

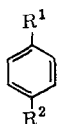
wiesen sich die Chloro- und Bromotechnete als erheblich labiler; ihre Austauschgeschwindigkeiten sind ungefähr 20- bzw. 50-mal größer als die der analogen Re-Verbindungen. Die Aktivierungsenergien der Austauschreaktionen wurden für  $[\text{TcCl}_6]^{2-}$  zu 28,4, für  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  zu 30,3, für  $[\text{TcBr}_6]^{2-}$  zu 22,8 und für  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$  zu 27,5 kcal/Mol bestimmt.

38

## C<sub>26</sub>-Kohlenwasserstoffe als Schmieröl-Modellsubstanzen

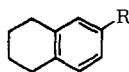
P. Stedt, Berlin

Folgende Kohlenwasserstoffe wurden dargestellt:



- (1),  $\text{R}^1 = -\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = -\text{C}_{18}\text{H}_{37}$   
 (2),  $\text{R}^1 = -\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}^2 = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$   
 (3),  $\text{R}^1 = -\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = -\text{C}_{14}\text{H}_{29}$   
 (4),  $\text{R}^1 = -\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^2 = -\text{C}_{12}\text{H}_{25}$   
 (5),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_{10}\text{H}_{21}$   
 (6),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{HC} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$   
 (7),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{HC} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$

Die Verbindungen (6) und (7) enthalten zwei gleiche asymmetrische C-Atome. Aus (6) läßt sich durch fraktionierte Kristallisation das Racemat in reiner Form isolieren. Die Trennung von (7) in die rac. und meso-Formen gelang nicht. Durch katalytische Hydrierung der Verbindungen (3) bis (5) und anschließende fraktionierte Kristallisation erhielten wir die trans-disubstituierten Cyclohexan-Derivate.



- (8),  $\text{R} = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$   
 (9),  $\text{R} = -\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$   
 (10),  $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array}$   
 (11),  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array}$   
 (12),  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$   
 (13),  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_5-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$   
 (14),  $\text{R} = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$   
 (15),  $\text{R} = -\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array}$   
 (16),  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$

Die Verbindungen mit unverzweigter Seitenkette sind bei Raumtemperatur kristalline Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt. Verzweigung der Seitenkette führt zu einer starken Erniedrigung der Schmelzpunkte, die Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig. Verzweigung der Seitenkette führt auch zu einer Erniedrigung der Siedepunkte und zu einer Erhöhung der Viskosität, wobei Verzweigung in Nachbarschaft zum Ringsystem einen besonders starken Effekt hat. Das Siedeverhalten läßt sich qualitativ auf Grund sterischer Effekte deuten: Verzweigung behindert die gegenseitige Annäherung der Moleküle und führt zu einer Verminderung der Kohäsionsenergie und damit zu einer Erniedrigung der Siedepunkte. Die Behinderung der Annäherung läßt sich bei den 1,4-Dialkylbenzolen IR-spektroskopisch

nachweisen. Der starke Einfluß der Struktur auf die Viskosität läßt sich noch nicht befriedigend deuten. Auffällig ist, daß eine Verminderung der Kohäsionsenergie der Moleküle mit einer Viskositätserhöhung parallel läuft.

39

## Glucuronidtrennung und Glucuronidnachweis

N. Takriti und W. Thorn, Hamburg

Unter den Möglichkeiten, die einem Organismus zur Verfügung stehen, um schlecht lösliche körpereigene oder körperfremde Substanzen in eine löslichere und ausscheidungs-fähige Form zu überführen, nimmt die Glucuronidbildung den ersten Platz ein. Die Eigenschaften der Glucuronide werden weitgehend von den Eigenschaften des Aglykons bestimmt. Versuche, ein allgemeingültiges Nachweisverfahren auszuarbeiten, scheiterten bisher an der Verschiedenartigkeit der Aglykone. In den meisten Fällen wurde nach hydrolytischer Spaltung des Glucuronids eine der Komponenten bestimmt.

Unter Verzicht auf die hydrolytische Spaltung haben wir Glucuronidgemische mit Ionenaustauschern und dünn-schichtchromatographisch getrennt. Modellsubstanzen sowie Urinproben mit und ohne Zusatz von Modellsubstanzen ließen sich auf Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Eisessig im Verhältnis 8:1:1 als Lösungsmittel trennen. Als Sprühreagens verwendeten wir Anisaldehyd mit einem Zusatz an konz. Schwefelsäure und Eisessig (100:2:1). Die Leistungsfähigkeit der Methode wird am Beispiel des Pregnandiol-glucuronids demonstriert. Man erzielt ohne Hydrolyse oder Vorreinigung in kurzer Zeit eine gute Trennung der Harnbestandteile. 5 $\beta$ -Pregnan-3 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -diol-glucuronid ist gut als blauer Fleck identifizierbar.

40

## Oxydationsreaktionen $\alpha$ -substituierter Thiocarbonsäureamide

W. Walter, K.-D. Bode und P. Hell, Hamburg

Die Oxydation von  $\alpha$ -Ketothioamiden mit Wasserstoffperoxyd führt nur bei primären Thioamiden zu stabilen Thioamid-S-oxyden, am Stickstoff substituierte  $\alpha$ -Ketothioamide werden oxydativ entschweifelt, wobei die S-Oxyd-Stufe sehr rasch durchlaufen wird. Die Stabilität der S-Oxyde von Amiden rein aliphatischer oder rein aromatischer Thiocarbonsäuren wird weit weniger durch die Substitution am Stickstoff beeinflusst. Thiourethane ergeben lediglich in der Reihe der tertiären Verbindungen keine S-Oxyde [1].

Die Umsetzung von Thioamiden mit Sulfonylchloriden verläuft ebenfalls unter elektrophilem Angriff am Schwefel und führt zu unsymmetrischen Disulfiden. Hier reagieren auch solche Thioamide, die keine S-Oxyde ergeben.

[1] W. Walter u. K.-D. Bode, Liebigs Ann. Chem. 681, 64 (1965).

41

## Untersuchungen am System Titan/Wasserstoff

G. Wedler und H. Strothenk, Hannover

Oberhalb 300°C ist das Zustandsdiagramm des Systems Titan/Wasserstoff bekannt. Die Reaktionswärmen wurden meist aus der Temperaturabhängigkeit der Sorptionsisothermen, vereinzelt auch aus Verbrennungswärmen bestimmt. Die Werte streuen selbst bei gleicher Zusammensetzung des „Hydrids“ stark. Direkte kalorimetrische Messungen der Reaktionswärmen liegen noch nicht vor.

Zur Ermittlung der Existenzbereiche der einzelnen Phasen und der Reaktionswärmen bei 273°K wurden im Ultrahoch-

vakuum aufgedampfte Titanfilme von etwa 150 Å Schichtdicke untersucht. Diese Filme lassen sich bei Raumtemperatur selbst unter Gleichgewichtsdrücken  $< 10^{-5}$  Torr bis zur Zusammensetzung  $\text{TiH}_{1,9}$  mit Wasserstoff beladen.

Die differentiellen Sorptionswärmen betragen bei sehr geringer Wasserstoffbeladung 35 kcal/Mol Wasserstoff, nehmen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration stark ab und erreichen bei  $\text{TiH}_{0,06}$  einen Minimalwert von ca. 22 kcal/Mol  $\text{H}_2$ . Von etwa  $\text{TiH}_{0,3}$  ab sind sie von der Wasserstoffkonzentration fast unabhängig und betragen im Mittel 27,5 kcal/Mol  $\text{H}_2$ .

Der elektrische Widerstand der Titanfilme nimmt mit der Wasserstoffbeladung zunächst zu, und zwar bis  $\text{TiH}_{0,07}$  um 2,4 %, bezogen auf den Widerstand des reinen Titanfilms. Bei weiterer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration sinkt der Widerstand zunächst linear, dann stärker als linear. Bei  $\text{TiH}_{1,9}$  beträgt er nur noch 64 % des Wertes für den reinen Titanfilm.

Aus dem Verhalten des elektrischen Widerstandes können die Existenzbereiche der einzelnen Phasen erkannt werden. Für die obere Grenzkonzentration der hexagonal dichtest gepackten  $\alpha$ -Phase ergibt sich  $\text{TiH}_{0,07}$ , für die untere Grenzkonzentration der kubisch-flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase  $\text{TiH}_{0,6}$ . Die dazwischenliegende Mischungslücke ist durch einen linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und elektrischem Widerstand ausgezeichnet.

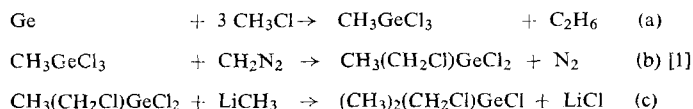
Demnach nehmen die differentiellen Sorptionswärmen im Existenzbereich der reinen  $\alpha$ -Phase mit zunehmender Wasserstoffbeladung stark ab, während sie im Bereich der  $\gamma$ -Phase nur wenig von der Wasserstoffkonzentration abhängen.

42

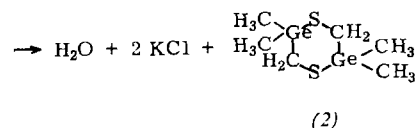
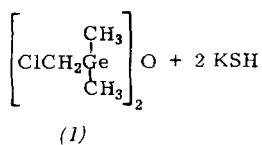
#### Darstellung und Reaktionen von Chlormethyl-dimethylchlorgerman

M. Wieber und C. D. Frohning, Marburg

Chlormethyl-dimethylchlorsilan  $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  ist ein Ausgangsmaterial zur Synthese von Siloxanen mit funktionellen Gruppen. Die homologe Germaniumverbindung wurde nach den Gleichungen (a)–(c) dargestellt:



Dabei wurde für die Reaktion (a) ein Verfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht, reines Methylgermaniumtrichlorid in einer Ausbeute von 70 % (bezogen auf eingesetztes Ger-

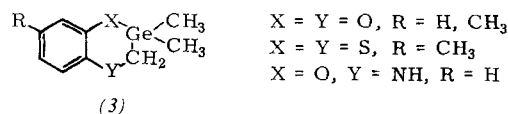


[1] D. Seyferth u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 77, 907 (1955).

manium) zu erhalten. Die Umsetzung des Chlormethyl-methyldichlorgermans mit Methylolithium nach Gleichung (c) verläuft mit etwa 50 % Ausbeute bei  $-30^\circ\text{C}$ .

Durch Hydrolyse des Chlormethyl-dimethylchlorgermans erhält man 1,3-Bis-(chlormethyl)-tetramethyldigermoxan (1), das seinerseits mit Kaliumhydrogensulfid zum 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-digermä-1,4-dithian (2) umgesetzt werden kann.

Die Reaktion des Chlormethyl-dimethylchlorgermans mit aromatischen 1,2-Diolen liefert bei Anwesenheit von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor zweikernige, germaniumhaltige Heterocyklen der Struktur (3).



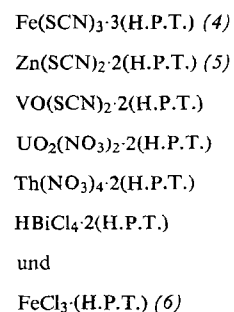
43

#### Phosphor-, Antimon-, Schwefel- und Selenverbindungen in der Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetall-Ionen

M. Ziegler, Göttingen

Substituierte Oniumverbindungen  $[\text{R}_n\text{M}]\text{X}$  (1), substituierte Säureamide  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{MO}$  (2) und substituierte Oxyde  $\text{R}_n\text{MO}$  (3) ( $\text{M} = \text{P}, \text{Sb}, \text{S}$  oder  $\text{Se}$ ) eignen sich zur Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetallen.

Hexamethylphosphorsäuretriamid  $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{PO}$  (H.P.T.) liefert die kristallinen Koordinationsverbindungen:



Als Verbindung (4) läßt sich Eisen von verschiedenen Übergangsmetallen und von Zink trennen. Als Verbindung (5) isoliertes Zink läßt sich mit ÄDTA volumetrisch bestimmen. Als Verbindung (6) extrahiertes Eisen kann in Mengen ab 5 µg photometrisch bestimmt werden.

Tetraphenylstiboniumsalze (1),  $\text{M} = \text{Sb}$ , ermöglichen die selektive Extraktion geringer Mengen Molybdat sowie die Extraktion und photometrische Bestimmung von Eisen über den Ferron-Komplex.

Unter den substituierten Sulfoxiden (3),  $\text{M} = \text{S}$ , gestattet Dibenzylsulfoxyd die Extraktion und photometrische Bestimmung geringer Eisenmengen als  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{OS}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Mit Thioxan (Thiox.) gelingt die Extraktion und photometrische Bestimmung von Palladium als  $\text{Pd}(\text{Thiox}_2)\text{Cl}_2$ . Triphenylsulfoniumsalze (1),  $\text{M} = \text{S}$ , erlauben die selektive Extraktion von  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Diphenylselenoxyd ermöglicht die selektive Extraktion von Rhodium als  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{OSe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Triphenylselenoniumsalze die Isolierung geringer Mengen  $\text{ReO}_4$ . [VB 946]