125 °C beginnt Ba₃XeO₆ sich langsam zu zersetzen, bei 250 °C ist die nach



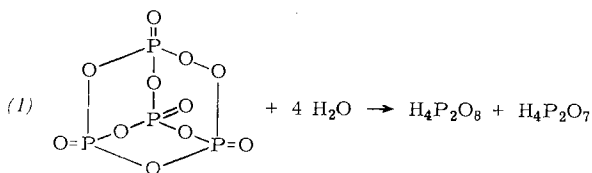
verlaufende thermische Zersetzung vollständig. Auch die Natrium- und Kaliumsalze der Xenonsäure wurden dargestellt. Lösungen dieser Salze sind bei 0 °C und pH \geq 7 offenbar stabil. / Science (Washington) 142, 580 (1963) / -Ko. [Rd 849]

Über die Reaktion zwischen Phosphorperoxyd und Wasserstoffperoxyd berichten P. W. Schenk und K. Dommmain. Handelsübliches P₂O₅ besteht zum größten Teil aus der „M“-Form, die in einem Molekülgitter kristallisiert (P₄O₁₀ mit Urotropin-Struktur). 100-proz. H₂O₂ wurde aus käuflichem 35-proz. durch Verdampfen und fraktionierte Kondensation gewonnen. In etwas größeren Mengen reagieren P₂O₅ und H₂O₂ explosionsartig unter Sauerstoffentwicklung.

Beim Vermischen beider Komponenten in flüssigem NH₃ trat selbst bei achttägigem Stehen unter Druck keine Reaktion ein, sondern erst beim Abdampfen des NH₃. Beim Ein-

stäuben kleiner Mengen P₂O₅ in gut gekühltes H₂O₂ hingen die Reaktionsprodukte von der vorhandenen Wassermenge ab. Bei mehr als 90-proz. H₂O₂ wurden nur Peroxomono-phosphat, Di- und Triphosphat gefunden; bei verdünnterem H₂O₂ entstand auch Tetrametaphosphat. Tetrametaphosphat wird in Gegenwart von Säuren von H₂O₂ abgebaut. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 139 (1963) / -Kr. [Rd 841]

Eine verbesserte Synthese für Phosphorperoxyd beschreiben P. W. Schenk und H. Vietzke. Phosphor und Sauerstoff bilden in einer Glühmentladung eine Mischung von P₂O₅ mit maximal 15 % Peroxyd, die sich als violetter Belag an einem Kühlfinger abscheidet. Das violette Peroxyd ist nur bei niedriger Temperatur beständig; es hat Radikalcharakter. Beim Erwärmen geht es in das farblose Peroxyd P₄O₁₁ über, das erst oberhalb 130 °C zerfällt. P₄O₁₁ (1) bildet mit Wasser nur Peroxodiphosphorsäure und Diphosphorsäure.



Unter den Bedingungen der Peroxydherstellung bildet sich bei Stickstoffzusatz ein violetteres Produkt der Zusammensetzung P₄O₁₁, 2 P₄O₁₀, 3 NO. Bei der thermischen Zersetzung gibt es NO₂ ab. Die Hydrolyse führt zu einer im alkalischen Milieu beständigen Stickoxyd-tetrametaphosphorsäure. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 152 (1963) / -Kr. [Rd 840]

Die Herstellung von reinen Salpetrigsäure-Lösungen gelingt nach C. S. Scanley durch Ionenaustausch, wenn man bei niedriger HNO₂-Konzentration und tiefen Temperaturen arbeitet (die Zersetzung von HNO₂ verläuft nach 4. Ordnung und ist stark temperaturabhängig). Man läßt zu diesem Zweck

eine 3-proz. Natriumnitrit-Lösung in Glykoldimethyläther/Wasser (2:1) als Lösungsmittel bei -30°C durch eine Kolonne laufen, welche die saure Form des Austauschers Dowex-50W-X4 enthält. Eine Analyse der durchgelaufenen Lösung ergab, daß sie fast reine HNO_2 enthält (Na-Gehalt < 4 ppm). Solche Lösungen lassen sich z. B. zur Herstellung von Nitriten durch direkte Neutralisation, für Nitrosierungen und Diazotierungen verwenden. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3888 (1963) / -Ko. [Rd 850]

α -Hydroxy-säureamide aus Cyanhydrinen stellten *H. E. Johnson* und *D. G. Crosby* in 50–80 % Ausbeute her. Sie setzten die Cyanhydrine bei 25°C 20 Stunden mit sek. Alkoholen wie Isopropanol und mit Chlorwasserstoff um. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Imidoesterhydrochlorid pyrolysiert; die α -Hydroxysäureamide konnten durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Die Cyanhydrine reagieren auch in Xylol mit etwas mehr als einem Äquivalent Alkohol. α -Hydroxysäureamide ersetzen in Fütterungsversuchen bei Mäusen die isomeren Aminosäuren Valin, Leucin und Phenylalanin. / *J. org. Chemistry* 28, 3255 (1963) / -W. [Rd 877]

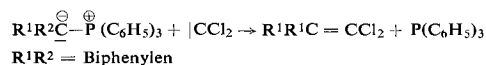
Die dünnsschichtchromatographische Trennung von cis-trans-isomeren Kobalt-Komplexen gelang *H. Seiler, C. Biebricher* und *H. Erlenmeyer*. Für Komplexe des Typs $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CNS}$) erwies sich ein chlorid-freier, methanolischer Acetatpuffer als geeignetes Fließmittel. In allen Fällen wanderte der trans-Komplex weiter als der cis-Komplex, unabhängig von den Löslichkeitsverhältnissen. Offenbar spielen Polarität und Wassergehalt des Fließmittels die wesentliche Rolle. Die cis-Komplexe sind labiler als die trans-Isomeren und isomerisieren stets teilweise. Auch cis-trans-isomere Nitro-Komplexe, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähneln und daher durch fraktionierte Kristallisation nur schlecht trennen lassen, konnten durch Dünnschichtchromatographie getrennt werden. Als Fließmittel eignete sich hier besonders ein Ammoniumacetatpuffer in einem Methanol/Äthanol-Gemisch. / *Helv. chim. Acta* 46, 2636 (1963) / -Ko. [Rd 848]

Die Synthese polyungesättigter Fettsäuren in Mikroorganismen wurde von *J. Erwin* und *K. Bloch* untersucht. *Euglena gracilis* produziert im Licht große Mengen α -Linolensäure und nur Spuren anderer polyungesättigter Fettsäuren. 85 % der α -Linolensäure sind im Chloroplasten-Lipid der grünen Zellen enthalten. Dunkel-wachsende Zellen und zahlreiche farblose Mutanten von *Euglena* synthetisieren dagegen nur wenig α -Linolensäure, während der Gehalt an C_{20} -, C_{22} - und C_{24} -Polyensäuren stark ansteigt. In ^{14}C -Acetat-Medium mit und ohne Inhibitoren der Hill-Reaktion wurde das Zellwachstum durch kurze Belichtung inkubiert. Die Acetat-Inkorporation in ungesättigte Säuren wurde durch Hill-Reaktions-Inhibitoren herabgesetzt, in gesättigte Fettsäuren jedoch nicht beeinflusst. / *Biochem. Z.* 338, 496 (1963) / -De. [Rd 837]

Über die Herstellung und Zerfallsgeschwindigkeit der Thioschwefelsäure berichten *Max Schmidt* und *M. Wieber*: Freie Thioschwefelsäure wird durch doppelte Umsetzung eiskühler wäbriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und HCl -Lösungen in einer Reaktionskapillare gewonnen und in Aceton (in 93-proz. Ausbeute) bei -70°C stabilisiert. Man erhält sogar 5-proz. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen. Zur Messung des Zerfalls variiert man Länge und Durchmesser der Reaktionskapillare und ändert so die Verweilzeit. Die Reaktionslösung wird, um den Zerfall zu stoppen, in NaOH -Lösung eingespritzt. Die Vorlage wird mit Eisessig angesäuert und je eine Probe mit und ohne Formalin (zum Binden des beim Zerfall entstandenen SO_3^{2-}) mit einer Jod-Lösung titriert. (Die Differenz der verbrauchten Volumina gibt die Menge der zerfallenen Thioschwefelsäure an). Zerfallszeiten von 1 bis ca. 50 sec sind meßbar. In 2 bis 3 M Lösung sind bei Raumtemperatur nach 10 sec ca. 10 % und nach 40 sec ca. 25 % zerfallen. Aus den Zerfallskurven

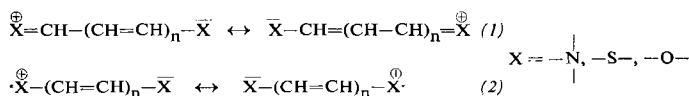
kann allerdings nicht auf den komplexen Zerfallsmechanismus geschlossen werden. / *Z. anorg. allg. Chem.* 326, 174 (1963) / -Jg. [Rd 833]

Olefine aus Yliden und Halogencarbenen erhielten *R. Oda, Y. Ito* und *M. Okano*. In einem typischen Beispiel wurden CHCl_3 , Triphenylphosphonium-fluoren-ylid und K-tert.-Butylat in Benzol bei 10 – 15°C umgesetzt. Es entstand 9-Dichlormethylen-fluoren ($\text{Fp} = 129$ – 130°C , Ausb. 50 %).

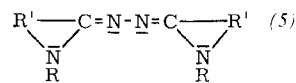
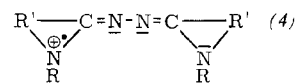
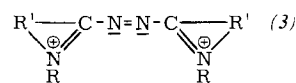
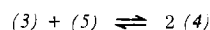


Das 9-Dichlormethylen-fluoren und ähnliche Olefine zeigen eine IR-Bande bei 1600 cm^{-1} . / *Tetrahedron Letters* 1964, 7 / -W. [Rd 879]

Neuartige Radikal-Ionen gewannen *S. Hünig, H. J. Friedrich, D. Scheutzw* und *W. Brenninger*. Bekanntlich zeigt eine Substanz mit einer ungeraden Zahl von Methingruppen zwischen den Schlüsselatomen X (1) eine maximale Delokalisation der π -Elektronen. Dieser Zustand wird auch bei einer geraden Zahl von Methingruppen erreicht, wenn das System (2) Radikalcharakter besitzt.



Die Anwendung dieser Erkenntnisse führte zur Synthese neuer, stabiler Radikal-Ionen mit z. B. 2-Benzthiazol-, 2-Pyridin-, 4-Chinolin- und 9-Acridin-Ringen nach der allgemeinen Gleichung



Befunde aus der neueren Literatur lassen sich ebenfalls durch die Annahme stabiler Radikal-Ionen deuten [1]. / *Tetrahedron Letters* 1964, 181 / -Kr. [Rd 847]

Ein begrenzt quellbares Polymeres (popcorn polymer) als unlöslichen Träger bei mehrstufigen Synthesen verwendeten *R. L. Letsinger* und *M. J. Kornet*. Aus 99,5 % Styrol und 0,5 % Divinylbenzol synthetisierten sie ein schwach vernetztes Polymeres, in das 0,33 mVal/g Carboxyl-Gruppen eingeführt wurden. Die Brauchbarkeit dieses Stoffes als Träger wurde bei einer Peptidsynthese getestet. Die Carboxyl-Gruppen ließen sich quantitativ in Hydroxymethyl-Gruppen überführen, die mit Phosgen ein Methylen-oxycarbonyl-Derivat des Polymeren lieferten. Dieses Derivat konnte mit L-Leucinäthylester-hydrochlorid umgesetzt werden. Der unlösliche Träger diente als Amino-Schutzgruppe bei der folgenden Reaktion mit Glycinbenzylester. Nach dem Abspalten des Trägers und des Benzylalkohols ließ sich Leucylglycin isolieren. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3045 (1963) / -Hd. [Rd 873]

[1] *M. Fraser* u. *D. H. Reid*, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 1421.