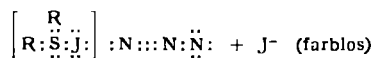
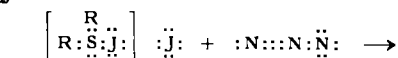
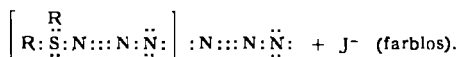
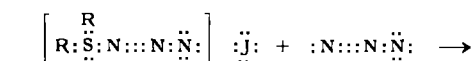


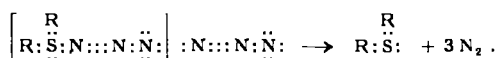
Bei Betrachtung des PCl_5 bzw. der R-jodid-dichloride als heteropolare Verbindungen: $[\text{PCl}_5]\text{Cl}$ bzw. $[\text{R}\cdot\text{J}\cdot\text{Cl}]\text{Cl}$ ergibt sich im Analogieschluß



und nach Platzwechsel zwischen Jod- und Azid-Ion erneuter Austausch der Anionen:



Der Zerfall der heteropolaren Verbindung führt wie oben zur Regenerierung des Schwefel-Oktetts und Entwicklung von 3 N_2 :



W. AWE und OTTO HERTEL, Braunschweig: *Ersatz einer Methoxyl-Gruppe durch Alkylreste (Wasserstoff)*. (Vortr. von W. Awe).

Während 9-Oxo-berberin sich mit Organo-Mg-Halogeniden (1:1) zu quartären 9-R-Berberiniumsalzen umsetzt⁴⁾, führt der Einfluß überschüssiger Reagentmengen ungesättigten Charakters (Allyl- bzw. Benzyl-Mg-X) zu 9,9-(Di-R)-Desoxy-berberin-Basen, der Einfluß überschüssiger Reagentmengen gesättigten Charakters dagegen zu 11-R-11-Desmethoxy-9-oxo-berberinen bzw. 12-R-11-Desmethoxy-9-oxo-berberinen, wobei der Ersatz von OCH_3 durch „R“ am C_{11} aus Analogieschlüssen als sicher anzunehmen ist. Als analoge Entmethylierungen und Ersatz der OCH_3 -Gruppe durch Alkyl-Reste werden die Arbeiten von *Richtzenhein*⁵⁾ und *Fuson*⁶⁾ angeführt. Bei Hydrierung des 9-Oxoberberins in Eisessig unter Zusatz von wenig Schwefelsäure tritt Eliminierung einer OCH_3 -Gruppe unter Ersatz durch Wasserstoff ein. CH_3MgJ wirkt lediglich ätherspaltend, es resultiert 11-Oxy-12-methoxy-2,3-methylenedioxy-9-oxo-berberin. Die aus 9-Oxoberberin nicht zugänglichen 9,9-(Di-R)-Desoxy- bzw. 9-R-9-R'-Desoxy-berberine mit gesättigten Alkylresten konnten aus 9-R-Berberiniumsalzen mit Alkyl-Mg-Halogeniden erhalten werden.

H. HARTMANN, Braunschweig: a) *Sauerstoff-Bestimmung in metallischem Zink* (vgl. Metallkunde 43, 350 [1952]), b) *Eine neue Methode zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Nitrat-Ions* (vgl. diese Ztschr. 65, 107 [1953]).

am 18. Februar 1958

R. SUHRMANN, Braunschweig: *Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Molekeln und adsorbierender Oberfläche*.

Bei der Adsorption von Molekeln an metallischen Oberflächen kann die Elektronenhülle der Molekel in Wechselwirkung treten mit den Metallelektroden, indem entweder Elektronen der Molekel anteilig werden am Metallelektroden oder Metallelektroden in die Elektronenhülle der Molekel gezogen werden. Auf diese Weise chemisorbierte Molekeln bewirken bei dünnen Metallschichten (80 bis 150 Å Dicke) im ersten Fall eine Erniedrigung, im letzteren Fall eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes R. Entsprechende Versuche wurden an im Hochvakuum aufgedampften durchsichtigen Nickel-Schichten bei 80 bis 90 °K ausgeführt.

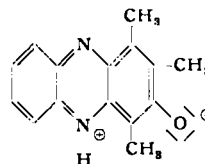
H_2 und O_2 zerfallen bei der Adsorption an Ni teilweise in Atome, die irreversibel (bei 90 °K) adsorbiert werden. H-Atome erniedrigen R um maximal 10,8%/100; O-Atome erhöhen R um maximal 56,5%/100. Auch CO wird irreversibel (bei 90 °K) adsorbiert und bewirkt eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Bei einer Vorbelegung mit Argon ist die elektronische Wechselwirkung zwischen CO und der Ni-Oberfläche schwächer. Argon allein ruft keine Widerstandsänderung hervor.

Eine Zunahme des Widerstandes der Ni-Schicht wurde beobachtet bei Chemisorption von O , CO , N_2O ; eine Abnahme bei Chemisorption von H , H_2O , Benzol, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Naphthalin. In allen Fällen kann die Art der elektronischen Wechselwirkung

durch die Elektronenkonfiguration der adsorbierten Molekel gedeutet werden. Im Falle der aromatischen Verbindungen werden die π -Elektronen am Metallelektroden angeteilt. Die Versuche führte im Institut des Vortr. Dipl.-Chem. K. Schulz aus.

H. H. PERKAMPUS und R. SUHRMANN, Braunschweig: *Untersuchungen zur Solvatochromie*.

Bisherige Untersuchungen⁷⁾ zeigten, daß die Solvatochromie des



Oxyphenazins durch Wasserstoff-Brückenbindungen erklärt werden kann. Lösungsmittel mit stark ausgeprägten Wasserstoff-Brückenbindungen sind die Alkohole, deren Assoziationsgrad durch Zugabe von CCl_4 geändert wird. Bei der Untersuchung der Lichtabsorption und Fluoreszenz in derartigen Systemen ($\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$) ergibt sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit zwischen der langwelligsten Absorptionsbande bei 18300 cm^{-1} sowie der Fluoreszenz dieses Farbstoffes und dem Molenbruch des Methanols. Trägt man den $\log \epsilon$ dieser Bande bzw. die relative Fluoreszenzquantenausbeute (η_{rel}) gegen den Molenbruch γ des Methanols in diesem System auf, so erkennt man, daß beide Größen mit wachsendem Molenbruch ein Maximum erreichen und dann wieder abfallen, aber wesentlich schwächer als der steile, fast lineare Anstieg bei kleinen Molenbrüchen an Methanol. In diesen Maximas, die bei $\gamma = 0,70$ für die Lichtabsorption und $\gamma = 0,375$ für die relative Fluoreszenzquantenausbeute liegen, weisen die Alkohol-Assoziate bestimmte maximale Zähligkeiten auf, bei denen Lichtabsorption und Fluoreszenz besonders begünstigt sind. Untersucht man nun in dem linearen Anstieg der Lichtabsorption und Fluoreszenz deren Temperaturabhängigkeit, so ergibt sich ein vollkommen gleichartiger Verlauf der Geraden, die man erhält, wenn man $\log \epsilon$ bzw. $\log \eta$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt bis zu Molenbrüchen $\gamma = 0,05$. Aus der Neigung der parallelen Geraden berechnet sich eine mittlere Assoziationswärme von 8,1 Kcal/Mol (Farbstoff + $(\text{CH}_3\text{OH})_n$). Dieser für die Wasserstoff-Brücke der Farbstoff-Alkohol-Assoziate ermittelte Wert liegt in der Größenordnung von Wasserstoff-Brückenbindungsenergien, ist jedoch größer als der von Mecke mit 4,7 Kcal für die Assoziation der Methanol-Molekeln unter sich in dem System ($\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$) angegebene Wert.

Die Ermittlung der Assoziationswärme zeigt, daß die Erscheinung der Solvatochromie durch Mischassoziatbildung zwischen dem Farbstoff und dem zur Wasserstoff-Brückenbildung befähigten Lösungsmittel zu deuten ist.

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Synthesen in der Carotinoid-Reihe* (vgl. Liebigs Ann. Chem. 580, 7 [1953]).

H. W. BERSCH, Braunschweig: *Über den Hofmann-Abbau*⁸⁾.

Die Vorstellung, daß beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumbasen das Hydroxyl-Ion als Protonakzeptor ein Proton abfängt und gleichzeitig unter Lösung einer C-N-Bindung über ein unbeständiges Zwitterion im allgemeinen ein Olefin gebildet wird, erklärt auch die Entstehung von mehrgliedrigen Ringen. Das Auftreten von Ringen wird dann bevorzugt zu erwarten sein, wenn das Fehlen eines β -H-Atoms die Konkurrenzreaktion der Olefinbildung unmöglich macht, wie es etwa bei der Gewinnung von Sauerstoff-haltigen 5- und 7-Ringen sowie eines isocyclischen Achtringes der Fall ist. Mit der Auffindung des Sauerstoff-haltigen Siebenringes entfällt die Beweiskraft, die einer Äther-Bildung bei nacheinander folgendem Emde-Hofmann-Abbau des Chelidonins für die Stellung der Hydroxyl-Gruppe zugemessen wurde. Der isocyclische Achtring dürfte seine Entstehung einem Zwitterion verdanken, das sich entsprechend der geringen Tendenz zur Bildung isocyclischer Vierringe dimerisiert.

H. [VB 461]

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 423 [1952].

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 596 [1952]; 65, 215 [1953].

Berichtigung

Im Referat des Vortrags von Prof. Dr. K. Freudenberg, diese Zeitschrift 65, 260 [1953], muß es in der linken Spalte, Zeile 16 von oben, statt „Isoserin“ „Isoleucin“ heißen.

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 195 [1953].

⁵⁾ Chem. Ber. 82, 408 [1949].

⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 2543 [1949].