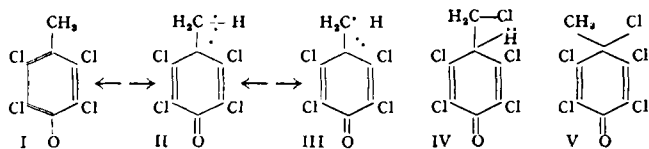


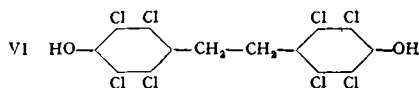
brom-2-naphthol darzustellen, dessen Struktur als Chinoläther sichergestellt wurde, während bei zwei anderen Dehydronaphtholen die Peroxydformel aus der Beständigkeit gegen Permanganat bei -40° folgte.

Die Untersuchung des Dehydro-tetrachlor-p-Kresols wurde jetzt gemeinsam mit G. Schmidutz wieder aufgenommen und festgestellt, daß es in benzolischer Lösung zu 80–90% in freie Radikale gespalten ist. Zerfall in Methylenchinon und Tetrachlor-p-Kresol kann nicht die Ursache der starken Gefrierpunktniedrigung sein, da mit Ammoniakgas das unlösliche Ammonsalz des letzteren nicht ausfällt. Gemäß den früheren Arbeiten über Dehydraphenole kommen bei deren Dissoziationen in Radikale die Aroxy- und Ketomethylformeln (I bzw. II) in Betracht, die früher als tautomer angenommen wurden, aber nach der jetzt geltenden Definition als mesomer zu bezeichnen sind.



Wasserstoff in Form von Hydrochinon, Tetrachlorhydrochinon oder Jodwasserstoff (Titration) wird am Sauerstoff von I angelagert, auch Stickoxyd entfärbt die gelbe Lösung der schwefelgelben Substanz wahrscheinlich unter Anlagerung am Sauerstoff, obwohl bei der Aufarbeitung kein Nitrit, sondern nur Tetrachlor-p-Kresol gewonnen wurde. Eine Addition von Stickoxyd am C_1 der Formel II müßte mindestens vorübergehend zu einer Färbung führen. Am C_1 greift nur rauchende Salpetersäure an, mittels der bereits Zincke das Chinitrol zurückerhielt.

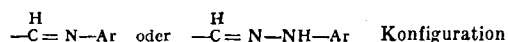
Eine weitere besonders reaktionsfähige Stelle des Radikals ist C_7 , so daß hier als Arbeitshypothese eine weitere Grenzformel III zur Diskussion gestellt wird, die durch Wanderung eines Elektrons von C_7 an C_1 des Ketomethyls entstehen könnte, wobei in beiden Formeln allerdings Protonbrücken anzunehmen wären. Die Lösung des Radikals in Benzol trübt sich nach etwa 4 min. und scheidet dann allmählich bis zu 66% der Theorie an p, p'-Octochlordioxo-diphenyl-äthan (VI)



aus.

Eine Reaktion, die von der Peroxydformel aus an die Benzidin-Umlagerung erinnert, aber auch durch den Zusammentritt zweier Benzylradikale III erklärt werden könnte. Chlorwasserstoffgas in Benzol liefert zur Hälfte das alkalilösliche Tetrachlor-p-kresol-pseudochlorid IV von Zincke und Tetrachlor-p-Kresol.

Die Alkalilöslichkeit der sogen. Pseudochloride bzw. ihre Existenz als Ketoform wird ebenfalls durch Annahme einer Protonbrücke (s. Formel IV) verständlicher. Ebenso die Unlöslichkeit vieler sogen. Pseudophenole, die in o-Stellung zur aromatischen Oxygruppe eine



haben. Beim Kochen mit Methanol entstehen aus Dehydro-tetrachlor-p-Kresol äquivalente Mengen von Tetrachlor-p-Kresol und dem 7-Methoxy-Derivat.

Bei hohen Temperaturen sind schon Benzylradikale abgefangen worden (Im Dampfzustand aus Toluol⁸⁵). Es erscheint nicht aussichtslos, durch passende Substitution des Toluols mit z. B. Methoxy- oder Dimethylamido-Gruppen unter milderen Bedingungen Benzylradikale zu erhalten. Die Bildung von Alkylhydroperoxyden nach Hock aus Tetralin, höheren Benzolhomologen und Sauerstoff, wäre auch darauf zu untersuchen, ob nicht kryptoradikalische Reaktionen vorliegen.

Aussprache: Brill, Heidelberg: schlägt die Verwendung von F statt Cl vor, da F die Tendenz noch verstärken würde. Schöpf, Darmstadt: Ist es völlig sichergestellt, daß die durch Anlagerung von HCl an das Radikal entstehende Chlorverbindung die angegebene Konstitution mit der Gruppierung $-\text{CH}_2\text{Cl}$ besitzt? Es wäre m. E. viel eher verständlich, wenn das Anlagerungs-

⁸⁵) Bei $900-1100^\circ$ mittels Quecksilberdampf nach Hein und Mese; Naturwiss. 26, 710 [1938].

produkt sich von der Ketomethyl-Formel des Radikals ableiten und die Konstitution V besitzen würde. Richtzenhain, Heidelberg: Bei der Dehydrierung von 5-Methylpyrogallol-1,3-dimethyläther durch eine aus Champignons gewonnene Oxydase wurde in verdünnter wäßriger Lösung Syringylalkohol, 3,3'-5,5'-Tetramethoxy-4,4'-dioxystilben sowie das entsprechende Diphenyläthan in ganz analoger Reaktion erhalten. Hoyer, Selters Oberlahnkreis: Vom Standpunkt der heutigen Kenntnis der Wasserstoffbrückenbindung muß man die Existenz eines Vierrings im pseudo-Kresylechlorid noch für zweifelhaft ansehen, weil die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen einer CH-Gruppe und einem Chloratom offenbar schlechter erfolgt als zwischen Hydroxyl-Gruppe und Sauerstoffatom, wie sie möglicherweise in der nicht assoziierten Carboxyl-Gruppe vorliegt. Die bisher sicher nachgewiesenen innermolekularen Wasserstoffbrücken enthalten mindestens 5 Ringatome. Vorr.: Zincke hat sich mit guten Gründen für die $-\text{CH}_2\text{Cl}$ Formel des Pseudochlorids ausgesprochen.

S. SKRAUP, Würzburg: Einige Reaktionen der Aminoxyde.

Werden Aminoxyd-Salze in schneller Reaktion an Äthylen-Doppelbindungen, z. B. der Crotonsäure, angelagert, so entstehen hydroxylierte Trialkylammoniumbasen bzw. die entsprechenden Betaine (I/II). Bei Einwirkung der Aminoxydsalze auf langsam reagierende Äthylene, wie Cyclohexen oder Stilben, treten tertiäres Amin und die Oxydo-Verbindung (III) bzw. der zugehörige, sterisch einheitliche trans-Monoazylester des Glycols (IV) — Isohydrobenzoinmonobenzoat z. B. — auf.

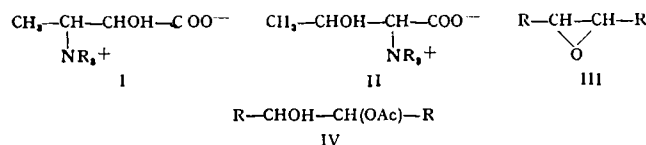
Das ist wohl eher als Folgereaktion der zunächst eingetretenen Addition zum Typ I/II aufzufassen⁸⁶), während eine Zwischenbildung von z. B. Benzopersäure und Amin aus dem Aminoxydbenzoat den Verfassern wenig wahrscheinlich ist, wenn sie auch noch nicht ganz ausgeschlossen werden konnte.

Bei Diarylsulfoxyd- und Triarylsarinoxyd-Salzen scheinen die Reaktionsprodukte I–IV sich nebeneinander zu finden.

Während freies Hydroxylamin⁸⁷) sich an Crotonsäure-(ester) zur β -Hydroxylamino-buttersäure addiert, ergibt Hydroxylaminsalz entsprechend I/II die Oxy-amino-buttersäuren.

Aminoxyd-, Sulfoxyd- und Arsinoxydsalze dehydrieren Pinakone (und Glycole überhaupt) völlig glatt zu 2 Molen Keton (bzw. Carbonyl-Verbindung). Die Eidsäurigkeit dieser Salze sowie die Zugehörigkeit ihrer Zentralatome N und S zu den kleinen Perioden berauben den bisher allein als plausibel angesehenen Mechanismus dieser Dehydrierungsspaltung — Bildung cyclischer Alkoholate und paariger Valenzwechsel des oxydierenden Zentralatoms — seiner Allgemeingültigkeit oder Notwendigkeit.

Auf die Möglichkeit biochemischer Bedeutung dieser und der weiter untersuchten Reaktionen der Aminoxyd-Salze wird hingewiesen, insbesondere soll ihre Funktion zur Entgiftung und Verwertung des Wasserstoffsuperoxyds in der Pflanzenzelle geprüft werden.



Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Der Vortragende nimmt für den Abbau α , β -ungesättigter Säuren im Organismus einen Übergang eines quartären Ammoniumsalzes mit α -ständiger Hydroxyl-Gruppe in ein Oxyd an. Ein solcher, z. B. bei den Ephedrin beobachteter Hofmannscher Abbau tritt aber nur in alkalischer Lösung, bzw. beim Erhitzen der quartären Ammoniumbasen ein, und darf somit wohl nicht als zellmögliche Reaktion angegeben werden.

In seiner Schlußansprache wies der Leiter der Tagung, Herr Prof. Freudenberg daraufhin, daß die mannigfaltigen vorgetragenen Arbeiten faßt, ausnahmslos in den Kriegsjahren ausgeführt worden seien, aber dennoch alle friedensmäßigen Inhalt hatten. Dies sei ein hoffnungsvolles Zeichen für den Willen der deutschen Chemiker zu echter wissenschaftlicher Arbeit im Dienste des Friedens.

Bo.

⁸⁶) Vgl. Rabe, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 884 [1910].

⁸⁷) Posner, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4316 [1903]; 38, 2316 [1905].

Dahlemer wissenschaftliches Kolloquium

6. März 1947

Prof. Thilo, Berlin: Reaktionen von Silikaten,

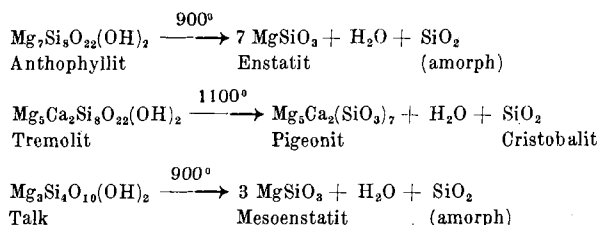
Vorr. berichtete zunächst über den allgem. Bau der Silikate¹). Der Reaktionsmechanismus kann nur im festen Zustand untersucht werden und läßt sich laufend röntgenographisch verfolgen. Vorr. berichtet über Reaktionen von 3 verschiedenen Silikattypen: Anthophyllit, $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ und Tremolit, $\text{Mg}_3\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, beide faserig kristallisierend wie Asbest,

¹) vgl. diese Ztschr. 52, 579 [1939].

Talk, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, zur Glimmergruppe gehörend, und die Feldspäte Orthoklas, KAlSi_3O_8 , und Natronfeldspat, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Anthophyllit und Tremolit haben Anionen mit Doppelketten, Talk ist schichtenförmig gebaut, und die Feldspäte sind räumliche Gebilde. Anthophyllit und Tremolit, die als einfachste Asbestarten angesehen werden können, sind thermostabil, Talk ist thermisch relativ stabil, wird aber bei höheren Temperaturen in Steatit umgewandelt. Bei diesen Silikaten bleibt die Struktur beim Erhitzen aber nur äußerlich erhalten; tatsächlich bildet sich aus Anthophyllit das Mg-metasilikat in Form des Enstatits neben amor-

pher Kieselsäure, aus Tremolit Pigeonit neben Kieselsäure in Form von Cristobalit, aus Talk ebenfalls amorphe Kieselsäure und Mg-meta-silikat, hier aber in Form des Mesoenstatits:



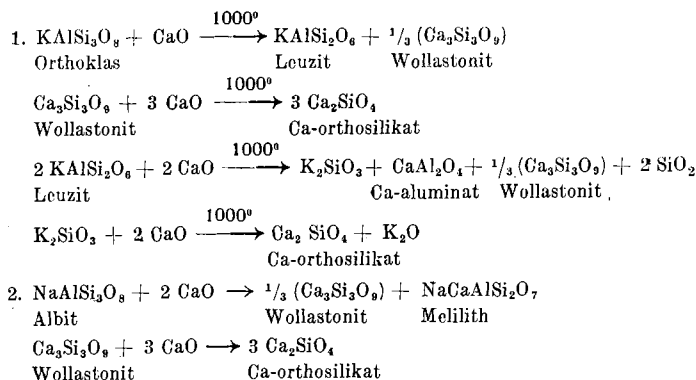
Bei 1100° entsteht auch aus Anthophyllit Mesoenstatit.

Daß beim Erhitzen von Anthophyllit und Tremolit, welche Doppelketten als Anion enthalten, und der dabei erfolgenden Bildung von Enstatit bzw. Pigeonit, die aus einfachen Ketten aufgebaut sind, äußerlich keine Strukturänderung eintritt, ist durch folgenden Mechanismus zu erklären: H₂O entsteht aus jeweils benachbarten OH-Gruppen der Ausgangssilikate; dabei wird O frei, der die Si-O-Bindung aufricht unter Sprengung der Doppelketten in einfache Ketten. Jedes achte SiO₂ tritt aus dem Verband aus. Die verbleibenden Kettenbruchstücke aus je 7 Tetraedern treten sofort zu langen Ketten zusammen, die wegen der engen Packung parallel zu den ursprünglichen Doppelketten angeordnet sind.

Bei höherem Erhitzen von Enstatit entsteht Mesoenstatit, was im Röntgendiagramm an dem Auftreten von *Debye*-Ringen, die eine eingetretene Gefügeänderung anzeigen, bewiesen werden kann. Schwache *Debye*-Ringe treten auch beim Erhitzen des Tremolits auf durch wahllos angeordnetes, d. h. nicht orientiertes SiO₂ (Cristobalit).

Aus Talk entstehen durch das Austreten jedes vierten Tetraeders Bruchstücke aus je 3 Tetraedern, jedenfalls kein orientiertes Gebilde, da die kleinen Teilchen nicht so fest eingelagert sind und sich freier zusammenschließen können: Bildung von Mesoenstatit, der also ein komplizierteres Anion als Enstatit enthält (*Debye*-Ringe!). Für den Talk ist die Entstehung dieses komplizierten Anions Mesoenstatit charakteristisch, dessen Struktur noch nicht bekannt ist.

Silikate mit räumlich gebautem Anion sind bisher wenig untersucht. Vom SiO₂ ist bekannt, daß es in allen Modifikationen mit CaO oder MgO, unabhängig vom Mengenverhältnis, immer zuerst Mg₂SiO₄ (bzw. Ca₂SiO₄) (mit einem einfachen Tetraeder als Anion) bildet: 2 MgO + SiO₂ → Mg₂SiO₄. *Jander* erklärte dieses Verhalten durch die Annahme, daß CaO wesentlich schneller diffundiert als SiO₂. Vortr. hat nun das Verhalten von Albit und Orthoklas gegenüber CaO untersucht, das ein vollkommen anderes und bei beiden Feldspäten vollkommen verschieden ist. Aus Orthoklas entsteht zunächst bis zum fast völligen Verbrauch des Feldspats Leuzit und Wollastonit, aus Albit dagegen Melilith, dessen Menge ebenfalls bei Verbrauch von 2 CaO ein Maximum erreicht. Bei Mehrverbrauch von CaO nimmt die Leuzit-Menge ab, weil es weiter mit CaO reagiert. Wollastonit reagiert ebenfalls mit CaO, seine Menge durchläuft ein Minimum, da er nur in dem Maße mit CaO weiter reagieren kann, wie er aus Leuzit nachgebildet wird. Die Menge gebildeten Meliliths bleibt dagegen auch bei wachsendem CaO-Verbrauch konstant:



Während also Kalk und SiO₂ miteinander ausschließlich unter Bildung von Orthosilikat als Primärprodukt reagieren, bildet sich aus den Feldspäten Wollastonit, das kompliziertere Silikat. Hierfür ist noch keine Erklärung zu finden. Orthoklas schmilzt bei 1170° unter Zersetzung zu Leuzit und SiO₂. Vielleicht findet diese Zersetzung unnachweisbar schon bei niederen Temperaturen statt, so daß SiO₂ hier schneller diffundiert als CaO. Leuzit entsteht wahrscheinlich orientiert aus Orthoklas im Gegensatz zu Wollastonit. Es ist ungeklärt, ob Leuzit ein „Relikt“ des Orthoklas ist oder ob bei der Reaktion das System zusammenbricht und sich die neuen Produkte erst dann bilden. Beim Albit ist bisher noch gar keine Erklärung möglich, da hier sowohl SiO₂ als auch CaO leicht beweglich sein müßten.

Aussprache: L. Holzapfel, Berlin: weist darauf hin, daß der Name „Mesoenstatit“ (nach *Thilo*) nicht eingeführt zu werden braucht, da diese Form i. allg. als „Protoenstatit“ bezeichnet wird. Ferner werden die Arbeiten von *Goldschmidt* erwähnt, die die Vorstellungen von *Jander* über die Diffusion von CaO und SiO₂ ergänzen. K. Plieth, Berlin: Ist die Kettenlänge von 7 Gliedern des bei der Erhitzung von Anthophyllit entstehenden Primärproduktes röntgenographisch nachgewiesen? Vortr.: Sie kann nicht nachgewiesen werden, da die Bruchstücke mit ihren freien Valenzen nicht beständig sind, sondern sich sofort zusammenschließen. — K. Plieth, Berlin: Bei Mesoenstatit treten neue Schichtlinien auf. Stehen diese in einem rationalen Verhältnis zu den vorher vorhandenen? Vortr.: Ja, in doppeltem Verhältnis. — *Stranski*, Berlin: fragt nach der Natur des „amorphen“ SiO₂. Vortr.: Es handelt sich um ungeordnete Subkriställchen. — *Stranski*, Berlin: Sind die Versuche auch mit Lithiumfeldspäten vorgenommen worden? Vortr.: Diese sind bisher sowohl natürlich als auch künstlich nicht bekannt. — *Kallmann*, Berlin: Wie ist das Bindungsverhältnis im SiO₄-Tetraeder? Vortr.: Nach Untersuchungen von *Brill* und *Grimm* handelt es sich genau um ein Mittel zwischen Ionen- und Atombindung. — L. Holzapfel, Berlin: Das „amorphe“ SiO₂ geht aus einem „glasigen“ Zwischenzustand hervor. B. Reuter, Berlin: Gegen die Glasphase spricht hier ein viel zu geringes Mengenverhältnis des SiO₂. — *Kallmann*, Berlin: fragt nach dem Zusammenhang der Einzelketten. Vortr.: Die Kationen zwischen den Ketten halten diese zusammen. — *Maus*, Berlin: fragt nach der Geschwindigkeit der Umsetzungen. Vortr.: Der Hauptteil der Reaktion ist nach 2, sicher nach 10 Stunden abgelaufen, vorausgesetzt, daß die Teilchen fein pulverisiert sind, nach Erhitzen erneut pulverisiert werden usw.

Medizinisch-chemisches Kolloquium an der Universität Freiburg, 13. Mai 1947

Prof. Dr. R. MECKE, Freiburg: Assoziation und Wasserstoffbrücke.

Vortr. berichtet über Ergebnisse aus dem physikal.-chem. Institut der Universität, die im wesentlichen in den beiden letzten Jahren gefunden wurden. Assoziation ist Ursache und Sammelbegriff für eine Anzahl von anomalen Eigenschaften, z. B. des Wassers, bei dem Siedepunkt, Schmelzpunkt, Verdampfungswärme, Schmelzwärme, Dichte (Dichtemaximum), Molvolumen, spez. Wärme (Minimum der spez. Wärme) und Viskosität auf ein Molekulargewicht deuten, das höher liegt als das chemisch ermittelte. Treten bei der Mischung zweier Stoffe Eigenschaften auf, die sich nicht nach der Mischungsregel aus den Eigenschaften der Komponenten berechnen lassen, deutet man die Abweichungen als Assoziation. Es gibt 2 Ursachen: 1. Eine Eigenschaft *h* ist durch die andere Molekelsorte verändert. 2. Bei der Berechnung der Eigenschaften aus der Mischungsregel wurden falsche Molekulargewichte eingesetzt. Für eine flüssige Mischung, bzw. Lösung bestehen 2 Grenzmöglichkeiten. 1. Die verschiedenen Molekelsorten verteilen sich statistisch. 2. Es entstehen Assoziationskomplexe, deren Größe als Molekulargewicht bestimmt werden kann. Welche Möglichkeiten verwirklicht sind, das ist eine Frage der Zeit. Haften 2 Teilchen genügend lange aneinander, dann kann man von einer chem. Bindung sprechen. Bei dem größten Teil aller Verbindungen mit Assoziationserscheinungen bestehen spezifische Haftpunkte. Die Untersuchung der Wasserstoffbrücken-Bindung geschah nach folgenden drei Untersuchungsmethoden:

I. Das osmotische Verhalten. Für Assoziate wie Alkohole gilt die Gleichung $f(f-1) = k \cdot c$, wobei *f* die Zähligkeit (Assoziationsgrad), *c* die Konzentration bedeutet. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, das Vorliegen von Kettenassoziaten, wobei beliebige Teilchengrößen vorhanden sein dürfen (praktisch: Zähligkeit 10–20), und eine Konstanz von *k* für alle Teilchengrößen. Die Assoziationswärme ist für die verschiedenen Alkohole nicht sehr verschieden, sie beträgt etwa 4,5 Kcal. Mit Hilfe obiger Gleichung lassen sich die „anormalen“ Dampfdruckkurven deuten.

II. Das spektroskopische Verhalten. Die Spektroskopie gibt mehr Aufschluß als osmotische und thermische Messungen. Die C-H Schwingung wird im UR-Gebiet gemessen. Lage und Stärke sind sehr empfindlich gegen innerkonstitutionelle Änderungen, aber unabhängig von Assoziationsvorgängen. Die O-H Schwingung wird dagegen durch Assoziationsvorgänge beeinflusst. Man mißt spektroskopisch die Zahl der Einermolekeln und der gebundenen Molekeln. Aus der Stärke der Extinktion wird der Assoziationsgrad bestimmt. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung kann der Extinktionskoeffizient für das Monomere bestimmt werden ϵ_0 . Es gilt die

Gleichung $1/\alpha = k \cdot \alpha \cdot c$, $\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ unter den gleichen Voraussetzungen wie oben. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde mit Hilfe der