

produkte, z. B. Miso und Shoyu, um Fischprodukte und viele andere. Beispiele hierfür sind Nata, Sufu, Tempeh, Prahoc und Gari.

### Neuartige trinucleare Polymethincyanin- und Polymethinmerocyanin-Farbstoffe

Von Christian Reichardt (Votr.) und Werner Mormann<sup>[\*]</sup>

Die drei Aldehydgruppen des seit kurzem zugänglichen Formylmalondialdehyds  $\text{CH}(\text{CHO})_3$  lassen sich bei geeigneten Reaktionsbedingungen sukzessive mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen *N*-Alkyl-immoniumsalzen im Sinne einer basenkatalysierten Aldolkondensation umsetzen.

Durch Reaktion des Formylmalondialdehyds mit *N*-Alkyl-immoniumsalzen in äquimolarem Verhältnis erhält man neuartige, negativ solvatochrome  $\gamma$ -Formyl-tetramethinmerocyanin-Farbstoffe; die gleiche Umsetzung im Molverhältnis 1:2 führt zu den bisher unbekannten  $\gamma$ -Formyl-pentamethincyanin-Farbstoffen. Durch Kondensation beider Reaktionspartner im Molverhältnis 1:3 werden erstmals symmetrische, trinucleare [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoffe erhalten. Die Isolierung der Mono- und Dikondensationsprodukte des Formylmalondialdehyds ermöglicht auch die Darstellung unsymmetrischer, trinuclearer [2.2.2]Heptamethincyanin-Farbstoffe.

Diese trinuclearen Cyanin-Farbstoffe lassen sich in Analogie zu den phenylogenen Guanidinium-Ionen (Aminotriphenylmethan-Farbstoffe) als vinyloge oder allgemeiner methin-homologe Guanidinium-Ionen auffassen.

Die spektralen Eigenschaften der neuen Farbstoffe werden in Abhängigkeit von Struktur und Lösungsmittel zusammen mit den Ergebnissen einfacher HMO-Rechnungen mitgeteilt.

[\*] Prof. Dr. Chr. Reichardt und Dr. W. Mormann  
Chemische Institute der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

### Chemische Aminoendgruppen-Bestimmung von Polyamidfasern

Von Volker Rossbach<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung von Nylon-6 und -6,6 mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol<sup>[1]</sup> in homogener Phase (Trifluoräthanol) führt zu einem Polymeren, dessen Aminogruppen *vollständig* dinitrophenyliert sind. Unter Verwendung von Dinitrophenyl-Oligomeren als Eichsubstanzen wird die Reaktion als spezifische, photometrische Methode für die Aminoendgruppenbestimmung benutzt. Ihre Reproduzierbarkeit entspricht der der Potentiometrie. UV-spektroskopische Studien an Modellsubstanzen (Dinitrophenylamine) und am methylierten Polymeren ergeben, daß die neue Analysenmethode überdies eine Differenzierung in primäre und sekundäre Aminogruppen und deren Bestimmung nebeneinander gestattet. In Zusammenhang damit steht der Nachweis von Hitzeschädigungen an Polyamiden: Durch Hitzebehandlung entstehen basische Gruppen, die als Dinitrophenyl-Derivate spektroskopisch nachgewiesen werden. Ein weiterer Anwendungsbereich der Dinitrophenyl-Methode ist die Differenzanalyse von reaktiv ge-

[\*] Dipl.-Biochem. V. Rossbach  
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Veltmanplatz 8

färbten Fasern. So ergibt sich für Remazolbrillantblau R<sup>®</sup> (Vinylsulfon-Farbstoff) ein Anteil von ca. 50% umgesetzten Aminoendgruppen.

[1] H. Zahn u. P. Rathgeber, *Melliand Textilber.* 34, 749 (1953).

### Maximaler Säulenvordruck – ein optimaler Parameter für gaschromatographische Trennungen

Von Lutz Rohrschneider<sup>[\*]</sup>

Nach einem Überblick über die bisher bekannten Regeln zur Optimierung gaschromatographischer Trennungen wird die Bedeutung des Säulenvordrucks für schnelle Analysen hoher Trennleistung erläutert. Praktisch alle Trennungen, die nicht mit maximalem Säulendruck ausgeführt wurden, lassen sich bei gleicher Trennleistung in kürzerer Zeit oder mit höherer Trennleistung in gleicher Zeit durchführen. Der maximale Säulenvordruck beträgt entsprechend der Bauart handelsüblicher Gaschromatographen 2–4 atü.

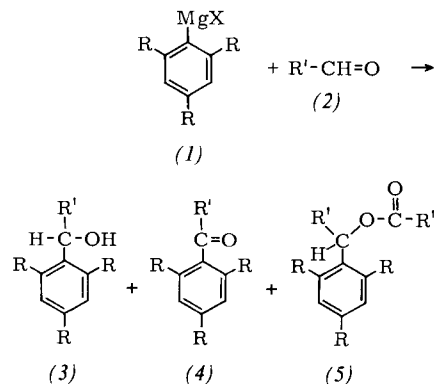
An praktischen Beispielen wird gezeigt, daß die maximale Auflösung in einer vorgegebenen Zeit für eine bestimmte Säulenfüllung mit einer durch die Kolonnentemperatur gegebenen Säulenlänge beim maximalen Druck erreicht wird.

[\*] Dr. L. Rohrschneider  
Chemische Werke Hüls AG  
437 Marl

### Carbonsäureester aus Aldehyden und Grignard-Verbindungen

Von Anton Rieker (Votr.) und Yasuo Butsugan<sup>[\*]</sup>

Sterisch gehinderte, aromatische Grignard-Verbindungen (1) reagieren mit Aldehyden (2) zu Alkoholen (3), unter manchen Bedingungen auch zu Ketonen (4) oder Estern (5):



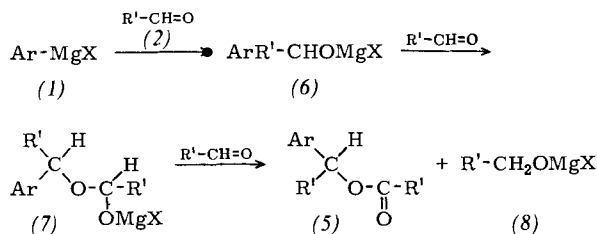
R	R'	(1):(2) Mol.-Verh.	Ausbeuten (%)		
			(3)	(4)	(5)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1:3	Spur	27	42
		1:2	17	34	10
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1:3	—	[a]	52
		1:3	—	—	55
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1:1	60	—	—
		1:3	24	—	—
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1:3	5 [b]	—	29 [b]
	H	1:3	—	—	—

[a] Nachgewiesen, aber nicht isoliert.

[b] Gesamtausbeute an (3) + (5) vor der Trennung: 71%.

[\*] Doz. Dr. A. Rieker und Dr. Y. Butsugan  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

In allen Fällen entsteht aus (1) und (2) zunächst die Magnesiumverbindung (6) des Alkohols (3). Werden „oxidierende“ Aldehyde ( $R' = H, C_6H_5$ ) im Überschuß verwendet, dann wird (6) in einer Art Oppenauer-Reaktion entweder vom Aldehyd zum Keton (4) dehydriert oder erst zu (7) addiert, das dann zu (5) oxidiert wird. Dabei entsteht gleichzeitig (8):



Die höchsten Ausbeuten an (5) erhält man demnach, wenn der oxidierende Aldehyd (2),  $R' = H, C_6H_5$ , in 3M Überschuß vorliegt. Der durch Hydrolyse von (8) zu erwartende Alkohol wird für  $R' = C_6H_5$  gefunden. Mit „nichtoxidierendem“ Acetaldehyd (2),  $R' = CH_3$ , konnte keine Esterbildung nachgewiesen werden. Die Ausbeute an (5) steigt ferner mit zunehmender Raumerfüllung der Reste R in (1) an (für  $R = H: 0\%$ ). Offenbar ist in dieser Reihe die direkte Oppenauer-Oxidation von (6) zu (4) aus räumlichen Gründen zunehmend erschwert, so daß die Addition von (6) an (2) zu (7) mit anschließender Dehydrierung zu (5) zum Zuge kommt.

#### Pulsradiolyse in der Gasphase: Über die Bildung des Azid-Radikals in reinem Stickstoff und in Stickstoff mit Zusätzen

Von E. P. Röth (Vortr.), J. W. Dreyer und D. Perner<sup>[\*]</sup>

Bei der Bestrahlung von Stickstoff von 1–3 atm Druck mit schnellen Elektronen (600 kV) wird intermediär das Azid-Radikal gebildet. Die Ausbeute und Bildung des  $N_3$  im elektronischen Grundzustand  $^2\pi_g$  wurde durch kinetische Absorptionsspektroskopie gemessen.

In reinem Stickstoff kann die Bildung des Azid-Radikals durch die Geschwindigkeitskonstante  $(2.7 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  beschrieben werden. Die 100-eV-Ausbeute steigt mit dem Stickstoffdruck an und beträgt bei 3 atm etwa 0.2. Geringe Zusätze von z. B. Ammoniak oder Cyclopropan bewirken eine viel raschere Entstehung des  $N_3$ . Die 100-eV-Ausbeute beträgt 1.1 in einem Gemisch von 7 Torr Cyclopropan in 3 atm Stickstoff.

Die Bildung des  $N_3$  wird in reinem Stickstoff einer Reaktion von angeregten Neutralteilchen zugeschrieben, während bei Zusatz von  $NH_3$  oder Cyclopropan das  $N_3$  über einen komplizierten Ion-Molekül-Mechanismus entsteht.

[\*] Dipl.-Phys. E. P. Röth, Dipl.-Phys. J. W. Dreyer und Dr. D. Perner  
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich  
517 Jülich, Postfach 365

#### Zum Mechanismus von Festkörperreaktionen in Hexahalogenorhenaten

Von K. Rössler (Vortr.) und J. Otterbach<sup>[\*]</sup>

Die thermische Ausheilung von Kernrückstoß-Halogenidionen in kristallinen Hexahalogenorhenaten(IV) kann weit-

[\*] Dr. K. Rössler und Dipl.-Chem. J. Otterbach  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
517 Jülich, Postfach 365

gehend auf zwei Prozesse zurückgeführt werden: einen Festkörperaustausch über Ligandenfehlstellen im ganzen Kristall<sup>[1]</sup> und eine Kombination innerhalb der vom Rückstoßatom erzeugten Störzone. Die Kombinationsreaktion zeichnet sich durch Feldeffekte aus. So inhibieren elektrische Felder (3–5 kV/cm) die Ausheilung des Rückstoßhalogens, während der Ligandenaustausch in dotierten Komplexen nicht beeinflusst wird. Die Behinderung nimmt mit steigenden Ausheiltemperaturen und bei Wechselfeldern mit der Frequenz ab. Man findet im System  $^{38}\text{Cl}^-/\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  bei etwa 200 Hz und im System  $^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$  bei etwa 100 Hz keine Inhibierung mehr.

Die während der Bestrahlung ablaufenden schnellen, heißen Reaktionen wurden in  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]/\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ -Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung studiert. Die entstandenen  $^{38}\text{Cl}$ - und  $^{82}\text{Br}$ -markierten Produkte lassen sich auf Reaktionen nullter (Primärretention), erster (Stoßsubstitution) und zweiter Ordnung (Mehrstufenprozeß über Ligandenaustausch) zurückführen.

[1] R. Bell, K. Rössler, G. Stöcklin u. S. R. Upadhyay, Report Jül-625 RC (1969); J. Inorg. Nucl. Chem. (1971), im Druck.

#### Mittelgroße Ringe vom Peptidtyp

Von Manfred Rothe (Vortr.), Wolfgang Schindler, Rainer Pudill, Michael Kostrzewa und Rainer Theysohn<sup>[\*]</sup>

Es wird über die Bildungstendenz mittelgroßer Ringe vom Peptidtyp bei der Cyclisierung linearer aktiver Peptid-Derivate sowie bei der Einlagerung von Aminoacylresten in Amidbindungen von Lactamen und Diketopiperazinen berichtet.

Cyclo-tripeptide, z. B. *c*-Sar-Pro-Pro, lassen sich nur ausnahmsweise aus *N*-Alkylaminosäurepeptiden und bei Einbau von  $\beta$ -Aminosäuren erhalten. Der Ringschluß von Triprolin wird in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht; hohe Ausbeuten an *c*-(Pro)<sub>3</sub> werden erhalten, wenn eine Konformation der Kette mit *cis*-Peptidbindungen stabilisiert wird, z. B. in Pyridin.

*N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-anhydrid, *N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-sarkosin-anhydrid und *N*-(Mono- $\beta$ -alanyl)-glycin-L-prolin-anhydrid gehen unter Aminoacyleinlagerung bei intermediärer Cyclisierung in zehngliedrige cyclische Tripeptide über. Analog wird aus *N,N'*-Bis(L-prolyl)glycin-anhydrid das cyclische Tetrapeptid *c*-Pro-Gly-Pro-Gly gebildet. Instabile Cyclo-tripeptide reagieren transannular unter Bildung von bicyclischen Cyclolen, Anhydro-cyclolen und Acylamidinen.

[\*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. W. Schindler, Dr. R. Pudill, Dr. M. Kostrzewa und Dr. R. Theysohn  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

#### Kalium-Einschlußverbindungen in Kohlenstoff-Fasern

Von W. Ruland<sup>[\*]</sup>

Die Kalium-Einlagerung in Kohlenstoff-Fasern wird durch Thermogravimetrie, elektrische und mechanische Messungen sowie Röntgen-Beugung (Klein- und Weitwinkelstreuung) untersucht. Es zeigt sich, daß trotz Abwesenheit von diskreten Absorptionsstufen unterhalb des Sättigungs-

[\*] Dr. W. Ruland  
Union Carbide European Research Associates, S. A.  
Rue Gatti de Gamond 95, B-1180 Brüssel (Belgien)