

Südwestdeutsche Chemiedozententagung

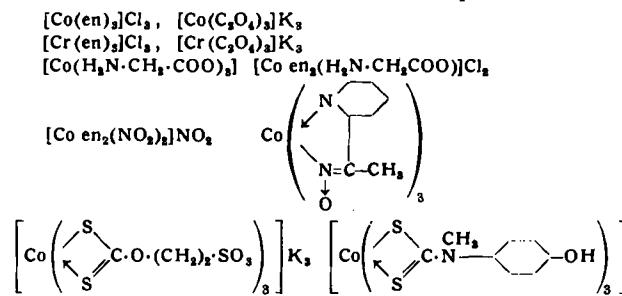
Erlangen, 28.—30. April 1954

28. April 1954

H. KREBBS, Bonn: Über die Spaltung von racemischen Komplexsalzen auf chromatographischem Wege (mit R. Rasche, A. J. Wagner u. J. Diewald).

Die bisherigen Versuche zur Spaltung von Racematen durch Adsorption an optisch aktiven Adsorbentien krankten entweder an einer geringen Trennwirkung oder an einem hohen Materialverbrauch. Lediglich N. Grubhofer und L. Schleith¹⁾ gelang in einfacher Weise eine quantitative Spaltung der Mandelsäure an einem Chinin enthaltenden Kunstharztaustauscher.

Nach unseren Versuchen ist Stärke vorzüglich geeignet zur chromatographischen Spaltung oktaedertümlich gebauter Komplexe, sofern dieselben Gruppen enthalten, die eine Adsorption an der Stärke bewirken. Es ließen sich bisher spalten:



Die Kobaltsalze der beiden Dithiosäuren racemisierten bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage.

Die diastereomeren Formen des Kobalt-l-bornylxanthogenats ließen sich chromatographisch an Aluminiumoxyd spalten.

Es gelang bisher noch nicht, Racemate mit tetraedertümlich gebauten Asymmetriezentren an Stärke zu zerlegen.

F. A. POHL, Belecke (Möhne): Zur spektrochemischen Bestimmung von Verunreinigungen in Reinststoffen²⁾.

Wissenschaft und Technik fordern für bestimmte Zwecke immer höhere Reinheitsgrade. Analytische Methoden von extrem hoher Empfindlichkeit sind erforderlich.

Eine Möglichkeit ist die Kombination einer mikrochemischen Trennung der Spuren vom Grundlemm mit der Spektralanalyse. Diese Trennung muß die verlustlose Isolierung der Spuren gewährleisten, möglichst alle interessierenden Elemente erfassen, ferner schnell und einfach sein. Die Ausgangsmenge ist so klein als möglich zu halten, um Fehler durch Verwendung großer Reagenzmengen und Gefäße zu vermeiden. Als Anreicherungsoperationen sind besonders die Fällung mit organischen Reagenzien und Spurenfängern, anorganische und metallorganische Extraktion und Verflüchtigung zur Vermeidung störender Grenzflächeneffekte zweckmäßig. Als Beispiel wird die Analyse von Reinst-Aluminium erläutert. Es gelingt mit Hilfe von Sulfid-Fällung mit Thioacetamid im alkalischen bzw. Fällung mit organischen Reagenzien im sauren Medium und Thallium als Spurenfänger sämtliche in Reinst-Aluminium interessierenden metallischen Verunreinigungen in einer Ausgangsmenge von 1 g zu ermitteln. Die Methode gestattet es, in 1 g Gehalte bis zu 0,00001 % zu bestimmen. Die angereicherten Spuren werden nach dem Lösen in Mineralsäure und Zusatz von Bezugselementen auf Kohle-elektroden aufgetrocknet und der quantitativen Spektralanalyse unterzogen.

F. TRENDLENBURG, Erlangen: Die Bedeutung chemisch reiner Ausgangsstoffe für die Festkörperphysik³⁾.

Die technische Ausnutzung halbleitender Stoffe, wie Germanium und Silicium, ist dadurch möglich geworden, daß es gelang, diese Stoffe in sehr hohem Reinheitsgrad herzustellen. Bestimmte Spurenverunreinigungen müssen auf weniger als 1/1000000 % entfernt werden. Auf Grund quantenphysikalischer Überlegungen konnten von Welker aus chemisch reinen Verbindungen der III. und V. Hauptgruppe des periodischen Systems wie z. B. Phosphiden, Arseniden und Antimoniden von Aluminium, Gallium und Indium, neue Halbleiter hergestellt werden, die sehr interessante, elektrische und magnetische Eigenschaften besitzen. Die Bedeutung der chemischen Reinheit für die physikalischen Eigenschaften der neuen halbleitenden Verbindungen wurde an Beispielen und Versuchen erläutert.

¹⁾ Naturwiss. 40, 508 [1953].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 242 [1953].

³⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

C. MAHR, Marburg/L.: Papierchromatographische Anreicherung von Elementspuren.

(Vgl. die Ztschrif: „Anreicherung von Elementspuren“, diese Ztschr. 66, 328 [1954]).

F. UMLAND, Hannover: Über spektrophotometrische Spurenbestimmung mit Hilfe der Metallocinate.

Eine große Anzahl von Metallkationen (~ 40 sind bis jetzt bekannt) lassen sich als 8-Oxychinolate mit Chloroform aus wäßriger Lösung extrahieren und z. T. (mindestens 10) in der organischen Phase direkt spektralphotometrisch bestimmen. Zahlreiche Trennungsmöglichkeiten ergeben sich auf Grund der Abhängigkeit der Extraktion vom pH-Wert der wäßrigen Phase und der Unterschiede in der Beständigkeit der einzelnen Oxinate gegen Komplexbildner, Oxydations- und Reduktionsmittel. Bestimmungen nebeneinander sind möglich wegen der abweichenden Lage der Absorptionsmaxima einiger Oxinate. Als Beispiel wurde eine gleichzeitige Bestimmung von Fe, Cu, V, Al und Mn nebeneinander und neben großen Mengen der meisten anderen Elementen geschildert: Die Oxinate von Fe, Cu und VV lassen sich gemeinsam bei pH 3 extrahieren. VV kann dann durch Rückextraktion bei pH 9 wieder aus der Chloroform-Phase entfernt und durch erneutes Ausschütteln als gelbes VIII.-Oxinat in Gegenwart von Hydroxylamin rein erhalten werden. In der verbliebenen Chloroform-Lösung kann dann das Fe direkt bei 570 mμ, das Cu nach Entfernung störender Begleitelemente durch Schütteln mit einer NH₄F und (NH₄)₂C₂O₄ enthaltenden Lösung bei 410 mμ photometriert werden. Al wird anschließend bei pH 5 extrahiert und läßt sich bei pH 9 mit KCN von störenden Begleitelementen außer U, Zr und Th trennen. Nach Entfernung der sauer extrahierbaren Elemente wird die Bestimmung des Mn als Mn^{III}-Oxinat spezifisch durch Extraktion bei pH 9 in Gegenwart von NH₄F. Der Zeitbedarf für die Bestimmung der fünf Elemente nebeneinander beträgt etwa eine Stunde. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 0,001 γ/ml Ausgangslösung und etwa 0,01 γ/ml Chloroform. Alkalialze dürfen noch bis zu 10⁶-fachem, viele andere Elemente in 10⁴- bis 10⁵-fachem Gewichtsüberschuß vorhanden sein.

G. DENK, Karlsruhe: Basische Oxalate und ihre Anwendung in der analytischen Chemie.

Gibt man zu Aufschlammungen der Oxalate einiger zweiwertiger Metalle so viel Natronlauge, daß der pH-Wert auf 8–10 steigt, so bilden sich basische Oxalate. Es konnten dargestellt werden: CdC₂O₄·Cd(OH)₂, CuC₂O₄·Cu(OH)₂, ZnC₂O₄·3Zn(OH)₂, PbC₂O₄·2PbO und HgC₂O₄·2HgO. Die Verbindungen, deren Existenz auch durch potentiometrische Titrationen bestätigt wurde, sind gut kristallisiert und geben ein Röntgendiagramm, welches von dem der Komponenten verschieden ist.

Die Verbindungen des Bleis und Cadmiums entstehen so leicht und so rein, daß sie zur analytischen Bestimmung dieser Metalle geeignet sind. Man fällt die Metallsalzlösung erst mit Oxalat, gibt dann in der Siedehitze so viel NaOH hinzu, daß Kresolphthalein umschlägt, filtriert und trocknet den Niederschlag entweder bei 110 °C oder titriert mit Permanganat.

E. ASMUS, Münster (Westf.): Photometrische Wismut-Bestimmung in Blei-Zinn-Legierungen.

Die Ergebnisse von Wismut-Bestimmungen in Blei-Zinn-Legierungen werden oft und z. T. in beträchtlichem Maße dadurch verfälscht, daß Wismut von der beim Lösen der Probe in Salpetersäure gebildeten Zinksäure adsorbiert wird. Auch bleibt ein Teil des Wismuts bei seiner gravimetrischen Bestimmung über das Phosphat im Filtrat zurück.

Es wird eine photometrische Bestimmungsmethode für Wismut in Blei-Zinn-Legierungen mitgeteilt, die frei von den genannten Fehlern ist und deren Dauer im wesentlichen nur durch den Lösungsprozeß bestimmt wird. Die Legierungen, von reinem Blei bis zu reinem Zinn, werden in einem Vier-Säuren-Gemisch (Salpeter-, Wein-, Citronen- und Perchlorsäure) gelöst und der Wismut-Gehalt über die mit Thiocarbamid sich ergebende Gelbfärbung photometrisch bestimmt. Der Einfluß einer Reihe von verschiedenen Legierungskomponenten wird untersucht. Die Beleganalyse weisen Wismut-Gehalte zwischen 0,0009 und 40,8 % und Zinn-Gehalte von 0 bis 82,1 % auf. Es wird ferner der Einfluß der Salpetersäure und des Thiocarbamid auf die Ausbildung des Bi-Thiocarbamid-Komplexes festgestellt und die Zusammensetzung des Letzteren ermittelt.

F. ZEISLER, Graz: *Die Bestimmung von kleinsten Mengen Alkohol in sehr verdünnter Lösung.*

Die Bestimmung von Alkoholen nach der Methode von *W. Fischer* und *A. Schmidt⁴⁾* bzw. *R. Skrabal⁵⁾* beruht auf einer quantitativen Verseiterung der niederen Alkohole mit HNO_3 , zu leicht flüchtigen Alkylnitriten, die jodometrisch bestimmt werden. Für dieses Verfahren wurde eine neue Apparatur entwickelt, die es einem gestattet, auch kleinste Mengen Alkohol in sehr verd. und verunreinigten Lösungen rasch und genau zu bestimmen. Man kann Alkoholmengen von nur 50 γ mit einer Genauigkeit von ± 1 γ erfassen. Die Bestimmungszeit beträgt etwa 60 min. Bisher wurden Alkoholmengen zwischen 50 und 5000 γ bestimmt. Auch leicht verseifbare Ester können mit der Apparatur quantitativ untersucht werden. Versuche zu Blutalkoholbestimmungen haben sehr gute Ergebnisse geliefert. Sogar Diabetes-Blute, Äther-Narkose-Blute, Fäulnis-Blute und hämolytische Blute, die bei der *Widmark*-Methode Schwierigkeiten bereiten, haben sich in unserer Apparatur sehr gut bestimmen lassen. Die Anwendung dieser Methode wird noch klinisch überprüft.

A. HOLASEK, Graz: *Zur papierchromatographischen Trennung der Fettsäuren.*

Auf einem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b), das mit einer 0,5 proz. Lösung von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ imprägniert und dann getrocknet wurde, gelingt die Trennung aller gesättigten Fettsäuren mit gerader C-Anzahl von C_4 bis C_{18} . Zur Entwicklung verwendet man ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Methanol und konz. Ammoniak (Dichte 0,91) im Volumenverhältnis 81 : 18 : 1 und läßt die Front, nachdem das Papier 2 h der Atmosphäre ausgesetzt war, etwa 30 cm wandern. Nach dem Trocknen des Chromatogramms wird durch Besprühen mit einer 0,1 proz. Lösung von Rhodamin B in Wasser oder in 0,05 n-Salzsäure angefärbt. Auf dem abermals getrockneten Chromatogramm sind die Fettsäuren im ultravioletten Licht als hellrot fluoreszierende, gut getrennte Flecken sichtbar. Eine einwandfreie Anfärbung bzw. Trennung gelingt noch, wenn von jeder Säure mindestens 10 µg und höchstens 100 µg vorliegen. Die Fettsäuren wandern proportional ihrer Kettenlänge, so daß die höchste den größten R_f -Wert hat (Buttersäure 0,11, Stearinäure 0,80). Die R_f -Werte der ungesättigten unterscheiden sich nicht merklich von denen der entspr. gesättigten Säuren.

B. SANSONI, Regensburg: *Ein neues Prinzip zur Trennung von Kationen im qualitativen Analysengang.*

Etwa 1000 Löslichkeitsversuche mit einfachen anorganischen Salzen und etwa 2000 qualitative Fällungsversuche mit einfachen anorganischen Kationen/Anionen in den Lösungsmitteln Schwefelsäure, geschmolzener Harnstoff, Wasser, geschmolzenes Acetamid, Eisessig, Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan u. a. zeigen, daß es möglich ist, eine „klassische“ analytische Chemie in nichtwässerigen Lösungsmitteln aufzubauen. Das Lösungs- und Fällungsverhalten in den genannten Lösungsmitteln ist vollkommen verschieden vom Lösungsmittel Wasser und ermöglicht grundsätzlich eine Fülle neuartiger Trenneffekte nach dem alten Prinzip der selektiven Ausfällung einer abzutrennenden Kations mit anschließender Filtration. Es werden zahlreiche neue Trenneffekte besprochen und als erstes Beispiel eines Trennungsganges in einem nichtwässerigen Lösungsmittel die qualitative Trennung von K, Sr, Ba, Zn, Ni, Cd, Cu, Hg^{I} , Hg^{II} in Eisessig beschrieben. Die Wasserlöslichkeit des abfiltrierten Niederschlages (z. B. in Eisessig unlösliches $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) kann die Verwendung eines H^+ -Austauschers zur einfachen alkalimetrischen Bestimmung des betr. Kations über die ausgetauschten H^+ -Ionen ermöglichen (z. B. Trennung der Nitrate von Sr (unlöslich)/Ca). Überraschenderweise hatten die in den genannten Lösungsmitteln erzeugten Niederschläge großen Teils eine günstige Beschaffenheit und konnten glatt mit einem Glasfilteriegel G 4 abgesaugt werden. Dagegen scheinen häufiger als in Wasser Ionen unvollständig auszufallen. Ionenkombinationen, welche in einem nichtwässerigen Lösungsmittel löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind, können durch Zugabe von Wasser in oftmais ausgezeichnete Beschaffenheit gefällt werden. Dieses in der anorganischen Analyse wenig geläufige neue Prinzip der Erzeugung eines Niederschlages durch Zugabe von Wasser, das den Übergang vom nichtwässerigen zum wässerigen Lösungsmittel bewirkt, wird an der Ausfällung von Bariumsulfat aus Dimethylformamid-Lösung erläutert. Aus der verdünnten, klaren Lösung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und konz. H_2SO_4 in Dimethylformamid wird durch Zugabe von Wasser in einem Guß Bariumsulfat in der ungewöhnlichen Form von groben weißen Flocken ausgefällt, welche schnell über einem grobporigen Papierfilter abfiltriert und anschließend quantitativ bestimmt werden können.

⁴⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 693 [1924]; 59, 679 [1926].

⁵⁾ Z. analyt. Chem. 119, 222 [1940].

Eine wertvolle Hilfe bei den Arbeiten sowie der Erklärung zahlreicher Vorgänge (z. B. Dissoziation von Lösungsmittel, Säure-Base-Wirkung und besonders Pufferlösungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln) war die Säure-Base-Theorie nach Brønsted.

B. SANSONI, Regensburg: *Ionen austausch in nichtwässerigen Lösungsmitteln.*

Die Verwendung bestimmter nichtwässeriger Lösungsmittel stellt ein neues Hilfsmittel dar, um einen selektiven Austausch anorganischer Kationen an Ionenaustauschern zu erzielen. Es werden die Kationen von jeweils 10 bis 15 einfachen Salzen in Eisessig, geschmolzenem Acetamid, geschmolzenem Harnstoff, Pyridin u. a. gelöst, mit dem Austauscherharz gesohlt und die nicht ausgetauscht in Lösung gebliebenen Kationenmengen nebeneinander verglichen. Diese Methode läßt gewisse qualitative Schlüsse zu auf die Haftfestigkeit gelöster anorganischer Ionen an den betr. Lösungsmitteln. Das im Vergleich zum Lösungsmittel Wasser stärker selektive Verhalten der Kationen gegenüber dem Austauscher wird durch stärker unterschiedliche Solvatationsstärke der in genannten nichtwässerigen Lösungsmitteln gelösten Ionen bedeuted und kann zu Kationentrennungen ausgewertet werden. Der Einfluß von Austauscherart, Austauscherbelegung und Lösungsmittel wird diskutiert. Beispielsweise wird die bekannte Selektivität von Amberlite IRC 50 (COOH-Gruppen) für zweiwertige Erdalkali-Ionen im Lösungsmittel Acetamid gerade umgekehrt und diese Ionen besonders schwach ausgetauscht. Es werden weiter einige neuartige qualitative Trennungen besprochen, u. a. als Kuriosum eine $\text{Fe}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}$ -Trennung im Lösungsmittel geschmolzenes 8-Oxychinolin und die fast quantitative Trennung $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ in geschmolzenem Harnstoff an Amberlite IRA 400 (bindet Co^{2+}) als erstes Beispiel einer Trennung nach dem neuen Prinzip.

H. BALLCZO, Wien: *Erfassung und Abtrennung kleinsten Barium-Mengen⁶⁾.*

G. JANTSCH und **O. KLAWORA**, Graz: *Über neue Methoden zur Bestimmung des Niob.*

Die Chloride des fünfwertigen Niob und Tantal werden in wenig konz. Salzsäure unter Zugabe von Ammonchlorid bis zur Sättigung gelöst. In dieser beim Verdünnen mit Wasser über einen großen Konzentrationsbereich beständigen Lösung wird das Niob mittels Zink oder Aluminiumpulver in einer CO_2 -Atmosphäre zum Niob(III) reduziert.

Die Reduktion mit Zink ist bei Zimmertemperatur möglich, während bei Verwendung von Aluminium gekühlt und nach Beendigung der Reaktion das überschüssige Aluminium durch Wärmezufuhr gelöst werden muß. Das dreiwertige Niob kann oxydimetrisch entweder mit Cer(IV)-sulfat oder mit Kaliumbromat bestimmt werden. Bei Anwendung einer n/50 Cer(IV)-sulfat-Lösung wird die Titerlösung im Überschuß zugegeben und derselbe nach Zugabe von Jodchlorid als Katalysator und Ferroin als Indikator mit n/50 arseniger Säure zurücktitriert. Oxydiert man das Niob(III)-Ion mit Kaliumbromat, so wird nach Hinzufügen von Kaliumjodid und Benzol, in welchem sich das in Freiheit gesetzte Jod mit roter Farbe löst, bis zur Entfärbung der Benzol-Schicht mit Thiosulfat rücktitriert.

Durch Bestimmung der Summe $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ kann nach Titration des Niob auf die beschriebene Weise das Tantal aus der Differenz berechnet werden.

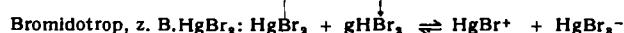
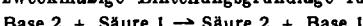
Werden die Erdsäurechloride in absol. Alkohol gelöst, in dieser Lösung das Niob mit Zink und Salzsäure reduziert und oxydimetrisch bestimmt, so entspricht der Verbrauch an Oxydationsmittel nur einem Übergang Niob(IV) zu Niob(V). Ob hier tatsächlich vierwertiges Niob in Lösung vorliegt oder ob es sich um eine Mischwerteitigkeit, gebildet aus fünf- und dreiwertigem Niob handelt, wurde noch nicht untersucht.

V. GUTMANN, Wien und **I. LINDQVIST**, Uppsala: *Säure und basische Funktion in nicht-wässrigen Lösungsmitteln* (vorgegr. von *V. Gutmann*).

Nach den Brønsted-Lowry-Definitionen beruhen Säure/Base-Reaktionen auf der Fundamentalreaktion der Wasserstoffionen-Wanderung oder Prototropie, die aber das Säure/Base-Geschehen in protonenfreien Solvensystemen nicht erfassen kann. Es wird gezeigt, daß in protonenfreien Systemen ebenfalls Ionenübergänge als Träger der Fundamentalreaktion des Säure/Base-Geschehens aufgefaßt werden können und hierfür die Bezeichnung „Ionotropie“ vorgeschlagen. Je nach der Ladung des die Fundamentaleraktion vollziehenden Ions wird zwischen Kationotropie und Anionotropie unterschieden. Prototropie ist somit ein Spezialfall von Kationotropie. Fluoridotropie, Chloridotropie, Bromidotropie, Jodidotropie und Oxydotropie sind Fälle von Anionotropie.

⁶⁾ Vgl. Mikrochimica Acta 1954, 163.

Daraus ergibt sich eine zweckmäßige Einteilungsgrundlage für Solvatosysteme:



Während in Kationotropen (Prototropen) das Kation (Proton) stets von der Säure zur Base übergeht, findet bei Anionotropen der Übergang des Anions von der Base zur Säure statt. Daher wird in einem kationotropen Solvatosystem eine Säure als Kationendonator und eine Base als Kationenacceptor definiert, in einem anionotropen Solvatosystem eine Säure als Anionenacceptor und eine Base als Anionendonator zu definieren sein. Die Zweckmäßigkeit der entwickelten Verstellung wurde an zahlreichen Beispielen gezeigt und vorgeschlagen, die Acidität, bzw. Basizität der Lösung in einem anionotropen Solvens durch eine dem p_K analoge Größe, z. B. p_F , p_C usw. zu charakterisieren.

E. U. FRANCK, Göttingen: Zur Löslichkeit fester Stoffe in hochverdichtetem Wasserdampf.

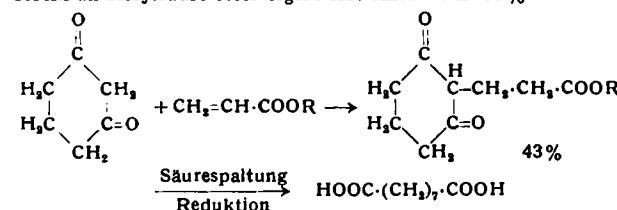
Nach neueren Messungen verschiedener Autoren erreicht die Löslichkeit von NaCl und KCl in Wasserdampf zwischen 400 und 500 °C sowie 100 und 300 at Werte bis zu 1 g auf 1000 g Wasser. Eigene Messungen ergaben, daß die elektrolytische Leitfähigkeit derartiger dampfförmiger Lösungen in diesem Temperaturbereich erst bei merklich höheren Drucken stark ansteigt. Es wird daher angenommen, daß die genannten Chloride als Moleküle im Dampf gelöst sind. Dementsprechend ist eine relativ einfache thermodynamische Behandlung der beobachteten Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit unter Berücksichtigung der Kompression der Bodenkörper und der intermolekularen Assoziation im Dampfraum möglich. Es folgen Assoziationszahlen zwischen 4 und 10 für die Anlagerung von H_2O -Molekülen an einzelne Salzmoleküle und Assoziationsenthalpien um 10 Kcal/mol für je eine assozierte H_2O -Molekel.

29. April 1954

H. STETTER (mit **M. Coenen**, **H. Kesseler** und **H. Meisel**), Bonn: Neue Synthesen langketiger Carbonsäuren.

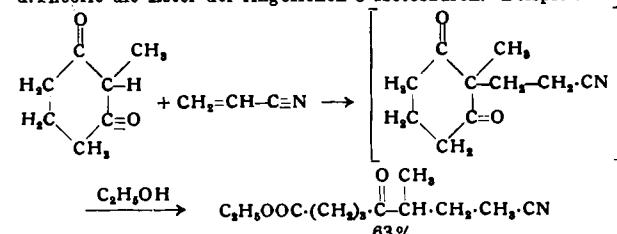
Die Methode⁷⁾ zur Darstellung langketiger Carbonsäuren, ausgehend von Dihydroresorcinen, wurde erweitert.

Michael-Addition von Dihydroresorcinen an α,β -ungesättigte Ester, Nitrile und Ketone gibt Michael-Addukte, die durch das vereinfachte Verfahren der Säurespaltung und Reduktion (direkte Wolff-Kishner-Reduktion) in langketige Mono- und Dicarbonsäuren überführt werden können. Die Ausbeuten hängen von der Stabilität der Michael-Addukte ab. Das Addukt von Dihydroresorcinen an Acrylsäure-ester ergibt Azelainsäure in 69 % Ausbeute.



Gleicherweise ergaben die Addukte an Acrylnitril, Zimtsäure-ester und Benzalaceton Azelainsäure (30 %), β -Phenyl-azelainsäure (24 %) und 6-Phenyl-nonan-carbonsäure-(1) (72 %).

Präparativ günstiger erwies sich die Michael-Addition von in 2-Stellung alkylierten Dihydroresorcinen an α,β -ungesättigte Ester, Nitrile und Ketone. Bei der Addition in absol. Alkoholen in Gegenwart geringer Mengen Alkoholat erhält man in 60–70 % d. Theorie die Ester der ringoffenen δ -Ketosäuren. Beispiel:

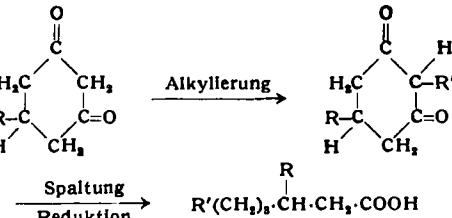


⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 226, 595 [1952].

Dieser Reaktionsverlauf ist stark verallgemeinerungsfähig und konnte an einer Reihe von Beispielen experimentell bestätigt werden.

Durch Wolff-Kishner-Reduktion können alle δ -Ketosäuren in die reduzierten Säuren überführt werden.

Das ursprüngliche Verfahren wurde auf in 5-Stellung alkylierte Dihydroresorcine ausgedehnt. Man gelangt zu in β -Stellung verzweigten langkettigen Carbonsäuren.



Ausgehend von Dimedon, 1-Methyl-cyclohexandion-(3,5) und 1-Phenyl-cyclohexandion-(3,5) gelang in zahlreichen Fällen die Synthese solcher Methyl- und Phenyl-verzweigter langkettiger Mono- und Dicarbonsäuren.

H. FIESSELMANN, Erlangen: Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf α -Halogenketone.

H. HELLMANN, Tübingen: Über tertiäre Mannich-Basen.

Terti. Mannich-Basen sind zu Alkylierungen nur befähigt, wenn sie am C-Atom in β -Stellung zum Amino-N-Atom noch mindestens ein locker gebundenes H-Atom besitzen, so daß sie sekundäres Amin abspalten können unter Ausbildung eines ungesättigten Systems, welches die zu alkylierende Substanz addiert (Eliminierungs-Additions-Mechanismus⁸⁾). Diejenigen tert. Mannich-Basen, welche der Regel zu widersprechen scheinen und dadurch Unsicherheit in die Vorstellungen vom Chemismus der Alkylierung mit tert. Aminen gebracht haben, gehen mit dem Reaktionspartner eine Transaminomethylierungsreaktion ein, durch welche bei entspr. Konstitution des Reaktionspartners erst kondensationsfähige Mannich-Basen gebildet werden. So tritt bei der Umsetzung von Indol mit Dialkylamino-acetonitril zuerst Transaminomethylierung zu Dialkylamino-skatoles und Blausäure ein, und erst diese setzen sich zu Indol-3-acetonitril und Dialkylamin um. Die Bildung des Indolylacetonitrils beruht also nur scheinbar auf einer Cyanomethylierung des Indols durch die Dialkylaminoacetonitrile; sie kommt in Wirklichkeit durch eine C-Alkylierung der Blausäure durch die Mannich-Basen des Indols zustande.

Die Mannich-Reaktion ist nicht auf C-H-acide-Verbindungen beschränkt, sondern auch mit N-H-aciden-Substanzen möglich. Zur Untersuchung, ob die bei den C-Mannich-Basen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten auch bei den N-Mannich-Basen Gültigkeit haben, wurden die N-Dialkylaminomethyl-Derivate von Phthalimid, Succinimid, Benzamid, Benzolsulfonamid, Isatin und Carbazol durch Kondensation mit HCHO und Dimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und Morphin gewonnen und die Jodmethilate dieser tert. N-Mannich-Basen dargestellt. Es zeigte sich, daß die tert. Mannich-Basen des Phthalimides, welchen der Eliminierungs-Additions-Mechanismus versperrt ist, ebenso wie die entspr. C-Mannich-Basen zur Transaminomethylierung neigen. Beim Erhitzen von Piperidinomethyl-phthalimid mit Indol und katalytischen Mengen von NaOH in wasserfreiem Xylool bilden sich zuerst Piperidino-skatoles und Phthalimid. Bei längerer Reaktionsdauer kondensieren diese Transaminomethylierungsprodukte zu Skatoles-phthalimid unter Freisetzen von Piperidin. Eine analoge Reaktionsfolge mit Piperidinomethyl-phthalimid und Malonester führt zu Phthalimidomethyl-malonester als Endprodukt, welcher zu β -Alanin hydrolysiert werden kann. Das Jodmethylet von Dimethylaminomethyl-phthalimid läßt sich (analog zu den quart. Salzen der Dialkylaminomethyl-acylamino-malonester) glatt mit NaCN umsetzen, wobei Phthalimidocetophenon entsteht, welches zu Glykokoll hydrolysierbar ist.

A. MONDON, Kiel: Die Synthese des Isosqualens.

Es wird die Synthese des Isosqualens beschrieben, das auf Grund einer theoretischen Ableitung als Zwischenstufe der Steroidbiogenese formuliert wurde⁹⁾.

L. BIRKOFER, Stuttgart-Heidelberg: Neue hochgliedrige Ringe.

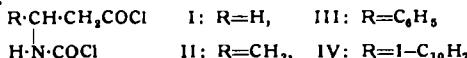
Bei dem Versuch, die den N-Carboxy- α -aminosäure-anhydriden entspr. 6-gliedrigen N-Carboxy- β -aminosäure-anhydride darzustellen, wurde beim Erhitzen der N-Carbobenzoxy- β -aminosäurechloride im Vakuum ebenso wie bei den jeweiligen Derivaten der α -Aminosäuren Benzylchlorid abgespalten. Es konnten jedoch

⁸⁾ H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 333 [1953] u. 66, 33 [1954].

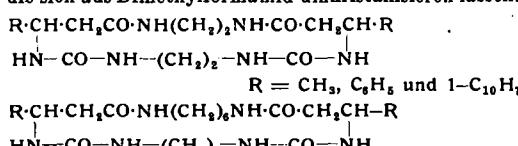
nicht N-Carboxy- β -aminoäure-anhydride gewonnen werden, sondern nur polymere Verbindungen. Dies wird auf die große Polymerisationsfähigkeit von 6-gliedrigen Ringen, wie sie u. a. von Carothers¹⁰⁾ beim δ -Valerolacton, dem Glykolid, dem Trimethylen-carbonat und dem Athylenoxalat gezeigt wurde, zurückgeführt.

Der Umsatz von β -Aminosäuren mit Phosgen ergibt unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln die N-Chlorformyl- β -aminoäure-chloride.



Diese lassen sich mit Alkohol in die N-Carbäthoxy- β -aminoäureester und mit Anilin in die Dianilide überführen.

Während N-Chlorformyl- β -alanin-chlorid (I) mit Äthylendiamin und Hexamethylendiamin nur polymere Produkte liefert, entstehen aus N-Chlorformyl- β -aminobuttersäure-chlorid (II), aus N-Chlorformyl- β -phenyl- β -alanin-chlorid (III) und aus N-Chlorformyl- β -(1-naphthyl)- β -alanin-chlorid (IV) mit Äthylendiamin und Hexamethylendiamin-Verbindungen, die weder freie Amino- noch Carboxyl-Gruppen enthalten. Es handelt sich um ringförmige Verbindungen und zwar liegen 18- bzw. 26-gliedrige Ringe vor, die sich aus Dimethylformamid umkristallisieren lassen.



Offenbar hemmen die eingeführten Methyl-, Phenyl- und 1-Naphthyl-Gruppen die Polymerisation und begünstigen die Ringbildung. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung¹⁰⁾, daß Substituenten die Polymerisationstendenz von Ringen verzögern.

W. RIED, Frankfurt/M.: *Synthesen und Eigenschaften heterocyclischer 7-Ring-Systeme.*

Heterocyclische 7-Ringsysteme entstehen, wenn man aromatische o-Diamine mit ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren umsetzt. Zunächst wird eine Amino-Gruppe an die Doppelbindung der Säure angelagert, dann tritt Lactam-Ringschluß zwischen der zweiten Amino- und der Carboxyl-Gruppe ein.

Bei der Anlagerung ungesättigter Säuren an Naphthylen-diamin(1,2) konnte nachgewiesen werden, daß die Aminogruppe in 1-Stellung zuerst reagiert und damit ein eindeutiger Reaktionsverlauf eintritt.

Die Ausweitung der Reaktion auf aliphatische Diamine (zunächst Äthylendiamin) stieß auf Schwierigkeiten. Acrylsäure und Methacrylsäure lieferten glasartige Polymerisationsprodukte. Crotonsäure ließ sich unter speziellen Bedingungen zu 2-Methyl-piperazin-3-carbonsäure umsetzen; daneben entstand viel Piperazin. Zimtsäure bildete kein cyclisches Produkt, sondern Äthylen-dizimtsäure-diamid. Mit Sorbinsäure entstanden ausschließlich Eigenkondensationsprodukte dieser Säure.

Monocyclische 7-Ringe mit zwei N-Atomen bilden sich überraschend glatt aus Äthylendiamin und 1,3-Diketonen (Acetyl-aceton und Benzoyl-aceton); Dibenzoyl-methan und 1,3-Diketohydrinden setzen sich nicht um. In der aromatischen Reihe sind entspr. Versuche von J. Thiele gemacht worden.

Äthylendiamin setzt sich weiterhin glatt mit β -Ketosäureestern (Acetessig- und Benzoyl-essigerster) zu heterocyclischen 7-Ringen um. Die Reaktionen mit 1,3-Diketonen und β -Ketosäureestern ließen sich auf das Naphthylen-diamin(1,2) übertragen; es entstanden tricyclische Ringsysteme mit einem heterocyclischen 7-Ring. Die erhaltenen 7-Ringe wurden auf ihre Stabilität geprüft. Etwige Doppelbindungen im Hetero-7-Ring wurden katalytisch aufhydriert. Die in den hydrierten Ringen vorhandenen sek. Amino-Gruppen wurden in die Nitrosamine und diese durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in unsymmetrisch substituierte Hydrazine übergeführt.

Kondensierte heterocyclische 7-Ring-Systeme mit zwei N-Atomen und einem O-Atom im Ring, bilden sich durch Wasserabspaltung aus N-acylierten o-Amino-aldoxinen. Die Wasserabspaltung vollzieht sich über die Enolform der N-Acylgruppierung.

K. v. Auwers hatte vor 30 Jahren die erhaltenen Reaktionsprodukte als 1-Acyl-Indazole formuliert. J. Meisenheimer sprach sich für die Siebenringnatur der Produkte aus. Es wurden von uns zahlreiche Derivate der neuen 7-Ringe hergestellt und ihre Konstitution auf zweierlei Weise gesichert.

1.) Bei der katalytischen Hydrierung werden zwei Moleküle Wasserstoff aufgenommen und es entstehen unter Ringverengung und Wasserabspaltung Dihydrochinazoline, die sich durch Dehydrierung mit Na-eisen(III)-cyanid in Chinazolin-Abkömml-

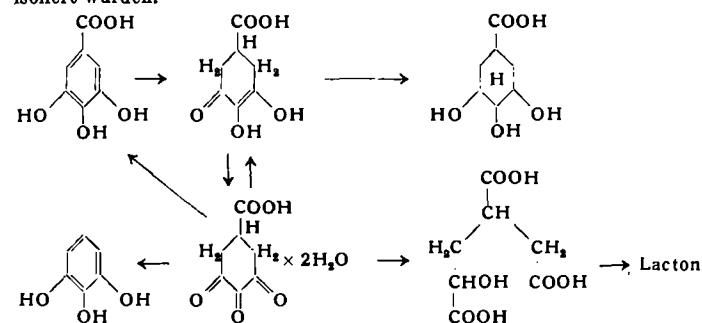
¹⁰⁾ W. H. Carothers, G. L. Dorough u. F. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. 54, 761 [1932].

linge überführen lassen, welche mit den Verbindungen identisch waren, die als Vergleichspräparate nach der Methode von A. Bischler hergestellt wurden.

2.) Die Methyl-Gruppe in 7-Stellung des 4,5-Benzo-7-methyl-(hept-1,2,6-oxiazins) ist ähnlich reaktionsfähig, wie die Methyl-Gruppe im 2-Methyl-benzoxazol und läßt sich mit Aldehyden und Nitroso-Verbindungen kondensieren. Im Falle der Indazol-Struktur dürfte diese Umsetzung unmöglich sein. Die große Zahl der hergestellten, substituierten Hepto-oxiazine zeigte, daß die Stabilität des 7-Ringes weitgehend von der Substitution abhängt.

WALTER MAYER, Heidelberg: *Über sechsringgliedrige carbocyclische Reduktone.*

Nach der Methode von B. Pecherer, L. M. Jampolsky und H. M. Wuest¹¹⁾ wurde Gallussäure mit Raney-Nickel in alkalischem Medium zur Dihydrogallussäure hydriert. Diese Substanz erwies sich wie das schon bekannte Dihydroxyrogallol als ein Redukton mit einer präfixierten α -Ketoendiol-Gruppe. Von beiden Reduktonen wurden Anilin-, Phenylhydrazin- und Methyl-Derivate dargestellt. Die Weiterhydrierung der Dihydrogallussäure ohne Alkali ergab in rund 50 proz. Ausbeute eine kristallisierte Hexahydro-gallussäure. Durch Dehydrierung mit Luft in wässriger eigenacider Lösung liefern beide Reduktone kristallisierte Dihydrate der entspr. Triketone, die als Triketon-Isomere des Pyrogallols bzw. der Gallussäure aufzufassen sind. Der Übergang zum aromatischen System tritt bereits unter sehr milden Bedingungen, z. B. durch Lösen in einer 10 proz. wässrigen Natriumacetat-Lösung ein. Bei der Triketogallussäure ist die Neigung zur Decarboxylation in diesem Übergangszustand ganz wesentlich verstärkt. So liefert sie bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Kaliumacetat nur Triacetyl-pyrogallol. Wässrige Natronlauge, selbst in 0,1 n Lösung, führt nicht zur Isomerisierung, sondern zur Ringaufspaltung. Triketopyrogallol liefert hierbei α -Oxyadipinsäure, während dieselbe Behandlung bei der Triketogallussäure zu den beiden Racematen der α -Oxy- γ -carboxy-adipinsäure führt, die in Gestalt der beiden Lacton-dicarbonsäuren isoliert wurden.



Ein Teil dieser Übergänge erscheint als Modell für die Biogenese gewisser Phenolcarbonsäuren (z. B. Chebulinsäure¹²⁾) der hydrolysierbaren Gerbstoffe von Bedeutung.

G. HENSECKE, Greifswald: *Aus der Chemie der Osonhydrazone.*

Obwohl die Osone zu den reaktionsfähigsten Zuckerderivaten gehören, haben sie für die präparative Chemie bisher keine Bedeutung erlangt. Ursache hierfür sind einerseits die mehr oder weniger umständlichen Darstellungsverfahren, zum anderen das mangelnde Kristallisierungsvermögen. Es ist bisher nicht gelungen, ein Oson der Hexosen oder Pentosen kristallisiert zu erhalten.

Bereits E. Fischer hat durch Einwirkung von asym. Methylhydrazin auf Fructoson-Lösung ein kristallisiertes Fructoson-methylphenylhydrazon (I) isoliert und beschrieben. Für dieses Oson-Derivat wurde von uns der Konstitutionsbeweis geführt und zahlreiche ergiebige Darstellungsverfahren ausgearbeitet. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß zahlreiche asym. Hydrazine geeignet sind, Osone in Form kristallisierter Osonhydrazone abzuscheiden. Diese Reaktion, in Verbindung mit dem Verhalten prim. unsubstituierter Hydrazine gestatten Rückschlüsse auf die Konstitution der Osone. Auf diesem Wege wurden die kristallisierten Osonhydrazone der D-Galaktose, L-Sorbose und L-Arabinose dargestellt.

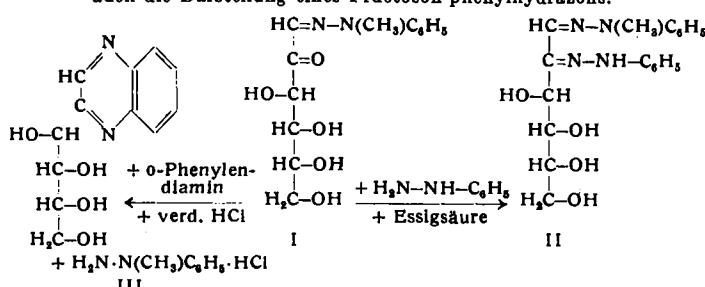
Die Osonhydrazone besitzen großes theoretisches Interesse, da sie als die bisher hypothetischen Zwischenprodukte bei der Oson-Bildung aufgefaßt werden können. Sie kondensieren in essigsaurer Lösung mit prim. Hydrazinen quantitativ zu entspr. Mischosazonen (II). In mineralsaurer Lösung tritt leicht Abspaltung des Hydrazin-Restes ein. Die Osonhydrazone ähneln deshalb in

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 2587 [1948].

¹²⁾ Ö. Th. Schmidt u. W. Mayer, Liebigs Ann. Chem. 571, 1 [1951].

ihrer Reaktionsfähigkeit den freien Osonen und sind für die Darstellung zahlreicher Chinoxalin-(III) und Pteridin-Derivate hervorragend geeignet.

Durch partielle Hydrolyse des Fructose-phenylosazons gelang auch die Darstellung eines Fructoson-phenylhydrazons.



D. JERCHEL, Mainz: Zur Oxydation der Alkylpyridine.

Selendioxyd wurde bisher bei der Oxydation von Alkylpyridinen in indifferenten Lösungs- und Verdünnungsmitteln verwendet. Dabei erhielt man Pyridincarbonsäuren in meistens unbefriedigenden Ausbeuten. Arbeitet man jedoch ohne Verwendung von zugesetztem Lösungsmittel, so können entweder beim Siedepunkt des betr. zu dehydrierenden Alkylpyridins oder besser bei 90 bis 120 °C die Carbonsäuren in recht guten Ausbeuten erhalten werden.

Pyridin und β-Picolin, sowie Chinolin und Isochinolin bilden unter Wasserausschluß mit SeO₂ kristallisierte SeO₂-Verbindungen, deren Formulierung analog derjenigen von SO₂-Solvaten tert. Amine vorgeschlagen wird. Aus der SeO₂-Verbindung von β-Picolin (C₈H₇N·2SeO₂) läßt sich nach thermischer Reaktion Nicotinsäure erhalten.

Die papierchromatographische Identifizierung der Alkylpyridine¹³⁾ wurde durch Überführung der Basen in ihre N-Oxyde verbessert. Auf diese Weise war es möglich, z. B. Methyl- und Äthylpyridine auf dem Papier zu trennen oder auch Pyridin und Chinolin in Basengemischen nachzuweisen. Eine präparative Trennung von Alkylpyridinen, deren Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen, ist durch fraktionierte Destillation der N-Oxyde zu erreichen. Zur einfachen Bestimmung von R_f-Werten in Papierchromatogrammen wurde ein Proportionalzirkel demonstriert.

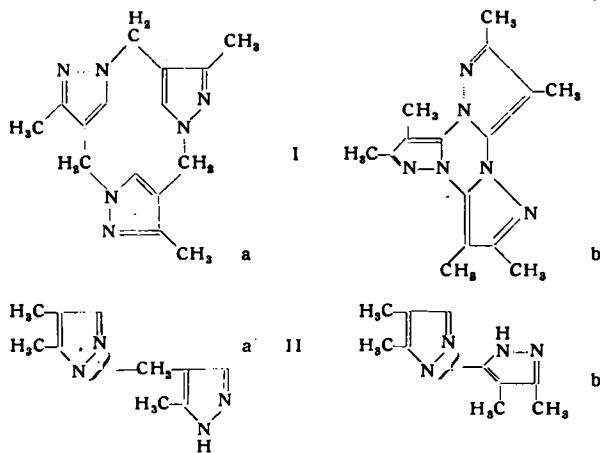
R. HÜTTEL, München: Die Halogenierung der Pyrazole.

Die Substitutionsgesetze bei der Halogenierung des Pyrazols und seiner Homologen wurden untersucht.

Bei der Umsetzung mit den Elementen Chlor, Brom und Jod tritt bevorzugt Substitution in 4-Stellung ein. Unter besonderen Bedingungen (Katalyse beim Brom, Reaktion nach Derbyshire beim Jod) können auch die benachbarten Stellungen (3 und 5) substituiert werden.

Bei durch CH₃ besetzter 4-Stellung tritt mit Brom (falls keine m-dirigierenden Substituenten in 3 vorhanden sind) eine dehydrierende Kondensation ein, die die NH-Gruppe und eine CH-Bindung erfaßt. Da noch nicht sicher festgelegt werden konnte, welche CH-Bindung reagiert, kommen z. B. für das Trimere aus 3,4-Dimethylpyrazol die beiden Formeln Ia und b, für das Dimere IIa und b in Betracht. Mit Jod tritt keine dehydrierende Kondensation ein, wohl dagegen mit Chlor, doch folgt in diesem Fall Weiterchlorierung der Kondensationsprodukte.

Der primäre Angriff der Halogene geschieht am Stickstoff, z. B. sind N-Brom-pyrazoliumbromide fassbar. Von diesem Verbindungstyp aus können (bei freier NH-Gruppe) durch Abspaltung



¹³⁾ D. Jerchel u. W. Jacobs, diese Ztschr. 65, 342 [1953]; 66, 298 [1954].

von Halogenwasserstoff N-Halogenpyrazole entstehen, die aber nur im Falle des Jods zur Isolierung genügend beständig sind.

Mit Chlor tritt Chlorierung der CH₃-Gruppen bis zu CCl₃ in 3- und 5-Stellung, nicht dagegen in 4-Stellung ein. Diese Substitution gelingt schon bei normaler Temperatur und Ausschluß von Licht und Peroxyden und zwar umso vollständiger, je mehr C-ständige Methyl-Gruppen vorhanden sind.

H.-J. TEUBER, Heidelberg: Zur Kenntnis der Aminoxyde und über neue Oxydationen in der Strychnin-Reihe.

Es wurde versucht, Strychninoxyd nach Polonovski¹⁴⁾ umzulagern. Da Strychninoxyd mit Essigsäureanhydrid allein nicht¹⁵⁾ reagiert, wurde ein Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid verwendet, das eine lebhafte, exotherme Reaktion unter CO₂-Abspaltung hervorruft. Man isoliert je nach Reaktionstemperatur 24–37 % Pseudostrychnin sowie geringe Mengen Strychninessigsäure und N-Acetyl-sek.-pseudostrychnin. Außerdem entstehen 23–42 % (Reaktion bei 0° bzw. 100 °C) Strychnin, d. h. ein erheblicher Teil des Strychninoxyds wird nicht umgelagert, sondern reduziert. Die eine Ursache für das Auftreten von Strychnin wird darin erblickt, daß im Gegensatz zu der von Polonovski untersuchten Reaktion der N-Oxyde methylierter Basen kein flüchtiger Aldehyd (Formaldehyd) entsteht, sondern daß infolge der ringförmigen Verknüpfung der drei Liganden des Stickstoffs die durch Umlagerung gebildete Aldehyd-Gruppe in der Moleköl bleibt und durch noch nicht umgesetztes Aminoxyd zur Carbonsäure oxydiert wird. Diese Disproportionierung des Aminoxyds scheint zu einem Abbau, nämlich in die C₂₀-Reihe zu führen. Es wird erwogen, daß das dem Stickstoff und zugleich der Doppelbindung benachbarte (oder das an der Äther-Bindung beteiligte¹⁶⁾) C-Atom über die Zwischenstufe einer Acrylsäure als CO₂ eliminiert wird. Man isoliert eine neutrale, schwach positiv drehende Aminosäure C₂₂H₂₄O₄N₂ (~10 % d.Th.), die das Acetyl-Derivat eines C₂₀-Abbauprodukts mit der Gruppierung > N_b·CH₂·CO₂H sein könnte.

Ferner wird Pyridin-N-essigsäure isoliert. Die Kondensation des Pyridins mit Essigsäureanhydrid¹⁷⁾ verläuft unter dem dehydrierenden Einfluß des Strychninoxyds, von dem 15–20 % (berechnet aus der Ausbeute an Pyridinessigsäure) so reduziert werden. Pyridin-N-oxyd, das nach Art einer hypothetischen „Ummaminooxydierung“ vielleicht entstehen könnten, ließ sich nicht nachweisen¹⁸⁾. Möglicherweise ergibt sich so ein neuer Gesichtspunkt für die Biosynthese der im Pflanzen- und Tierreich weit verbreiteten Betaine. N-Benzyl-piperidinoxyd liefert beim Erhitzen mit einer sehr verdünnten Kaliumchromat-Lösung¹⁹⁾ etwas Benzaldehyd.

H. BEYER und E. BULKA (mit D. Behrens), Greifswald: Über die Synthese von Thiazolyl-(2)-hydrazinen und einige Umlagerungen in der Thiazol-Reihe (vorgetr. von E. Bulka)²⁰⁾.

S. HÜNIG, Marburg-L.: Über den Chemismus der oxydativen Kondensation von p-Phenyldiaminen mit Phenolen zu Indoanilin-Farbstoffen.

Die Reaktion ist bemerkenswert, weil sie schon mit schwachen Dehydrierungsmitteln sehr rasch und glatt verläuft. Es ist zu klären, welche Oxydationsstufe des hier stets verwendeten p-Amino-dimethylanilins mit der phenolischen Komponente reagiert.

In Frage kommen Wursters Rot oder das Dimethyl-chinon-diumoniumsalz. Letzteres konnte nach der Vorschrift von Willstätter nicht erhalten werden. Dagegen entsteht es glatt durch Disproportionierung von Wursters Rot in wasserfreiem Eisessig, der überschüssige Perchlorsäure enthält. Es ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, das sich in Wasser und Methanol sofort zerstellt, in Acetonitril einige Zeit beständig ist.

Bei vergleichenden Kupplungen von p-Aminodimethylanilin, Wursters Rot und Dimethyl-chinon-diumoniumsalz mit Chlornaphthol, jeweils in Gegenwart von Eisen(III)-cyanid, entsteht stets praktisch quantitativ Chlor-naphtholblau. Die zeitliche Verfolgung ergibt, daß Dimethyl-chinon-diumoniumsalz unmittelbar kuppeln kann, erlaubt aber noch keine Entscheidung, ob Wursters

¹⁴⁾ M. u. M. Polonovski, Bull. soc. chim. France [4], 41, 1190 [1927].
¹⁵⁾ Vgl. auch das negative Verhalten des Solanidan-N-oxyds: S. Szilpogé, Helv. chim. Acta 34, 843 [1951].

¹⁶⁾ Vgl. R. Robinson in J. W. Cook: Progress of organic chemistry, London 1952, Bd. 1, S. 16.

¹⁷⁾ Vgl. die oxydative Quaternierung des Pyridins mit Methylketonen (gewöhnlich durch Brom oder Jod): E. B. Barnett, J. W. Cook u. E. P. Driscoll, J. chem. Soc. [London] 123, 503 [1923]; F. Kröhne, diese Ztschr. 65, 605 [1953], dort auch Literaturhinweise.

¹⁸⁾ Nach E. Ochiai u. Katada reagiert Pyridinoxyd mit Essigsäure-anhydrid erst oberhalb von 140 °C und zwar unter Umlagerung zu α-Pyridon: J. org. Chemistry 18, 544 [1953].

¹⁹⁾ Vgl. A. S. Bailey u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1948, 703. Das neutrale Nebenprodukt „Oxostrychnin“ (R. B. Woodward u. Mitarb.) kommt möglicherweise auch durch Disproportionierung zustande.

²⁰⁾ Erscheint demnächst ausführlich in den Chem. Ber.

Für das glasige Selen wurde die 1. Koordinationszahl 2 mit einer Genauigkeit von 5 % gefunden. Der Abstand zwischen den diese Phase aufbauenden Selenringen ist wiederum aufgeweitet gegenüber der zu dichten Packung des hexagonalen Selen^{25, 26}. Die Packung ist sonst wie in Molekellgittern entsprechend der Raumerfüllung ziemlich dicht.

Eine amorphe erstarrte Schmelze von gleichen Teilen Arsen und Selen ergab als 1. Koordinationszahl genau den erwarteten Wert von 2,5.

H. HAHN, Kiel: Über die Strukturen einiger Sulfid-Phasen des Titans und Zirkons.

Wochenlanges Temperi von Titansulfid-Präparaten geeigneter Zusammensetzung ergab unter bestimmten Bedingungen gut ausgebildete Kristalle der Zusammensetzung TiS und Ti₂S, die eine röntgenographische Strukturaufklärung gestatteten. TiS kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit $a = 3,41_0$ kX; $c = 26,4_1$ kX; $c/a = 7,74$ bzw. $a = 9,02$ kX; $\alpha = 21,8^\circ$; mit 9 Formeleinheiten in der hexagonalen Elementarzelle, Raumgruppe D_{3d}⁵. Das Gitter des TiS ist aus drei aufeinandergestellten Zellen vom NiAs-Typ, die in der 110 Ebene um $a/\sqrt{3}$ verschoben sind, aufgebaut. Zwischen den einzelnen Zellen vom NiAs-Typ befindet sich noch jeweils eine Schwefelschicht. Ti₂S kristallisiert ebenfalls hexagonal-rhomboedrisch mit den gleichen Gitterdimensionen wie beim TiS und 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle und der gleichen Raumgruppe. Die Struktur des Ti₂S unterscheidet sich von der des TiS nur dadurch, daß im Ti₂S die Titan-Atome ein annähernd kubisch-dicht gepacktes Gitter bilden, in dessen Oktaederlücken sich der Schwefel befindet, während beim TiS der Schwefel ein annähernd hexagonal dicht gepacktes Gitter bildet und das Titan die Oktaederlücken besetzt. Beide Strukturen zeichnen sich durch starke Fehlbewertung aus, die etwa dem Grad der Fehlbewertung bei den Sulfiden vom NiAs-Typ der Übergangselemente entspricht.

Die von Strotzer und Billz²⁷) angegebenen Phasengrenzen der niederen Zirkonsulfide konnten nicht bestätigt werden. Wochenlanges Temperi von Präparaten geeigneter Zusammensetzung führte zu einer kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Phase der Zusammensetzung ZrS_{1,5} bis ZrS_{2,5} mit den Gitterkonstanten von $a = 10,24$ bis 10,22 kX. Die Struktur dieser Phase - Raumgruppe O_h⁷ - leitet sich von der NaCl-Struktur ab. Die Schwefel-Atome bilden ein kubisch-dicht gepacktes Gitter, in dessen Oktaederlücken das Zirkon zum Teil geordnet, der Rest statistisch verteilt ist. Diese Struktur, die durch eine starke Fehlbewertung stabilisiert ist, bedingt den großen Homogenitätsbereich dieser Phase. Beim Temperi von Präparaten der Zusammensetzung ZrS wurden kubische Kristalle gewonnen, deren Drehkristalldiagramme sich kubisch indizieren ließen mit $a = 5,24_0$ kX und eine reine NaCl-Struktur aufweisen. Außerdem wurden tafelförmige Kristalle der Zusammensetzung ZrS_{0,75} erhalten, deren Diagramme sich tetragonal indizieren ließen mit $a = 3,54_0$ kX; $c = 8,05_0$ kX; $c/a = 2,27_1$ mit etwa 4 Zirkon-Atomen in der Elementarzelle (starke Fehlbewertung). Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit B. Harder ausgeführt.

H. FÖPPL, Münster: Beitrag zur Kenntnis der Oxyde der Alkalimetalle.

Während man die Strukturen der Alkalioxyde vom Typ M₂O und MO₂ seit langem kennt, ist von den Oxyden M₂O₃ bisher nur die Struktur des Li₂O₃ bekannt. Pulveraufnahmen der anderen Alkali-Peroxyde sind sehr linienreich; eine Strukturaufklärung war nur aus Drehkristallaufnahmen zu erwarten. Einkristalle von wenigen Zehntel mm Durchmesser konnten beim Na₂O₃ durch tagelanges Temperi knapp unter dem Schmelzpunkt (wenig über 600 °C) erhalten werden. Die Auswertung der Drehkristallaufnahmen in Verbindung mit der Intensitätsrechnung ergab, daß Na₂O₃ in der Raumgruppe C_{1h}⁸ mit drei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Wie bei allen anderen bekannten Peroxyd-Strukturen der Alkalien und Erdalkalien sind die O₂⁻-Gruppen parallel (längs der c-Achse) ausgerichtet; jede Gruppe ist von insgesamt 9 Na⁺ umgeben. Die Anordnung der Na⁺ entspricht der einer etwas verzerrten hexagonalen dichten Kugelpackung. Es besteht eine gewisse Verwandtschaft zum Fe₂P-Gitter.

Für die Darstellung der übrigen normalen Peroxyde hat sich der Abbau der Oxyde vom Typ MO₂ als beste Möglichkeit zur Erzielung von Einkristallen erwiesen. Eingewogene Mengen in der Größenordnung von 0,1 g lassen sich bei 300° bis 350 °C im Al-Schiffchen unter Hg-pumpenvakuum innerhalb von 1 bis 2 Tagen zum M₂O₃ abbauen. Es gelang, von K₂O₃ und von Rb₂O₃ winzige Kristalle unter dem Mikroskop herauszupräparieren und unter

²⁵⁾ F. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 151 [1943] u. A. R. v. Hippel, J. chem. Physic. 16, 372 [1948].

²⁶⁾ E. F. Strotzer u. W. Billz, Z. anorg. allg. Chem. 242, 249 [1939].

Luftabschluß zur Röntgenaufnahme zu bringen. Es handelt sich um fast farblose, harte Kristalle, die äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Beim Rb₂O₃ ließ sich Raumgruppe und Struktur ermitteln, während für das K₂O₃ noch keine mit den gefundenen Intensitäten in Einklang stehende Strukturannahme vorliegt. Über die neu gefundenen Gitter gibt Tabelle 1 Auskunft.

	Z	a(kX)	b(kX)	c(kX)	c/a	Inkr. O ₃	Dichte (g/cm ³) Pykn.	Dichte (g/cm ³) röntg.	Raumgr.
Na ₂ O ₃	3	6,194		4,462	0,720	16,8	2,60	2,62	C _{1h}
K ₂ O ₃	4	6,69	7,00	6,466	—	13,7	2,40	2,41	
Rb ₂ O ₃	2	4,19	7,06	5,96	—	13,0	3,65	3,82	D _{2h}

U. WANNAGAT, Aachen: Verbindungen der Siliciumtetrahalogenide mit aromatischen N-Heterocyclen.

Im System Siliciumtetrahalogenid-Pyridin werden von SiF₄, SiCl₄, SiBr₄ und SiHCl₃ unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (rund 30 kcal pro Mol) Verbindungen des Typs SiHlg₄Py₂, von SiJ₄ allein eine Verbindung des Typs SiHlg₄Py₄ gebildet. Dem Pyridin verwandte Heterocyclen wie α -Picolin, Collidin, Chinolin und Acridin reagieren nur mit SiJ₄ zu Verbindungen der Zusammensetzung SiJ₄·4 α -Picolin (usw.). Methylchlorsilane sowie Kohlenstoff-tetrahalogenide verbinden sich nicht mehr mit Pyridin. Man kann auch nicht Thiophen an Stelle des Pyridins mit SiCl₄ umsetzen. Die Literaturangaben über SiF₄Py₂ und SiBr₄Py₂ ließen sich bestätigen, die Existenz eines SiCl₄Py₂ konnte sichergestellt werden. Dagegen existieren nicht die Verbindungen 2 SiF₄·3 Chinolin und SiCl₄·2 Chinolin. Für die Existenz von Zwischenverbindungen mit anderen Zahlenverhältnissen als 1:2 bzw. 1:4 ergaben sich aus kalorimetrischen Titrationen keine Anhaltspunkte. Pyridin läßt sich aus den Verbindungen durch alkalische Zersetzung quantitativ zurückgewinnen. Eine Diskussion über die Konstitution führt zu den wahrscheinlichsten Formeln [SiHlg₄Py₂] und [SiPy₄]Hlg₄. Die Pyridin-Verbindungen können im Sinne einer Schotten-Baumannschen Reaktion zu Tetraalkoxysilanen umgesetzt werden. Chlorwasserstoff wirkt unter Pyridin-Entzug oder gleichzeitigem Austausch des an Si gebundenen Halogens gemäß a) SiHlg₄Py₂ + 2 HCl \rightarrow SiHlg₄ + 2 Py · HCl und b) SiHlg₄Py₂ + 4 HCl \rightarrow SiCl₄ + 2 Py · HHlg + 2 HHlg ein (Hlg = F und Cl nach a, = Br und J nach b). SiCl₄ und SiHCl₃ lassen sich durch Zugabe von Chinolin leicht von gelöstem HCl befreien. Die Ausbeute von SiJ₄ werden bei der Darstellung aus den Elementen durch Zugabe von Cu-Pulver zum Si wesentlich erhöht.

E. ALLENSTEIN, Stuttgart: Über einige Chloramin-Anlagerungsverbindungen.

Es wurde versucht, von den N-Chlor-Derivaten des Ammoniaks und der Amine NH₂Cl, N(CH₃)₂Cl, N(C₂H₅)₂Cl, N(CH₃)Cl₂, N(C₂H₅)Cl₂ und NCl₃ BF₃-Anlagerungsverbindungen und Sulfate darzustellen, um festzustellen, in welchem Maße die nukleophilen Eigenschaften des Stickstoffs durch Chlor-Substituenten gemindert werden.

Während die Versuche beim NCl₃, N(CH₃)Cl₂ und N(C₂H₅)Cl₂ ergebnislos blieben, gelang es vom N(CH₃)₂Cl und vom N(C₂H₅)₂Cl BF₃-Anlagerungsverbindungen oder Hydrogensulfate darzustellen. Die aus absolut ätherischer Lösung dargestellten Verbindungen F₃B:N(CH₃)₂Cl und [H:N(CH₃)₂Cl]HSO₄ sind weiß und kristallin und hydrolyseren bereits an feuchter Luft schnell unter Freiwerden des N(CH₃)₂Cl. Zwischen 82° und 85 °C beginnen sich beide Verbindungen unter Dismutation des N(CH₃)₂Cl in N(CH₃)₂ und NCl₃ thermisch zu zersetzen. Im ultravioletten Licht zersetzen sich beide Verbindungen unter Abspaltung von Cl₂. Außerdem konnten bisher als Reaktionsprodukte der Lichtzerersetzung N(CH₃)₂H und (H₂C₂N-CH₂-N(CH₃)₂ nachgewiesen werden. Das im Gegensatz zum Hydrogensulfat in Äther zu 5 bis 6 % lösliche F₃B:N(CH₃)₂Cl reagiert langsam mit dem Äther unter Bildung von α -Chlor-diäthyläther. Das in ätherischer Lösung dargestellte BF₃-Anlagerungsprodukt und das Hydrogensulfat des N(C₂H₅)₂Cl ist bereit bei Zimmertemperatur nur sehr kurze Zeit beständig. Deshalb konnte bisher nur die Existenz eines Monosäurerats des [H:N(C₂H₅)₂Cl]HSO₄ durch Analysen bestätigt werden.

Die Umsetzungen von BF₃ mit NH₂Cl in ätherischer Lösung und in wasserfreiem Zustand führten regelmäßig zur sofortigen Zersetzung des NH₂Cl, im zweiten Falle unter Bildung von F₃B:NH₃, NH₄Cl, N₂ und NCl₃. Untersuchungen von Marckwald und Wille²⁸) über den katalytischen Einfluß von Säuren auf den NH₂Cl-Zerfall im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Zersetzung des NH₂Cl unter dem Einfluß von Aczeptoren über die Bildung von Anlagerungsverbindungen läuft.

²⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1319 [1923].

Durch Copolymerisation des N-Vinylpyrrolidons mit Verbindungen die zwei Doppelbindungen enthalten, kann man Substanzen herstellen, die besonders durch ihre begrenzte Quellbarkeit in Wasser und wässrigen Lösungen interessant sind. Die Quellungsgrade eines mit Diallyl vernetzten Polyvinylpyrrolidons in verschiedenen Flüssigkeiten zeigt Tabelle 1.

Flüssigkeit	Quellungsgrad	Flüssigkeit	Quellungsgrad
Propanol 1	25,6	Athyldiamin	15,8
Athanol	24,8	N-Vinylpyrrolidon	15,2
Isoamylalkohol	24,8	Aceton	2,1
Methanol	24,0	Methyläthylketon	2,0
Wasser	19,7	Cyclohexanon	1,9
Benzylalkohol	19,5	Dioxan	1,6
n-Octanol	19,1	Träthylamin	1,07
Benzylamin	17,1	Tetrachlorkohlenstoff	1,03
prim. Phenyläthylalkohol	16,9	Benzol	1,02
Chloroform	16,7	Isopropyläther	1,0

Tabelle 1

Als Quellungsgrad ist der Quotient aus dem Volumen der gequollenen und der ungequollenen Substanz angegeben.

Man sieht, daß besonders Stoffe, die mit dem Pyrrolidonring Wasserstoffbrücken bilden können, gute Quellungsmittel sind. Der Gleichgewichtscharakter der Quellung geht besonders aus der gut reproduzierbaren Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades hervor. In gut quellenden Flüssigkeiten nimmt der Quellungsgrad mit steigender Temperatur ab, in den schlecht quellenden zu.

Der Einfluß verschiedener im Wasser gelöster Stoffe auf den Quellungsgrad wurde untersucht. Bemerkenswert ist die Herabsetzung der Quellung durch höherwertige Anionen bei größerer Konzentration.

Während in vielen Fällen (Elektrolyte, Harnstoff, Rohrzucker, Methylenblau) keine bevorzugte Aufnahme des gelösten Stoffes durch das Gel stattfindet, besitzen die Polyvinylpyrrolidon-Gele eine große Aufnahmefähigkeit für einige anionische Farbstoffe, besonders für substantive und für Jod.

W. NODDACK und G. LINDEMANN, Bamberg: Zur Photochemie phototroper Stoffe.

Nach Markwald bezeichnet man als phototrop solche Stoffe, die bei Belichtung ihre Farbe ändern und im Dunkel die ursprüngliche Farbe wieder annehmen.

Bei phototropen Substanzen sind bisher keine anderen physikalischen Eigenschaften bekannt, die sich parallel der Lichtabsorption ändern.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, mit dem die Farbänderungen phototroper Stoffe durch Messung der Reflexion quantitativ verfolgt werden konnten. Die Untersuchung des Salicylal-m-toluidine ergab, daß die Quantenausbeute bei Beginn der phototropen Reaktion etwa 100 beträgt. Während des Reaktionsablaufes sinkt die Quantenausbeute bis herab zu 1. Dieses Verhalten wird reaktionskinetisch diskutiert. Die Dunkelreaktion gehorcht einer Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung. Auf Grund dieser und anderer Ergebnisse wird die Ansicht vertreten, daß die Lichtumwandlung gelb-rot der Salicylal-anile durch die Aufhebung intramolekularer Wasserstoffbrücken in den Molekülen der gelben Form und Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen im Molekulgitter verursacht wird.

L. HOLLECK und D. ECKARDT, Hamburg und Bamberg: Termaufspaltung im Absorptionsspektrum einiger Seltenen Erden als Nachweis komplexer Bindung (vorgetr. von D. Eckardt).

Der Nachweis des Vorliegens von Komplexen in Lösung, insbes. auch von verschiedenenartigen Komplexen nebeneinander, stößt meist — sofern dieser überhaupt möglich bzw. eindeutig durchführbar ist — auf Schwierigkeiten. Aufspaltungen von Liniengruppen im Absorptionsspektrum von Seltenen Erden erweisen sich für diese Elemente als geeignet, den Nachweis der Bindung freier Ionen zu Komplexen zu führen. Im vorliegenden Fall wurden vor allem organische Oxsäuren und Amino-Polyessigsäuren untersucht. Verschiedene Komplexe, denen auch verschiedene Feldsymmetrie um das betreffende Erden-Ion zuzuschreiben ist, ergeben verschiedene Aufspaltungsbilder. Stabilitätsbereiche verschiedener Komplexe lassen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Lösungszusammensetzung, insbes. dem Verhältnis Selte-ne Erde: Komplexbildner, abgrenzen, und das Nebeneinander-vorliegen an Überlagerungen von Aufspaltungskomponenten fest-

stellen. Gleiche Aufspaltungsbilder bei ein und derselben Seltenen Erde und verschiedenen Komplexbildnern bedeuten gleichen Komplextyp. Die Gesamttextinktion des Erdenabsorptionsspektrums ist bei Komplexbildung erhöht. Die Empfindlichkeit des Ansprechens verschiedener Erden ist unterschiedlich und zeigt innerhalb der Seltene-Erden-Reihe einen Gang. Seltene Erden mit äquivalenter Elektronenanordnung (bei verkehrter Multiplettage), so von Neodym und Erbium oder Praseodym und Thulium, zeigen analoges Verhalten hinsichtlich Termaufspaltung und Empfindlichkeit. Einige Komplexe, insbes. der Äthylendiamintetraessigsäure und der o-Cyclohexandiamin-tetraessigsäure, wurden isoliert und deren Struktur bestimmten spektralen Aufspaltungsbildern zugeordnet.

W. BUES, Stuttgart: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Salzschmelzen.

Ramanspektren von Salzschmelzen können in einer Anordnung erhalten werden, die die Oberfläche der Schmelze sowohl als Eintritts- wie auch als Austrittsfenster benutzt.

Die Schmelze befindet sich in einem Fingertiegel und wird von oben mit einem Quecksilberbrenner bestrahlt. Mit Hilfe eines Schirmes und einer Blende kann am Brenner vorbei ebenfalls von oben die Raman-Streuung beobachtet werden. Die Reflexion des Primärlichtes am Tiegelboden muß durch geeignete Einsätze verhindert werden.

Ramanspektren

	LiNO ₃ (280 °C)	NaNO ₃ (320 °C)	KNO ₃ (350 °C)
ω _{2,3}	716 (2)	716 (2)	716 (2)
ω ₁	1061 (10)	1054 (10)	1048 (10)
ω _{3,5}	{ 1367 (2d) 1471 (2d)	1383 (2d)	1381 (2d)
2·ω ₆	1638 (2)	1656 (2)	1660 (2)

Es zeigt sich eine Kationenabhängigkeit der Frequenzen ω₁ und 2·ω₆ (Oberton des im Raman-Effekt verbotenen Grundtons ω₆). Die Frequenz ω_{3,5} ist beim LiNO₃ aufgepaltet. (Unsymmetrie, hervorgerufen durch die stark polarisierende Wirkung des Lithium-Ions auf das Nitrat-Ion).

NaPO₄ (650 °C)

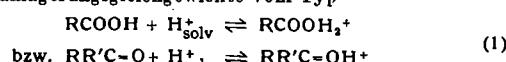
305 (1)	412 (2)	510 (2)	599 (3)	685 (5d)
804 (2)	922 (3)	960 (2)	1028 (2)	1151 (10)
1230 (2)	1266 (3)	1340 (1)	1395 (3)	

Die große Zahl von Linien beweist den polyanionischen Charakter des PO₄³⁻-Ions. Das Spektrum ändert sich nicht bis zu Temperaturen von 850 °C. Die hohe Lage der Pulsationsfrequenz 1151 cm⁻¹ gegenüber dem Phosphat-Ion (930 cm⁻¹) und dem Pyrophosphat-Ion (1020 cm⁻¹) wird durch Änderung des Bindungscharakters der nicht in der Kette gebundenen Sauerstoff-Atome erklärt. (PO₄³⁻ 1^{1/4}, P₂O₇⁴⁻ 1^{1/3}- und (PO₃)_n^{1- 1^{1/2}}-Bindung).

H. J. HOFMANN, Nürnberg: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Phosphaten²⁹⁾.

A. WELLER und W. URBAN, Stuttgart: Lichtabsorption und Fluoreszenz aromatischer Carbonsäuren in extrem sauren Lösungen.

Protonenanlagerungsgleichgewichte vom Typ



in extrem sauren Lösungsmitteln, wie Gemischen von H₂O—H₂SO₄ können optisch auf Grund der Verschiedenheit der Absorptionspektren von Base (RCOOH bzw. RR'C=O) und korrespondierender Säure (RCOOH_{solv}⁺ bzw. RR'C-OH⁺) untersucht werden. Die Erweiterung der p_H-Skala zu negativen Werten durch Hammet und Deyrup³⁰⁾ erlaubt es, die pK-Werte dieser Gleichgewichte festzulegen (vgl. Tab.).

RCOOH	pK	pH _u
Benzoesäure	-7,26 ± 0,16	0,0
α-Naphthoësäure	-6,90 ± 0,1	1,5
β-Naphthoësäure	-6,86 ± 0,1	1,5
Pyrenkarbonsäure	-6,37 ± 0,1	0,5
Acetophenon	-6,03 ± 0,15	-1,0

Tabelle 1

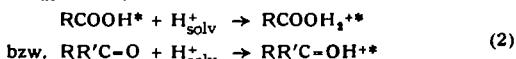
pH_u ist der pH-Wert, bei dem ungefähr der Fluoreszenzumschlag eintritt

Aus der spektralen Lage der korrespondierenden Absorptionspektren kann man entnehmen, daß die Basen im angeregten Zustand (RCOOH^{*} bzw. RR'C=O^{*}) wesentlich stärker basisch sind als im Grundzustand.

²⁹⁾ Vgl. Naturwiss. 41, 94 [1954].

³⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 2721, 4293 [1932].

Es war deshalb zu erwarten, daß für den Fluoreszenzumschlag³¹⁾, dem die Reaktion



zugrunde liegt, die Lösung sehr viel weniger sauer sein muß als für den Absorptionsumschlag (1).

Die im pH -Bereich zwischen +3 und -9 aufgenommenen Fluoreszenzspektren der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen bestätigen diese Annahme und zeigen, daß die Protonenanlagerungsreaktion so schnell verläuft, daß sie innerhalb der Lebensdauer der angeregten Molekülen ($\sim 10^{-8}$ sec) zum Teil praktisch vollständig ablaufen kann.

E. LIPPERT, Stuttgart: *Fluoreszenz aromatischer Nitroverbindungen.*

Aromatische Nitro-Verbindungen $\text{R}_\text{ar}-\text{NO}_2$ in verdünnten Lösungen können bei Anregung durch Licht der langwelligen Absorptionsbande innerhalb von 10^{-12} bis 10^{-9} sec über einen instabilen Elektronenzustand in die Radikale $\text{R}_\text{ar}\cdot$ und $\cdot\text{NO}_2$ zerfallen, wenn die zur Emission des Fluoreszenzlichtes zur Verfügung stehende Energie größer wird als die Trennungsenergie. Durch Variation des Mischungsverhältnisses von Mischungen aus je einer polaren und einer unpolaren organischen Flüssigkeit als Lösungsmittel läßt sich die Frequenzlage des Fluoreszenzmaximums von zwitterionischen Nitro-Verbindungen kontinuierlich verschieben. Durch Erhöhung des Anteils der unpolaren Komponente läßt sich die Fluoreszenz blauverschieben, bis die Intensität bei einer bestimmten „Grenzfrequenz“ plötzlich auf Null absinkt. Die Grenzfrequenzen sind, umgerechnet in Kcal/Mol: 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben 56,6; 4-Amino-4'-nitrostilben 53,2; 4-Methoxy-4'-nitrostilben 52,8; 4-Methyl-4'-nitrostilben 51,7; 4-Dimethylamino-4'-nitrodiphenyl 53,4; 4-Amino-4'-nitrodiphenyl 52,5 (Genauigkeit ± 1 Kcal/Mol). Diese Werte entsprechen den zu erwartenden, aber anderweitig noch nicht gemessenen Trennungsenergien dieser Verbindungen. (Die bis heute am besten gesicherte Trennungsenergie einer Nitro-Verbindung ist der aus der thermischen Zersetzung bestimmte Wert 51 bzw. 53 für Nitromethan). Die Methode soll auf Molekülen mit einer anderen schwachen Bindung als $\text{R}_\text{ar}-\text{NO}_2$ erweitert werden, z. B. $\text{R}_\text{ar}-\text{Br}$ und $\text{R}_\text{ar}-\text{SCH}_3$. Arbeiten sind im Gang, die Radikale als Polymerisationskatalysatoren nachzuweisen und zu verwenden. In Lösungsmittel-Mischungen, in denen die Substanz etwa mit der Grenzfrequenz fluoresziert, wird sich die Radikalbildung durch geringe Variation des Mischungsverhältnisses in weiten Grenzen verschieben lassen. An Hand eines Kreisprozesses wird der gefundene Zusammenhang zwischen der Grenzfrequenz und der Trennungsenergie im einzelnen erläutert. Darüber hinaus wird ganz allgemein die bekannte experimentelle Erfahrung theoretisch begründet, daß die an Gasen und in verd. Lösungen nach den üblichen Methoden gemessenen Trennungsenergien sich nur um kleine Größen unterscheiden.

HANS MEIER, Bamberg: *Über den inneren lichtelektrischen Effekt an organischen Farbstoffen bei Quer- und Längsfeldbelichtung.*

An den Farbstoffen Pinacyanol, Pinacyanolblau, Erythrosin, Dicyanin, Cu-Phtalocyanin u. a. wurde ein primärer innerer lichtelektrischer Effekt in Luft festgestellt. Der Lichtstrom liegt etwa in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-8} Amp.; er ist trägeheitslos und steigt proportional mit der angelegten Spannung. Die Quantenausbeute beträgt bei Pinacyanolblau $\varphi = 3,0 \times 10^{-8}$.

Hinsichtlich Meßanordnung und Art der Lichtströme muß die Methode der Querfeld- und Längsfeldbelichtung unterschieden werden. Frische durch Eindunstenlassen aus einer Methanol-Lösung hergestellte Farbstoffsichten zeigen in der Querfeld-anordnung einen negativen reversiblen Lichtstrom, d. h. Abnahme des Stroms bei Belichtung.

Der positive Lichtstrom wird erst nach langem Trocknen über P_2O_5 und ab Spannungen von mindestens 500 Volt wahrgenommen. Eine Sättigung konnte jedoch bis 40000 Volt/cm infolge häufiger Überschläge und unruhigen Stromflusses nicht erreicht werden.

Bei der Längsfeldanordnung wurde schon mit Spannungen kleiner als 1 Volt ein Primärstrom gemessen. Mit dieser Anordnung und einer Meßzelle, die rasche Auswechselung der Farbstoffe erlaubt, können organische Farbstoffe auch bei schlechter Schichtausbildung lichtelektrisch untersucht werden.

Es wird der Übergang des Sperrsichtphotoeffekts in den inneren lichtelektrischen Effekt an organischen Farbstoffen festgestellt.

Der primäre lichtelektrische Effekt an den Sensibilisator-Farbstoffen legt die Annahme nahe, daß der primäre Vorgang bei der

³¹⁾ Vgl. Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42, 531 [1950] u. A. Weller, ebenda 56, 662 [1952].

photographischen Sensibilisierung in einem Elektronenübergang von der Sensibilisator-Molekel zum Ag^+ -Ion besteht.

30. April 1954

E. PFEIL, Marburg-L.: *Über die Addition von Metallhydroxyden an Carbonyl-Verbindungen.*

Eine Reihe laugenkatalysierter Reaktionen ist vom Kation der verwendeten Laugen abhängig. Je schwächer die betr. Base ist, umso besser wirkt sie in allgemeinen als Katalysator. Es muß daher angenommen werden, daß die Kationen der Laugen aktiv in die Reaktionen eingreifen.

Addukte aus Metallhydroxyden und Carbonyl-Verbindungen sind bekannt. Man hat sie bisher als Salze der sauren Carbonylhydrate angesehen. Die Untersuchung der Verschiebungen, welche in den UV-Spektren von p-Nitrobenzaldehyd, Acenaphthenchinon und Chloral beim Auflösen in Laugen eintreten, macht es jedoch wahrscheinlich, daß in diesen Lösungen komplexe Verbindungen aus Metallhydroxyd und Carbonyl-Verbindungen vorliegen. Dabei wird die Carbonyl-Gruppe durch das hohe elektrische Feld des benachbarten Metallions stark deformiert und reaktionsfähig.

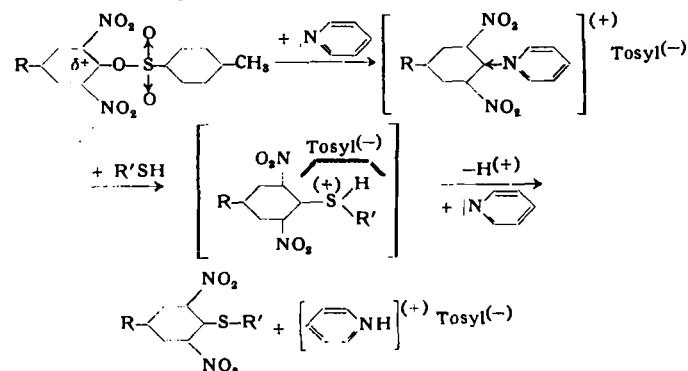
Es wird vermutet, daß auch andere organische Reaktionen, welche nach polaren Mechanismen ablaufen, erst durch die polarisierende Wirkung von anorganischen Ionen verursacht werden. Polare Mechanismen ohne die Hilfe äußerer elektrischer Felder benötigen weit mehr Aktivierungsenergie, als thermisch zur Verfügung steht.

O. HROMATKA und R. HABERL, Wien: *Beiträge zur Chemie aliphatischer α -Oxo-mercaplane (vorgetr. von R. Haberl).*

In Fortsetzung früherer Arbeiten von Hromatka über das aus Acetylmercaptan erhaltenen 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian wurde über 3-Mercaptobutanon-(2) das 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian hergestellt. Da bei der Oxydation der letzteren Verbindung zwei verschiedene Disulfone erhalten werden konnten, wurden die sterischen Verhältnisse diskutiert. Es sind theoretisch drei Strukturisomere des 2,3,5,6-Tetramethyl-endoxydithians und der zugehörigen Disulfone möglich. — Für das von Hesse und Jörder erstmals beschriebene 2,5-Dioxy-1,4-dithian wird eine einfache Darstellungsmethode aus Chloracetaldehydhydrat und NaHS angegeben. Bei der Wasserabspaltung gibt das 2,5-Dioxy-1,4-dithian keine monomeren Endoxyverbindungen, sondern Harze. Die Reaktion des 2,5-Dioxy-1,4-dithians mit Anilin zum 2,5-Dianilido-1,4-dithian, mit α -Methyl-phenylhydrazin zum Methyl-phenylosazon des Glyoxals und zur Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{S}]_2$ werden beschrieben. Semicarbazid führt das 2,5-Dioxy-1,4-dithian in N-Ureido-2,5-endimino-1,4-dithian über, das somit das erste 2,5-Endimino-1,4-dithian darstellt. Vermutlich reagiert Phenylhydrazin ähnlich. Die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln wurden durch die UR-Spektren gestützt und in einigen Fällen durch die Reaktionsprodukte der entschwefelnden Hydrierung mit Raney-Nickel bewiesen. 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian und vermutlich auch die Homologen sind im Tierversuch äußerst ungiftig. Die Disulfone lassen vorderhand günstige pharmakologische Eigenschaften vermissen.

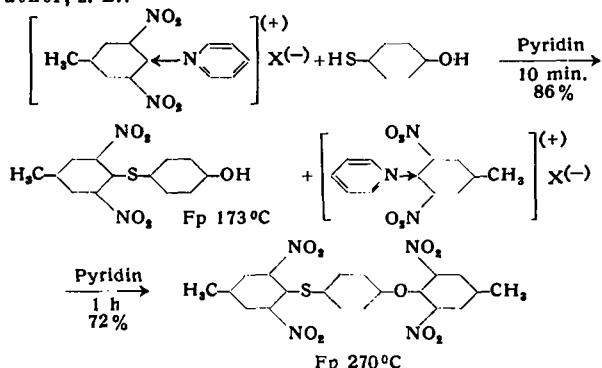
H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg i. Br.: *Über aromatische Schwefeläther.*

Aliphatische Mercaptane und Thiophenole geben mit mehrfach nitrierten Aryl-pyridiniumsalzen in siedendem Pyridin mit 60 bis 90 proz. Ausbeute symmetrische und asymmetrische Thioäther. Statt der Pyridiniumsalze können auch Toluolsulfosäureester der 2,4- oder 2,6-dinitrierten Phenole verwendet werden. Die Reaktion stellt offenbar eine zweimalige bimolekulare, nucleophile Substitution (S_N2 -Typus nach Ingold³²⁾) dar:

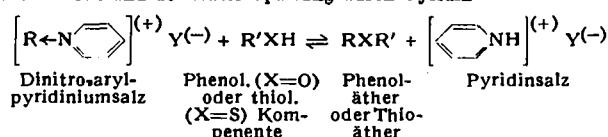


³²⁾ C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell Univers. Press, Ithaka-New York 1953.

Monothio-hydrochinone bilden mit 1 Mol Pyridiniumsalz Oxy-phenylsulfide, mit 2 Molen gemischte Thio- und Phenol-äther, z. B.:

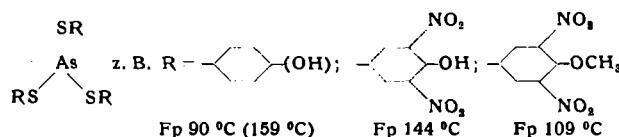


Das Gleichgewicht zwischen der Äther-Bildung aus Pyridiniumsalzen und der Äther-Spaltung durch Pyridin



wird mit zunehmender o- und/oder p-ständiger Nitro-Substitution in R' zur Seite der Äther-Spaltung verschoben. 2,6,2',4'-Tetranitro-4-methyl-diphenyläther wird bereits durch Pyridin gespalten³³⁾. Demgegenüber läßt sich der entspr. Thioäther noch nach dem Pyridiniumsalz-Verfahren mit 78 % Ausbeute bereiten, nicht mehr aber das 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenylsulfid (Dipikrylsulfid).

Reduktive Spaltung von aromatischen Disulfiden mit Natrium-arsenit³⁴⁾ führt primär nicht zu freien Thiophenolen, sondern mit 60–85 % Ausbeute zu kristallisierten Arsen-mercaptiden:

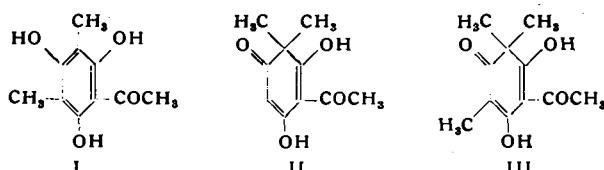


Diese Arsen(III)-mercaptide, welche durch Wasser hydrolytisch gespalten werden, lassen sich nach dem Pyridiniumsalz-Verfahren zu Thioäthern umsetzen. Aus der Arsen-Verbindung des 2,6-Dinitro-4-mercaptophenols entsteht so mit p-Toluolsulfosäureester 2,6-Dinitro-N-acetyl-tyrosinäthylester und salzaure Hydrolyse gibt 3,5,3',5'-Tetranitro-thiothyronin³⁵⁾.

Aromatische Schwefeläther mit empfindlichen und/oder nicht polarisierend wirkenden Substituenten erhält man sicher mit hoher Ausbeute aus den in ammoniakalischer Lösung entstehenden Cu(I)-mercaptiden und substituierten Jod-aryl-Verbindungen in siegendem Phenol. Auf diese Weise wurde z. B. das 3,5,2',6'-Tetramethyl-4-methoxy-4'-cyan-diphenylsulfid dargestellt (Fp 114 °C; Ausb. 69%). Durch Aufbau der Alanin-Seitenkette erhält man hieraus das 3,5,3',5'-Tetramethyl-thiothyronin³⁶⁾.

W. RIEDL, München: Synthesen in der Reihe der Filizkörper und der Hopfenbitterstoffe.

Aufschlußreich war die Untersuchung der Kernalkylierung von Phlor-acylophenonen. Bei der Umsetzung von Phlor-acetophenon mit 3 Mol Natriummethylat/Methyljodid erhält man neben einander die mono-, di-, geminal-di-, tri- und tetra-kernmethylierten Verbindungen in rund 70 % d. Th. Die neu hinzukommende Methyl-Gruppe tritt offenbar bevorzugt an eine bereits alkylierte Kernstelle. I (Ausbeute 2 %), II (4–6 %), III (40–60 %) und IV (1–3 %) stellen die einfachsten Analoga des 4-Desoxy-humulons, Filicinsäure-butanons, Lupulons und Leptospermons dar.

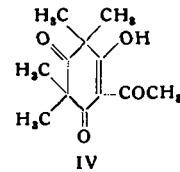


³³⁾ E. T. Borrows, J. C. Clayton, B. A. Hems u. A. G. Long, J. Chem. Soc. [London] 1949, S. 190.

³⁴⁾ A. Gutmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2365 [1923].

³⁵⁾ H.-J. Bielig, A. Reides u. K. Schröder, diese Ztschr. 65, 599 [1953]; 66, 140 [1954].

Über die UV-Spektren und Abbau (Hydrolyse) zu den entspr. (bekannten) Methyl-phloroglucinen wird die Konstitution der Analoga bewiesen und die der Naturstoffe weiter gesichert. So entsteht beim Abbau von II mit Alkali/Zn-Staub oder mit 2n-HCl Filicinsäure, die somit in einer einfachen, dreistufigen Synthese zugänglich ist.



Filicinsäure, sowie die III und IV zugrundeliegenden Methylcyclohexenolone, lassen sich nun, wie gefunden, unter schonenden Bedingungen in einer Friedel-Crafts-Synthese wieder rück-acylieren, wobei der Acyl-Rest beliebig variiert werden kann. So erhält man aus Tetramethyl-phloroglucin und Isovalerylchlorid auf neuartigem Weg das Leptospermon (analog IV); aus 3-Methyl-filicinsäure entsteht 5-Butyryl-3-methyl-filicinsäure (analog III), deren Nachweis unter den Spaltprodukten der Filizkörper noch aussteht. Ausgehend von Filicinsäure konnte schließlich das Filicinsäurebutanon (3-Butyryl-filicinsäure, analog II) synthetisiert werden, von dem aus die Filizkörper Albaspidin und Flavaspidäure nun vollsynthetisch zugänglich sind.

E. BUCHTA und K. GARHAMMER, Erlangen: Eine Synthese des 1,2-Benzanthracen und des 3,4-Benzphenanthren.

Das durch Kondensation von β -Naphthyl-äthylbromid mit der Kalium-Verbindung des Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters gewonnene 1-[β -Naphthyl-(2')-äthyl]-1-carbäthoxy-cyclohexanon-(2) wird mit 75 proz. H_2SO_4 bei –5 bis 0 °C zum Hexahydro-1,2-benzanthracen mit angulärer Carbäthoxy-Gruppe cyclodehydratisiert. Durch Se-Dehydrierung entsteht daraus direkt das 1,2-Benzanthracen. Außerdem kann auch der Umweg über die Hexahydro-1,2-benzanthracen-carbonsäure bzw. das Hexahydro-1,2-benzanthracen gegangen werden.

Bei der Synthese des 3,4-Benzphenanthren wird α -Naphthyl-magnesiumbromid mit Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester umgesetzt. Neben einem Kohlenwasserstoff, dem die Konstitution eines 1,1-Di- α -naphthyl-2-(2'- α -naphthyl)-cyclohexenyl-äthylen ertheilt wird, und dem flüssigen 2- α -Naphthyl-2-oxy-cyclohexan-(1)-essigsäure-äthylester konnte als Hauptprodukt das Lacton der 2- α -Naphthyl-2-oxy-cyclohexan-(1)-essigsäure isoliert werden. Zur Sicherstellung der Konstitution wurde es mit Selen zum 1-o-Tolyl-naphthalin³⁷⁾ dehydriert. Clemmensen-Martin-Reduktion des Lactons führt zur 2- α -Naphthyl-cyclohexan-(1)-essigsäure, aus der durch Ringschluß, Reduktion und Dehydrierung mit Pd/C das 3,4-Benzphenanthren entsteht.

ADOLF MÜLLER, P. GÖRLICH und L. KAHOFER, Wien: Binäre Systeme von Carcinogenen und verwandten Verbindungen in Beziehung zur krebserzeugenden Wirksamkeit (vorgetr. von A. Müller).

Es wurden mehrere binäre Systeme von krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen mittels der Mikro-Thermoanalyse untersucht und die Ergebnisse mit der bekannten krebserzeugenden Wirksamkeit der entspr. Gemische und Komponenten versuchswise in Beziehung gebracht.

Systeme mit Mischkristallbildung. Nach P. E. Steiner und H. L. Falk verhalten sich Chrysene und 1,2-Benzanthracen — Typ I Rooszeboom — überadditiv, 1,2,5,6-Dibenzanthracen und Methylcholanthen — Typ IV — nahezu additiv, während 1,2-Benzanthracen im Gemisch mit 1,2,5,6-Dibenzanthracen — Typ V — eine deutliche Hemmung des letzteren bewirkt. A. Lacassagne, Buu-Hoi und Mitarb. und desgleichen W. B. Wartman und Mitarb. stellten eine Hemmung der Wirkung von 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen durch 1,2-Benzanthracen — Typ V — fest. Die französischen Autoren fanden außerdem eine Verzögerung der Wirkung von 1,2,5,6-Dibenzanthracen durch 1,2,5,6-Dibenzacridin — Typ III.

Systeme, die einfache Eutektika aufweisen. Methylcholanthen oder 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen wird in seiner Wirkung durch 1,2,5,6-Dibenzfluoren gehemmt, aber durch Fluoren, ebenso wie Methylcholanthen durch Chrysene, nicht verzögert (A. Lacassagne, W. B. Wartman).

Es scheint, daß bei Mischkristallbildung eine Hemmung der Wirkung eines starken Carcinogens durch eine beigemischte strukturverwandte schwach- oder nicht carcinogene Verbindung wahrscheinlicher erwartet werden kann als in Fällen einfacher Eutektika.

K. EITER, Wien: Über die Synthese des 1-Desoxy-chloromycetins und ein tuberkulostatisch wirksames Derivat eines Zwischenproduktes.

Ältere Versuche p-Nitrobenzaldehyd und N-acylierte Amino-acetaldehyde einer Aldolkondensation zum 3-p-Nitrophenyl-3-

³⁷⁾ Eine Mischprobe mit dem von E. Buchta u. R. Jacob (Dissertation R. Jacob, Erlangen 1953) auf anderem Wege hergestellten 1-o-Tolyl-naphthalin gab keine Depression.

hydroxy-2-acylaminopropanal-1 zu unterwerfen, schlugen fehl. S. Tatsuka und Mitarbeiter³⁷⁾ berichten, die Kondensation der angeführten Komponenten mit Triäthylamin zum erythro-Racemat des Propanals sei ihnen gelungen. Bei der Nacharbeitung gelang es uns nicht, das Kondensationsprodukt zu isolieren.

Das Fehlschlagen der Versuche veranlaßte uns schon damals, die Kondensationen z. B. in Eisessig vorzunehmen, wobei wir glatt das 3-p-Nitrophenyl-2-acylamino-propen^{42,8}-al-1 erhielten. Dieser ungesättigte Aldehyd konnte phytochemisch zum gesättigten Alkohol reduziert werden³⁸⁾. Neue Untersuchungen zeigten, daß man bei Verwendung eines bestimmten Hefestammes bei der Hydrierung des ungesättigten Aldehyds das Racemat des entspr. Propanols erhält, welches mit einem synthetisch auf anderem Weg hergestellten Präparat identisch war. Bei der Reduktion mit einem neuen Hefestamm erhielten wir bei der Aufarbeitung ein isomeres Produkt, welches keine optische Aktivität besaß und deshalb von uns auch auf Grund geringfügiger Unterschiede im UR-Spektrum als racemisches Derivat des 3-p-Nitrophenyl-3-aminopropanol-1 angesehen wurde. Unsere weiteren Untersuchungen ergaben, daß diese Annahme unzutreffend war, denn die Verseifung des hierbei anfallenden optisch inaktiven (Aktivität unter Normalbedingungen nicht feststellbar) Aminoalkohol-diacetats führte zu einem optisch aktiven, linksdrehenden, Aminoalkohol. N-Dichloracetylierung führte zum L-Desoxy-chloromycetin, welches mit 40 γ/ml *Shigella sonnei* hemmt (*L-threo-Chloromycetin* 5–10 γ/ml). Das Thiosemicarbazone des 3-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamidopropan^{42,8}-al-1 besitzt in vitro eine gute tuberkulostatische Wirkung.

R. PFLEGER u. K. BORN, Bamberg: Zur Chemotherapie der Toxoplasmose (vorgetr. von K. Born).

M. v. STACKELBERG und H. BISCHOFF, Bonn: Die „ideale“ Palladium-Wasserstoff-Elektrode. Ein Beitrag zum Problem der Wasserstoff-Überspannung.

An der idealen Pd-H-Elektrode finden nur zwei Vorgänge statt: A) Die elektrochemische Reaktion des Protonen-Austausches zwischen Elektrolyt und Metall. (Alle anderen Mechanismen der H_3O^+ -Entladung entfallen). B) Die elektroneutrale Reaktion des Wasserstoff-Austausches zwischen Metall und Umgebung. A und B verlaufen grundsätzlich unabhängig voneinander und sind getrennt messbar. A ist charakterisiert durch eine elektrische Austauschstromdichte i_o , B durch eine neutrale Austauschstromdichte v_o . Beide hängen von der Beschaffenheit der Pd-Oberfläche und der H-Konzentration im Palladium ab, i_o auch noch vom pH und der Ionenstärke der Lösung, v_o vom H_2 -Aufladung.

Das ideale Verhalten liegt vor, wenn die Stromdichte einen bestimmten Wert, der um so höher liegt, je aktiver die Pd-Oberfläche ist, nicht überschreitet; und wenn der Übergang des im Palladium gelösten Wasserstoffs in die „okkludierte“ Form vermieden wird.

Aus i_o läßt sich die „Entladungshemmung“ (Protonen-Eintritt), aus v_o die Hemmung der „ H_2 -Bildung“ berechnen. Aus beiden Hemmungen ergibt sich die Gesamtüberspannung. Auch die Vorgänge an der „Diffusionselektrode“ sind hieraus berechenbar.

An hochaktiven Pd-Elektroden ist v_o diffusionsbegrenzt. Bei mäßiger Aktivierung ist v_o reaktionsbegrenzt und gewährt dadurch Einblick in die Grenzflächenvorgänge. Wahrscheinlich liegt die Hemmung bei einer Aktivierung der H-Atome, die der Dimerisation zu H_2 vorausgehen muß.

Ferner ergibt sich, daß die Entgasung und die Potentialbildung an verschiedenen Stellen geschehen: Die H_2 -Bildung verläuft am Grunde der Oberflächenvertiefungen, die Potentialausbildung an den Spitzen der Erhöhungen, wo unter Umständen eine viel geringere H-Konzentration als im Innern des Palladiums vorliegt. Damit ist eine Erklärung dafür gegeben, daß auch bei positivem Potential eine H_2 -Entwicklung stattfinden kann.

W. NOODACK mit K. WRABETZ, Bamberg: Galvanische Ketten mit Sulfidelektroden.

Einige geochemisch wichtige Sulfide wurden auf ihr elektrochemisches Verhalten hin untersucht: Silbersulfid und Kupfer(I)-sulfid zeigen in wässrigen Silber- bzw. Kupfersulfat-Lösungen die von den Metallelektronen her bekannte Abhängigkeit von der Aktivität des gelösten Elektrolyten. Dagegen wird das Elektrodenpotential von Eisen(II)-sulfid-, Kobalsulfid- und Bleisulfid-Elektronen als unabhängig von der Elektrolytkonzentration gefunden. Die Normalpotentiale der Sulfide verschieben sich gegen die ihrer Metalle im Sinne erhöhter Edelkeit. Maßgebend für den oberen Grenzwert dieser Veredlung ist die freie Bildungsenergie des Sulfids, aber infolge struktureller und stöchiometrischer Besonderheiten der Sulfide wird dieser Grenzwert meist nicht beobachtet. Die elektrochemischen Vorgänge werden kurz dargestellt, wobei die Gegenwart eines Schwefel-Überschusses für die Entstehung

³⁷⁾ J. Pharm. Soc. Japan 71, 776 [1950].

³⁸⁾ Mh. Chemie 83, 123 [1952].

eines Elektrodenpotentials, das sich von dem des Metalls unterscheidet, als wesentlich angesehen wird.

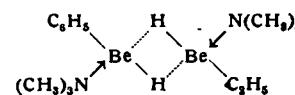
E. KLEIN, Stuttgart: Über Produkte der thermischen Zersetzung des Berylliumdiäthyls.

Bei der thermischen Zersetzung des $Be(C_2H_5)_2$ finden folgende Reaktionen statt:

- 1) $RBeC_2H_5 \rightleftharpoons RBeH + C_2H_4$
- 2) $RBeC_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow RBeC_2H_4$
- 3) $2 RBeC_2H_5 \rightarrow RBeC_2H_4BeR + C_2H_6$
- 4) Bildung analoger Derivate des Methans.

Die hierbei entstehenden höher alkylierten Verbindungen geben sinngemäß dieselben Reaktionen.

Bei 100 °C sind die Reaktion 1) und 2) bevorzugt. Bei höheren Temperaturen entstehen Produkte, aus denen sich im Hochvakuum ein Gemisch von Verbindungen wie BeH_3 , $HBeC_2H_5$, $HBeC_2H_4BeH$ usw. abdestillieren läßt. Diese polymerisieren untereinander über Wasserstoffbrücken-Bindungen und sind deshalb durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen zu trennen. Aus den Reaktionsprodukten mit Trimethylamin kann die Verbindung $HBeC_2H_5N(CH_3)_3$ durch fraktionierte Kristallisation aus Äther erhalten werden.



Sie liegt in ätherischer Lösung dimer vor und hat wahrscheinlich die Konstitution:

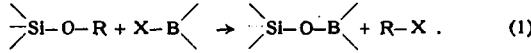
G. HEINZE, Bomlitz: Komplexe Kupferpolythionate und ihre analytische Verwendung.

Die sehr zersetzbaren, praktisch nur in Lösung existierenden Kupfer(II)-polythionate werden durch Komplexbildung mit Pyridin stabilisiert. $[CuPy_4]S_4O_6$ und $[CuPy_4]S_4O_6$ sind schwerlösliche, recht beständige Verbindungen; entgegen früheren Angaben ließ sich auch ein Pentathionat $[CuPy_4]S_4O_6 \cdot 2 H_2O$ gewinnen. Die drei Komplexsalze, die sich durch Kristallform und Löslichkeit, z.Tl. auch durch ihre Farbe (violett-blau) unterscheiden, wurden auf ihre Eignung für den mikrochemischen Nachweis der Polythionsäuren geprüft. $S_4O_6^{2-}$ und $S_4O_6^{2-}$ lassen sich mit Hilfe der Kupferpyridin-Salze gut identifizieren. Bei Gemischen fällt man Tri- und Pentathionat sowie einige weitere Anionen mit $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ als Luteosalze aus, während Tetraethionat in Lösung bleibt und als $[CuPy_4]S_4O_6$ erkannt wird. So gelingt es $S_4O_6^{2-}$ bei Gegenwart der anderen Polythionsäuren und Thioschwefelsäure qualitativ nachzuweisen, was bislang nicht möglich war. Weiterhin eignet sich $[CuPy_4]S_4O_6$ wegen seines niedrigen Kupfer-Gehaltes von 10,5 % für die Auswaage kleiner Mengen Kupfer. Es wurde eine Schnellmethode ausgearbeitet, mit der Cu-Mengen bis herab zu 5 mg unter Verwendung der gewöhnlichen Analysengeräte rasch und auf 1/2 % genau bestimmt werden können. Mn stört nicht, dagegen dürfen Co, Ni und Zn nur in sehr geringer Menge zugegen sein.

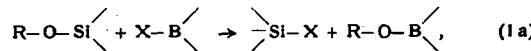
E. WIBERG und U. KRÜERKE, München: Zur Darstellung von Borosiloxonen (vorgetr. von U. Krüerke).

Der Name „Boro-silicone“ (Boro-siloxane, Borsäure-silyl-ester) umfaßt Mischanhidride organosubstituierter Bor- und Kieselsäuren (Grundbaustein: $>B-O-Si$).

Ihre Darstellung gelingt gemäß Gleichung (1) durch Umsetzung von Kieselsäure-Derivaten $>SiOR$ mit Borhalogeniden $>BX$, wenn man als Silicium-Verbindung ein Siloxan (R = Silyl) oder ein Silanolat (R = Natrium) verwendet:

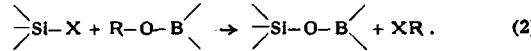


Auf diesem Wege wurden z. B. Halogenborsäure-silyl-ester $XB(OSiR_3)_2$, Dialkylborsäure-silylester $R_2B(OSiR_3)$ und andere Borosiloxane gewonnen. Bei Verwendung von Kieselsäureestern (R = Alkyl) oder Silanolen (R = Wasserstoff) entstehen keine Borosiloxane, sondern Halogensilane:



da der Angriff des Borhalogenids in diesem Fall an der stärker polaren Si-O-Bindung ansetzt.

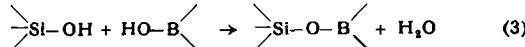
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Borosiloxanen bietet gemäß Gleichung (2) die Umsetzung von Siliciumhalogeniden $>SiX$ mit Borsäure-Derivaten $>BOR$:



Sie führt bei Verwendung von Borsäureestern (R = Alkyl) nur bei hochfunktionalen Halogensilanen ($SiCl_4$, $RSiCl_3$) und hohen Temperaturen zum Erfolg, wobei hochkondensierte Borosiloxane entstehen. Die Umsetzung von Borsäuren (R = Wasserstoff) gestattet die Darstellung von Borosiloxanen, wenn man den dabei

freiwerdenden Halogenwasserstoff durch eine Base (Pyridin) bindet. So wurden beispielsweise Phenylborsäure-silylester $\text{PhB}(\text{OSiR}_3)_2$, Borsäure-silylester $\text{B}(\text{OSiR}_3)_3$ und Polyborosiloxane (destillierbar bis zu einem Molekulargewicht von etwa 800) erhalten. Die Reaktion kann auch dahingehend variiert werden, daß man statt der Borsäure BOH die entspr. Halogen-derivate BX verwendet und eine entsprechende Menge von Hydrolysewasser hinzufügt. Abspaltung von Halogenwasserstoff ohne Anwesenheit einer Base bei hoher Temperatur bewirkt weitgehende Eigenkondensation der Borsäuren.

Der analog zur Siloxan-Bildung naheliegende Weg einer Mischkondensation von Bor- und Kieselsäuren gemäß



erwies sich erwartungsgemäß als nur begrenzt begehbar, da er nur dann befriedigend zum Ziele führt, wenn die gewünschte Borosiloxan-Bildung (3) gegenüber der gleichzeitig möglichen Boroxan- und Siloxan-Bildung bevorzugt ist. Bei den gewählten Darstellungsmethoden (1) und (2) ist diese simultane Boroxan- und Siloxan-Bildung stark eingeschränkt oder unmöglich.

Chemisch besitzen die Borosilicone $\text{B}-\text{O}-\text{Si}^{\text{L}}$ Estercharakter (klare, farblose, destillierbare, teilweise ölige, durch Wasser zerlegbare Flüssigkeiten). Sie unterscheiden sich somit von den sehr resistenten, ätherartigen Siliconen $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^{\text{L}}$ durch die Hydrolysebarkeit der $\text{B}-\text{O}$ -Bindung.

K. R. ANDREß, Erlangen: Einige Ergebnisse zur Chemie der Metaphosphate.

Einwertige Kationen: Die röntgenographisch bestimmten Elementarkörpermaße und Raumgruppen des Kurrolschen Kaliummetaphosphates zeigen, daß das Anion aus unendlichfach-polymeren PO_3 -Ketten besteht³⁹⁾.

Zweiwertige Kationen: Durch thermische Entwässerung der Dihydrogen-orthophosphate von Cu, Ca, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe^{II}, Co und Ni entstehenden Metaphosphate der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$ wurden zwischen 400 und 1400 °C hinsichtlich der verschiedenen Modifikationen untersucht. Die durch Debye-Aufnahmen charakterisierten Phasen konnten durch Isomorphiebeziehungen und „Kreisprozesse“⁴⁰⁾ z. Teil als Tetrametaphosphate erkannt werden. Ca-, Zn- und evtl. Fe-Metaphosphate zeichnen sich durch das Vorhandensein zweier verschiedener Phasen aus. — Beim Pb-Metaphosphat wurde chemisch und röntgenographisch gefunden, daß das Anion höchstwahrscheinlich eine unendlichfach-polymere Kettenstruktur besitzt. Die mit verd. Na_2S -Lösung daraus erhältliche Na-Metaphosphat-Lösung zeigt bemerkenswerte Eigenschaften (viscos und stark komplexbildend)³⁹⁾.

Dreiwertige Kationen: Außer dem bereits hinsichtlich seiner Kristallstruktur bekannten⁴¹⁾ $\text{Al}_4[(\text{PO}_3)_3]$ wurden zwei weitere Al-Metaphosphate gefunden, die anscheinend metastabil gegenüber der Paulingschen Verbindung sind, da sie sich bei längeren Erwärmern irreversibel in diese umwandeln.

Vom Fe^{III}(PO_3)₃ konnte nur eine einzige Phase erhalten werden. Sie kristallisiert monoklin mit $Z=6$ $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ in der primitiven Zelle. Die Diskussion der Raumgruppe läßt einen Polymerisationsgrad des Anions von 6 oder 9 vermuten. Dies wird gestützt durch den Befund am Na-Salz, welches durch Umsatz mit Na_2S -Lösung in Gegenwart von N_2H_4 als sehr unbeständige Verbindung isoliert werden konnte. Beim Versuch der Molekulargewichtsbestimmung durch Salzkryoskopie im System $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}^{2+}$ ergab sich ein Anionengewicht, welches in der Mitte zwischen PO_4^{-3} und $\text{P}_3\text{O}_7^{-4}$ liegt. Hieraus ist zu schließen, daß unter den Versuchsbedingungen das Metaphosphat zu gleichen Teilen Ortho- und Pyrophosphat hydrolysiert wurde. Dies ist aber nur möglich, wenn der Polymerisationsgrad ein ganzzahliges Vielfaches von 3 ist.

W. HERR, Mainz: Zum Szilard-Chalmers-Effekt am $\text{Zn}_2[\text{W}(\text{CN})_8]$.

Eine im Uran-Reaktor erreichbare spezifische Aktivität eines durch (n, γ) -Kern-Reaktion hergestellten Radioisotops wird vor allem durch den Neutronen-Einfangsquerschnitt des betreffenden Isotops begrenzt. Aktiviert man z. B. 1 g Wolfram einige Tage

³⁹⁾ K. R. Andreß u. K. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 273, 193 [1953].

⁴⁰⁾ Über diesen Begriff siehe z. B.¹⁾, S. 198.

⁴¹⁾ L. Pauling u. J. Sherman, Z. Kristallographie A, 96, 481 [1937].

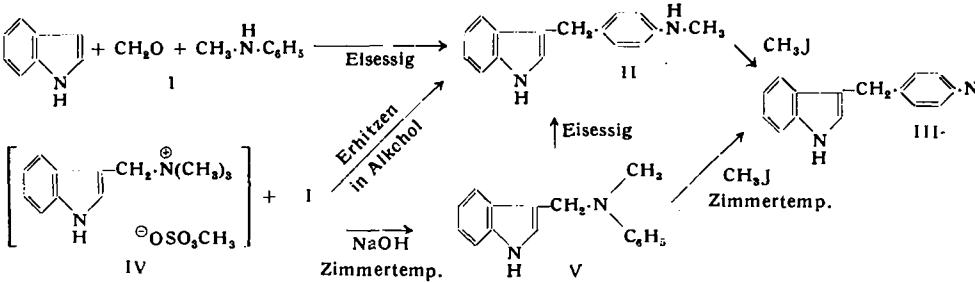
⁴²⁾ K. F. Jahr u. R. Rubens, Z. Elektrochem. 56, 65 [1952].

in einem Neutronenfluß von $1 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, so erreicht man eine spezifische Aktivität des ^{187}W ($T = 24,1 \text{ h}$) von ca. 0,75 Curie/g. Eine theoretisch denkbare vollkommene Abtrennung der ^{187}W -Atome vom W würde eine spezifische Aktivität von $5 \cdot 10^5$ Curie/g ergeben. Nach einem am $\text{Zn}_2[\text{W}(\text{CN})_8]$ aufgefundenen Szilard-Chalmers-Verfahren lassen sich chemisch analytisch die radioaktiven Rückstoßatome isolieren. Allerdings wird durch die starke Strahlungsintensität im Reaktor ein Teil der Komplexverbindung zerstört, so daß der Anreicherungsfaktor, der durch das Verhältnis der spez. Aktivitäten definiert ist, bei hohen Neutronendichten und bei Sättigungsaktivität auf den Wert 100 heruntergeht. Es wird die Zersetzung D des $\text{Zn}_2[\text{W}(\text{CN})_8]$ in Mol $\text{MoO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$, die sich aus dem Anteil der Strahlenzersetzung D_{γ} und dem Anteil D_N der Überführung in das Radioisotop zusammensetzt, gemessen. Aus dem Verlauf der Rückreaktionskurve, welche die Abhängigkeit der relativen Ausbeute des abtrennbaren Radioisotops von der Erhitzungstemperatur des Kristalles aufzeigt, ist zu schließen, daß in diesem System keine längerlebigen Radikale existieren. Der Elementarvorgang wird so zu deuten sein: Wenn beim Neutroneneinfang am Wolfram-Zentralatom der Rückstoßimpuls energiereich genug ist, die Bindung zu lösen, bricht die Okta-cyanokonfiguration irreversibel zusammen.

J. THESING, Darmstadt: Über die Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und sekundären aromatischen Aminen (nach Versuchen mit H. Mayer und S. Klüssendorf).

Die Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und Methylanilin (I) in Eisessig führt nicht, wie W. J. Brehm und H. G. Lindwall⁴³⁾ angeben, zu Methyl-phenyl-skatylamin (V), sondern in anomaler Verlaufender Mannich-Reaktion zu p-Skatyl-N-methyl-anilin (II). Die gleiche Substanz kann auch durch Erhitzen von IV mit I in Alkohol gewonnen werden; bei Zimmertemperatur entsteht dagegen aus IV und I bei Zugabe von Alkali die Mannich-Base V, die auch aus Indol, Formaldehyd und I in Alkohol gewonnen werden kann.

V lagert sich schon bei Zimmertemperatur in Eisessig im Sinne einer Hofmann-Martius-Umlagerung zu II um und es geht mit Methyljodid bei Zimmertemperatur unter Umlagerung in p-Skatyl-N,N-dimethylanilin (III) sowie in dessen Jodmethylether über. III kann weiterhin unmittelbar durch Erhitzen von IV mit Dimethylanilin in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Die



gleiche Verbindung entsteht auch bei der Reduktion des aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und 3-Indolyl-magnesiumbromid erhältlichen 3-Indolyl-4-(dimethylamino-phenyl)-ketons (VI) mit LiAlH_4 ; hiermit ist ihre Konstitution bewiesen.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei der Umsetzung von Indol mit Formaldehyd und Indolin in Eisessig, die zu 5-Skatyl-indolin führt, erhalten; aus IV, Indolin und Alkali entsteht bei Zimmertemperatur das 1-Skatyl-indolin.

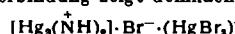
K. BRODERSEN, Tübingen: Quecksilber(II)imidobromid, ein Beitrag zur Struktur der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen.

Quecksilber(II)imidobromid, Hg_2NHBr_2 , kristallisiert hexagonal mit $a = 6,97 \pm 0,005 \text{ kX}$ und $c = 6,16 \pm 0,005 \text{ kX}$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $7,23 \pm 0,08$ ergibt 2 Formeleinheiten pro Elementarkörper (berechnete Dichte = $7,32 \text{ g}$). Die Strukturbestimmung führt zur Raumgruppe $D_{3h}^2-C\ 3\ 2\ 1$ mit der Besetzung der Punktlagen 1(b) und 3(e) durch 4 Hg, 1(a) und 3(f) durch 4 Br, sowie 2(d) durch 2 N. Der Parameter der Br in 3(f) wurde zu 0,37 ermittelt, der der N-Atome zu 0,113 angenommen.

In dieser Struktur bilden Quecksilberatome und NH-Gruppen ein gewelltes Sechsecknetz mit Hg auf den Kantenmitteln und NH in den Ecken der Sechsecke. Jede NH-Gruppe hat 3 Hg-Atome und jedes Hg-Atom hat 2 NH-Gruppen zum Nachbarn. Der Hg-N-Abstand beträgt $2,13 \text{ kX}$. Stickstoff ist wie auch in anderen Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen vierbindig. In den Sechseckmitteln liegt jeweils ein Brom-Ion, während zwischen den

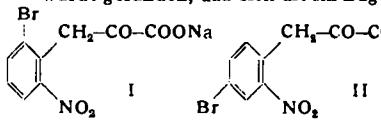
⁴³⁾ J. org. Chemistry 15, 685 [1950].

$[Hg_2(NH_3)_2]_{\infty}$ -Schichten sich auf c/2 ebene ($HgBr_3$)⁻-Gruppen befinden, in denen der Hg-Br-Abstand $2,6 \pm 0,15$ kX beträgt. Die Konstitution der Verbindung zeigt demnach die Formel:



H. PLIENINGER, Heidelberg: *Nucleophile Substitutionen am Indol; die Synthese des 4- und 6-Aminoindols.*

Auf der Suche nach einer brauchbaren Synthese für 4-Bromindol wurde gefunden, daß sich die im Zuge einer Reissertschen Synthese



gewonnenen Verbindungen (I) und (II) auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit leicht trennen lassen.

Durch Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd wurde hieraus die 4- und die 6-Bromindol-2-carbonsäure rein erhalten.

Bei Versuchen, diese Carbonsäuren zu decarboxylieren, fanden wir:

- 1.) Mit CuCl in siedendem Chinolin wird das Brom vollständig gegen Chlor ausgetauscht.
- 2.) Mit CuBr in reinem Chinolin erhält man die Bromindole mit guten Ausbeuten.
- 3.) Beim Erhitzen der Carbonsäuren mit 30 proz. Ammoniak auf 200 °C erhält man unter Decarboxylierung das noch nicht bekannte 4-Amino-indol vom Fp 108 °C und 6-Aminoindol vom Fp 68 °C.

Die Amino-indole sind lufotempfindliche Verbindungen, die eine gelbe Ehrlichsche Reaktion zeigen.

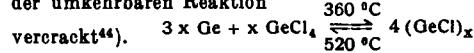
Der relativ leichte Austausch des Halogens in 4- und 6-Stellung des Indols gegen die Amino-Gruppe (Brombenzol und Bromnaphthalin geben ohne Katalysatoren keine derartige Umsetzung) zeigt, daß diese Kohlenstoff-Atome eher zu nucleophilen Substitutionen neigen, während bekanntlich die in 2- und 3-Stellung des Indols leichter Carbanionen bilden. (Mannich-Reaktion; Halogenierung; Alkylierung).

RICHARD MEIER, Freiburg/Br.: *Reaktionen bifunktionaler alkaliorganischer Verbindungen mit Distickstoffmonoxyd.*

Bis-Li-Verbindungen von Stilben, Naphthalin und Phenanthren werden nach Schlenk hergestellt. Die tiefroten Lösungen werden beim Einleiten von N_2O nach rotgelb entfärbt. Stickoxydul lagert sich zunächst in die metallorganische Verbindung ein. Diese Verbindungen sind jedoch nicht stabil, sondern spalten Li_2O und Stickstoff ab, unter Rückbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes. Bei γ -Phenylpropyl-Li tritt beweglicher Benzylwasserstoff an Stelle des zweiten Metallatoms. Unter Abspaltung von LiOH sollte sich mit N_2O Phenylpyrazolin bilden, analog zur Entstehung von Phenyltriazol aus Acetophenonimid-Li. Dies konnte jedoch noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

R. SCHWARZ und **E. BARONETZKY**, Aachen: *Ein neues Verfahren zur Darstellung sehr reinen Germaniums* (vorgetr. von E. Baronetzky).

Reines Germanium kann man in der Weise gewinnen, indem man von Germanium und Germaniumtetrachlorid ausgehend zunächst Germaniummonochlorid darstellt und dieses im Sinne der umkehrbaren Reaktion



vercrackt⁴⁴⁾.

⁴⁴⁾ R. Schwarz u. E. Baronetzky, Z. anorg. allg. Chemie 275, 1 [1954].

Einfacher noch kommt man zum Ziele, wenn man mit Hilfe des Abschreckrohrs durch direkte thermische Zersetzung des Germaniumtetrachlorids im Wasserstoffstrom das Monochlorid darstellt und dieses nach Ablassen des Kühlwassers durch die Wärmestrahlung des 650 °C heißen Silitstabes im Sinne obiger Gleichung zersetzt. Das zurückbleibende Germanium-Pulver sitzt locker an der Wandung des Abschreckrohrs und kann durch Klopfen oder Schaben leicht herausbefördert werden. Es fällt in Form eines metallisch glänzenden, blättrigen Pulvers an, das im Graphittiegel im Hochvakuum zusammengeschmolzen werden kann.

Analytisch und spektralanalytisch ließen sich in diesem Germanium keine nennenswerten Verunreinigungen mehr nachweisen. Da die elektrischen Eigenschaften des Germaniums ein gutes Kriterium für seinen Reinheitsgrad sind, wurde der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Wir erhielten Werte von $10^{-0.4}$ bis $10^{-0.8} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ für die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, Werte, die einen sehr hohen Reinheitsgrad anzeigen und in Übereinstimmung mit den besten Werten anderer Autoren stehen⁴⁵⁾.

H. SPECKER, Dortmund: *Neue Versuche zur selektiven Eisenabtrennung und Spurenreicherung.*

Die spektrochemische Analyse bietet für die qualitative und quantitative Spurenanalyse (10 Elemente und mehr) wegen ihrer Schnelligkeit besondere Vorteile. Um die Nachweisgrenzen herabzusetzen, ist in fast allen Fällen zur Entfernung der Hauptbestandteile eine Anreicherung notwendig. Diese darf nicht zu umständlich (Einschleppen von Verunreinigungen!) und zeitraubend sein.

Zur Entfernung des Eisens aus Rohstählen, Legierungen, sulfidischen Erzen usw. wurden zur Spurenreicherung zwei neue Verfahren eingeführt bzw. verbessert:

- 1.) Durch eine Ausschüttelungsreaktion als Fe(III)-rhodanid mit Äther und Tetrahydrofuran,
- 2.) durch einen für Eisen selektiven Ionenaustauscher (Alginsäure-Polymannuronsäure).

Aus 3 n HCl wird mit gleichen Mengen Äther und Tetrahydrofuran das Fe(III)-rhodanid durch zweimalige Extraktion quantitativ entfernt. Es bleiben in der wässrigen Phase u. a. die Elemente: Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Y, Ce, La, Pb, Bi, Ni, Mn; ferner zu einem bestimmten Prozentsatz: Se, As, Cd, Ti u. a. Ist der Verteilungskoeffizient bekannt, dann lassen sich auch die letztgenannten Elemente bei der nachfolgenden spektrochemischen Analyse quantitativ bestimmen. Durch eine zweite Extraktion der organischen Phase nach Reduktion des Fe(III)-Ions mit Dithionit lassen sich alle vorkommenden Spurenelemente von Eisen trennen. Auch das Cu(II)-rhodanid löst sich in Tetrahydrofuran; dadurch wird eine 100fache Anreicherung von Spurenelementen in Kupferkiesen ermöglicht.

Mit dem Alginsäure-Austauscher wurden Trennungen aller zweiwertiger Ionen von Eisen(III)-Ionen ausgeführt; ferner von Al und Uran. In den Konzentrationsbereichen 1000 bis 10000 : 1 (10000 Gewichtsteile Eisen : 1 Gewichtsteil der zweiten Komponente) erscheinen folgende Elemente quantitativ im Eluat: Ca, Mg, Ni, Co, Mn, Zn, Cd; das Eisen nur zu 0,1 % der Ausgangsmenge. Durch die Alkalilöslichkeit der Alginsäure sind z. Zt. der Anwendung dieses neuen Austauschers noch Grenzen gesetzt.

[VB 549]

⁴⁵⁾ F. Trendelenburg, Siemens-Ztschr. 27, 391–399 [1953].

Rundschau

Element 100 wurde künstlich hergestellt im Reaktor des Argonne National Laboratory und an der Universität California. Es entsteht in komplizierter Kernreaktion, wenn Plutonium mit Neutronen beschossen wird. ^{239}Pu fängt dabei 15 Neutronen ein und emittiert 6 β -Strahlen. Das neue Element hat als Isotopenge wicht 254. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 3 h unter α -Strahlung von etwa 7,2 MeV. Es ist das erste Element mit Ordnungszahl höher als 96, das im Reaktor hergestellt werden konnte. Erneute Bestrahlung des ebenfalls erst kürzlich hergestellten Elements 99¹⁾ lieferte eine größere Menge des Elements 100, die durch Fällung und Ionenaustausch isoliert werden konnte. In seinen chemischen Eigenschaften hat es Ähnlichkeit mit Erbium. (Chem. Engng. News 32, 820 [1954]). —He. (Rd 107)

Die Trennung der natürlichen Gadolinium-Isotopen im Massenspektrographen gelang erstmals im Oak Ridge National Laboratory. Gd-Chlorid wird auf 1500 °C erhitzt. Die gebildeten Gd-Atome werden in Ionen übergeführt und massenspektrographisch ge-

trennt. Man fand: ^{152}Gd 0,20%; ^{154}Gd 2,15%; ^{156}Gd 14,7%; ^{158}Gd 20,5%; ^{157}Gd 15,7%; ^{159}Gd 24,9%; ^{160}Gd 21,9%. (Chem. Engng. News 32, 1018 [1954]). —Ma. (Rd 130)

Den natürlichen Tritium-Gehalt der Atmosphäre untersuchten A. V. Gross und A. D. Kirshenbaum. Sie erhielten aus der Helium-Neon-Fraktion von etwa 70 Millionen l Luft, gasförmigen Wasserstoff, den sie zu 25 cm³ Wasser verbrannten. Das Wasser wurde wieder zersetzt, der Wasserstoff über Aktivkohle bei -70°C gereinigt und mit Äthylen und Argon in ein 3 l fassendes Zählrohr gebracht. Bei einem Wasserstoff-Druck von 8 cm wurden etwa 160 Impulse über den Nullpunkt gemessen. Aus den Werten errechnet sich das Verhältnis von Tritium zu Wasserstoff in der Atmosphäre zu $1,6 \cdot 10^{-14}$, während nach W. F. Libby im Wasser des Michigan-Sees das Verhältnis $2 \cdot 10^{-18}$, im Regenwasser (Chicago) $1,5 \cdot 10^{-17}$ ist. (Physical Rev. 93, 250 [1954]). —Sf. (Rd 168)

Über die Reindarstellung von ^{13}C im Trennrohr berichten K. Clusius und H. H. Bühl. Aus Methyljodid mit 54,5 und 61,0% ^{13}C wurde an ^{13}C angereichertes Methan erhalten, aus BaCO₃ mit

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 116 u. 262 [1954].