

überführt. In diesem Zusammenhang wurde das komplex-chemische Verhalten des Triphenylformazans und seiner Derivate, in denen eine Nitrogruppe und eine Methoxygruppe (jeweils in den p-Stellungen der Phenylreste) in den 27 möglichen Anordnungen kombiniert worden waren, gegenüber einigen Schwermetallsalzen untersucht. Es zeigte sich, daß allein Quecksilberacetamid für Organfärbungen geeignete Resultate ergibt. Triphenylformazan selbst reagiert mit Quecksilberacetamid zu einem sehr intensiv blauviolett Komplex. Mit Hilfe dieser Nachbehandlung ließ sich schon ein 35 Minuten alter experimenteller Herzinfarkt (Ratte, Ligatur des Hauptstammes der linken Coronararterie) nachweisen.

Am menschlichen Herzen verfährt man so, daß man die Blutreste aus den Herzhöhlen und den Herzkranzgefäßen mit physiologischer Ringerlösung herauspült, dann die Herzkranzgefäße mit einer Lösung von Triphenyltetrazoliumbromid durchspült und schließlich das ganze Herz in die Lösung hängt. Man inkubiert 10 bis 20 Minuten bei 37 °C, spült aus und wiederholt den Prozeß mit der Quecksilberacetamidlösung.

Triphenyltetrazoliumbromid gewinnt man durch Oxidation von Triphenylformazan mit einer Hypobromitlösung.

[VB 978]

Assoziation und Ordnung in binären Systemen aus stellungsisomeren hydroxygruppenhaltigen Alkan-derivaten und unpolaren Mischungskomponenten

G. Geiseler, Leipzig

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 8. November 1965 und GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. November 1965

Infrarotspektroskopische und thermodynamische Untersuchungen über das Assoziationsverhalten der sich von n-Heptan und n-Octan ableitenden stellungsisomeren Alkohole, Oxime, Carbonsäuren und Hydroperoxide mit jeweils nur einer funktionellen Gruppe ergaben, daß die monofunktionell assoziierenden Isomeren bevorzugt Ketten und dreidimen-

sionale Strukturen, die bifunktionell assoziierenden Isomeren hingegen ausschließlich cyclische Dimere und Trimere bilden^[1].

Auch die thermodynamischen Überschußfunktionen ermöglichen einen indirekten Einblick in das Assoziationsverhalten, wie Untersuchungen an den binären Systemen der isomeren Octanole sowie der isomeren Octanoxime mit n-Heptan als Mischungspartner zeigten. Die aus Phasengleichgewichten bestimmten freien Überschußenthalpien lassen lediglich eine merkliche Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette erkennen. Sehr viel deutlicher dagegen sprechen die kalorimetrisch bestimmten Überschußenthalpien: Für sämtliche Oxime liegt der Maximalwert der Überschußenthalpie beim gleichen Molenbruch ($x_{\text{Hept}} \approx 0,55$). Hieraus muß geschlossen werden, daß unverdünnten Oximen ein prinzipiell gleicher Ordnungszustand eigen ist; strukturelle Unterschiede wirken sich nur geringfügig aus.

Für 1-Octanol und 2-Octanol liegt das Maximum der Überschußenthalpie bei $x_{\text{Hept}} \approx 0,65$, für 3-Octanol und 4-Octanol dagegen deutlich verschoben bei $x_{\text{Hept}} \approx 0,75$. Offensichtlich ist der Ordnungszustand der ersten beiden Alkohole (unverdünnt oder in konzentrierten Lösungen) verschieden von dem der beiden anderen Alkohole. Im ersten Fall wird angenommen, daß die Molekeln in den Assoziaten bevorzugt linear, im zweiten Fall dagegen, daß sie parallelliegend verknüpft sind.

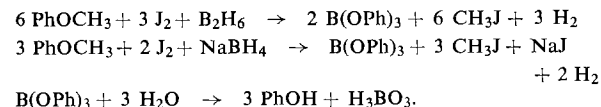
Die durch ein ausgeprägtes Minimum laufenden Überschußentropien der Oxime und Alkohole verhalten sich völlig analog. Sie sprechen dafür, daß sich im Mischungsbereich bis zu $x_{\text{Hept}} \approx 0,95$ die Assoziante im Mittel wie stöchiometrisch einheitliche Komponenten verhalten und beim Mischen das n-Heptan in einen bestimmten Ordnungszustand zwingen. Erst im hochverdünnten Zustand werden die Assoziante aufgebrochen; dies wird besonders bei den Alkoholen durch die dann positiven Überschußentropien sichtbar.

[VB 974]

[1] G. Geiseler, Angew. Chem. 77, 352 (1965). — „Mono-“ und „bifunktionell“ assoziierende Molekeln unterscheiden sich dadurch, daß die assoziierende Gruppe im ersten Fall nur ein Atom mit Akzeptorwirkung, im zweiten dagegen zwei Atome mit Akzeptorwirkung besitzt.

RUNDSCHAU

Eine neue Methode zur schnellen Spaltung von Äthern unter milden Bedingungen beschreiben L. H. Long und G. F. Freeguard. Sie basiert auf dem Befund, daß Borane oder Metallborhydride und Halogen, besonders J₂, O–C-Bindungen spalten, wobei O–B- und C-Halogen-Bindungen gebildet werden. Die entstandenen Borate werden bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig hydrolysiert. Höhere



Borane als Diboran reagieren langsamer. NaBH₄ ist etwas weniger reaktionsfähig als LiBH₄. Br₂ und Halogen-Halogen-Verbindungen, wie JCl, reagieren stärker als J₂, sind aber weniger bequem anzuwenden. Die Äther können symmetrisch, unsymmetrisch, aliphatisch, aromatisch oder cyclisch sein. Die Spaltungsreaktion ist auch präparativ verwendbar: beispielsweise erhält man aus Tetrahydrofuran mit B₂H₆ und J₂ in über 90-proz. Ausbeute 4-Jodbutan-1-ol. / Nature (London) 207, 403 (1965) / –Ma. [Rd 394]

Den „trans-Effekt“ von Liganden in planar-quadratischen Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen, d. h. die Tatsache, daß ein Ligand den Ersatz des ihm trans-ständigen Liganden mehr erleichtert als den cis-ständigen, prüften J. R. Durig,

R. Layton, D. W. Sink und B. R. Mitchell. Sie ermittelten aus IR-Spektren von cis- und trans-Palladium(II)-Komplexen PdL₂Cl₂ die Abhängigkeit der Pd–Cl-Valenzschwingungsfrequenz vom Liganden L (vgl. Tab.; von den beiden Pd–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen der cis-Komplexe sind nur die antisymmetrischen aufgeführt). Auf die Pd–Cl-Bindungen der cis-Komplexe wirkt der trans-Effekt von L, auf die der trans-Komplexe nicht. Aus den Tabellenwerten wird gefolgert, daß der trans-Effekt gesättigter stickstoffhaltiger Verbindungen nur auf elektrostatischer Schwächung der trans-Bindung beruht (die Substitution von H durch elektronenspendende Alkylgruppen bewirkt eine langwellige Verschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$ gleichsinnig mit zunehmendem trans-Effekt). Die langwellige Verschiebung bleibt aus bei Liganden,

Ligand	NH ₃	CH ₃ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	Pyridin	H ₃ CSC ₂ H ₅	3,6-Dithiaoctan
$\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$ [cm ⁻¹] (trans-Verb.)	333	341	336	358	360	
$\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$ [cm ⁻¹] (cis-Verb.)	327	317	317	342		323

deren Stickstoff in einem aromatischen System gebunden ist, sowie bei schwefelhaltigen Liganden. Daraus ist zu schließen, daß bei solchen Liganden π -Bindungen mit den d_π-Orbitalen des Metalls für den trans-Effekt mitverantwortlich sind. / Spectrochim. Acta 21, 1367 (1965) / –Hz. [Rd 395]