

Obwohl Zink unter den gewählten Reaktionsbedingungen als Phase thermodynamisch nicht stabil ist, kann es als Zwischengitterzink in der festen Oxydphase verbleiben und den Fehlordnungszustand in oberflächennahen Bereichen erheblich verändern. Daher wurden die kinetischen Untersuchungen durch gleichzeitige Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergänzt, die eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit gaben. Die Randschichttheorie schließt die Chemisorption des Wasserstoffs auf Grund dieses Ergebnisses als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Die Ergebnisse werden unter der Annahme einer katalytischen Wirksamkeit des Zwischengitterzinks gedeutet. Vorbehandlung der Proben in Luft und mit Sauerstoffionen, wodurch eine „Extraktion“ des Zwischengitterzinks erzielt wird, sprechen für diese Annahme.

37

Anwendung der polarographischen Adsorptionsanalyse zur Bestimmung des Pilocarpins im Kammerwasser des Auges

O. Hockwin, Bonn

Pilocarpin, ein in den Jaborandiblättern (*Pilocarpus Pennatifolius*) vorkommendes Alkaloid ($C_{11}H_{16}N_2O_2$) wird in der Augenheilkunde zur Senkung des Augeninnendruckes verwendet.

Bei der Untersuchung der Pilocarpinwirkung auf den Stoffwechsel der Augenlinse wurde eine Hemmung der Sauerstoffaufnahme beobachtet. Bei einer Konzentration von 10^{-3} M Pilocarpin im Nährmedium der Linse war die O_2 -Aufnahme völlig gehemmt.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Pilocarpins versagen bei der Kammerwasseruntersuchung wegen der geringen Menge des Untersuchungsmaterials (nur 0,1 bis 0,15 ml Kammerwasser).

Bei der polarographischen Adsorptionsanalyse wird die Herabsetzung oder Unterdrückung polarographischer Maxima durch kapillaraktive Stoffe gemessen. v. Stackelberg und Schütz bestimmten nicht die Abnahme der Maximumhöhe, sondern die Verlagerung des Abbruchpotentials. Dieses ist der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes direkt proportional. Diese Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Pilocarpins.

Kammerwasseruntersuchungen an Augen von Menschen und Kaninchen ergaben, daß 20 Minuten nach der Gabe von Pilocarpin $1/5$ bis $1/10$ der verabfolgten Menge im Kammerwasser auftritt. Diese Konzentration genügt zur vollständigen Hemmung der O_2 -Aufnahme der Augenlinse.

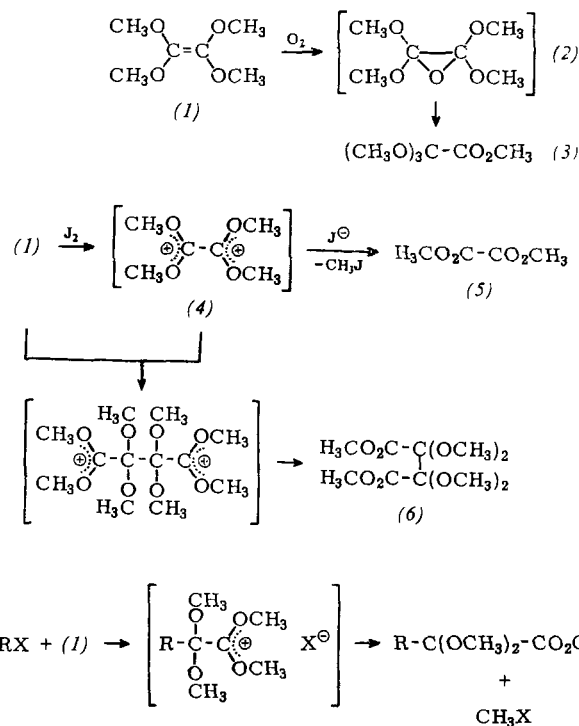
38

Reaktionen mit Tetramethoxy-äthylen

R. W. Hoffmann, Heidelberg

Tetramethoxy-äthylen (1) ist als besonders elektronenreiches Olefin in hohem Maße oxydationsempfindlich. Mit Sauerstoff bildet es wohl über das intermediäre Epoxyd (2) Trimethoxyessigsäuremethylester (3) (39 %) neben Dimethylcarbonat (51 %). Oxydiert man es mit Jod, so resultiert Dimethyloxalat (5) (61 %) neben wenig Tetramethoxybernsteinsäuremethylester (6). Das Auftreten eines Radikalkations läßt sich nicht ausschließen, doch ist die Bildung von (5) und (6) am einfachsten über das Tetramethoxyäthylen-Dikation (4) zu formulieren. Angriff von Jodid auf (4) gibt (5), der Angriff von (4) auf (1) ergibt (6). Dem entspricht, daß die Oxydation mit Jod in Gegenwart von $AgBF_4$, das alles gebildete Jodid abfängt, überwiegend zu (6) führt, das auch bei höherer Temperatur aus (1) mit $AgBF_4$ oder $HgCl_2$ gewonnen werden kann.

Die Verbindung (6) entsteht durch eine Alkylierung von (1) mit (4), die ähnlich mit anderen Kationen gleichfalls leicht gelingt: z. B. mit Tropyliumbromid (62 %), Benzoldiazoniumchlorid (88 %), Tritylchlorid (30 %). Je größer die (δ)-Ladung an der Alkylgruppe ist, desto leichter gelingt die Alkylierung von (1), während z. B. mit n-Butyljodid eine Reaktion ausbleibt. Das zeigt, daß (1) leicht in einer S_N1 -Reaktion angegriffen wird, selbst aber nicht als Nucleophil in S_N2 -Reaktionen in Erscheinung tritt.



39

Beziehungen zwischen Rotationsisomerie, Wasserstoffbrücken-Bindung und Substituenten-Effekten

H. Hoyer und M. Chua, Bonn

Innermolekulare Wasserstoffbrücken zu drehbaren C=O-Gruppen sollen angeblich durch Methyl- oder Methylengruppen in o-Stellung zu den Carbonylgruppen durch Bindungsdeformation verfestigt werden [1]. Diese Vorstellung läßt sich durch die IR-spektroskopische Untersuchung von Lösungen (CCl_4) prüfen, in denen einer OH-Gruppe außer einer Carbonylgruppe noch ein weiterer Protonenakzeptor zur Bildung innerer Wasserstoffbrücken angeboten wird.

Das IR-Spektrum des 2-Hydroxy-3-nitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthoesäure-methylesters zeigt, daß es hier die postulierte Verfestigung nicht gibt. Die Estergruppe ist vielmehr aus der Ebene des aromatischen Systems herausgedreht.

Bei Verbindungen wie dem N-(4-Methylphenyl)-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthylidenimin oder dem N-(4-Methylphenyl)-2-hydroxy-3-methoxycarbonyl-5,6-dimethylbenzylidenimin wird die Wasserstoffbrücke zur Azomethingruppe dagegen durch die orthoständige Methylengruppe bzw. Methylgruppe begünstigt. Sie schränken die freie Drehbarkeit der Azomethingruppe ein und setzen dadurch den Energieunterschied zwischen der zur Bildung der Wasserstoffbrücke erforderlichen Konformation und einer dazu ungeeigneten, im übrigen aber stabileren Konformation herab.

Die gleiche Erklärung wird für die Erleichterung der Wasserstoffbrückenbindung zur Aldehydgruppe im 2-Hydroxy-3-

[1] I. M. Hunsberger, H. S. Gutowsky, W. Powell, L. Morin u. V. Bandirco, J. Amer. chem. Soc. 80, 3294 (1958); dieselben in D. Hadzi: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London 1959, S. 461-474.