

aktivierend wirkt⁵). (Die Ausleuchtung des CaSO_4Mn -Phosphors beginnt schon bei viel tieferen Temperaturen als die des $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Sm}$ -Phosphors.)

Eine ausführliche Darstellung der Versuche über den $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Sm}$ -Phosphor (und dessen Anwendbarkeit für analytische Samarium-Bestimmungen) wird der eine von uns (K.) später veröffentlichen.

München-Schwabing.

N. RIEHL und H. KEPPEL.

Eingegangen am 24. Oktober 1955.

¹) DANIELS, BOYD u. SAUNDERS: Science [Lancaster, Pa.] 117, 343 (1953).

²) HABERLANDT, H., B. KARLIK u. K. PRZIBRAM: Ber. Wien. Akad., IIa 144, 135 (1935). — HABERLANDT, H.: Chem. d. Erde 14, 107 (1941). — Z. prakt. Geol. 8, 99 (1942). — PRZIBRAM, K.: Mikrochim. Acta 3, 68 (1938). — Z. Physik 107, 709 (1937). — MERKADER, S.: Ber. Wien. Akad., IIa 149, 349 (1940).

³) FURST, M., u. H. KALLMANN: Physic. Rev. 82, 964 (1951); 83, 674 (1951).

⁴) RIEHL, N.: Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, S. 90. Berlin 1941.

⁵) WATANABE, K.: Physic. Rev. 83, 785 (1951).

Electrometric Studies on the Ferricyanide-Arsenic(III) Reaction.

C. DEL FRESNO and L. VALDES¹) determined Sn(II), Sb(III), and As(III) potentiometrically by titrating with standard potassium ferricyanide by adding 40 ml. of 50% NaOH per 10 ml. of the solution at 60–70° C. Ferricyanide in alkaline medium has found extensive applications as a powerful oxidant, and it is often necessary to determine the excess oxidant. Preliminary investigations, however, revealed that the back-titration with As_2O_3 — a direct primary standard — at high alkali concentrations as used by the above authors gave low and inconsistent results. Systematic study was therefore undertaken to determine the optimum conditions under which this titration was accurate. Potentiometric and "Dead Stop End Point²)" (amperometric) methods were adopted. Recrystallized potassium ferricyanide was weighed out and titrated against arsenious oxide iodometrically³). Another sample of ferricyanide was weighed into a 150 ml. beaker and titrated at room temperature in an overall 20%

the reaction of diazo compounds, particularly diazomethane on the hydride, and secondly, the reaction of an alkyl halide with the sodium salt. Using $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ prepared from the sodium salt in turn obtained by the reaction of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in tetrahydrofuran solution, rapid evolution of nitrogen occurs with diazomethane in ether at 0° C.; after removal of the solvent, yields of the order of a few percent of yellow crystals of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ can be obtained by vacuum sublimation [m.p. 124° (decomp.)]. Analysis. Found C, 41.1, H 3.2, Mo 37.1; Required C 41.6, H 3.36, Mo 36.9.]

The reaction of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Na}$ with CH_3I and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ gives almost quantitative yields of the alkyls, the ethyl compound (m.p. 78° decomp.) being also yellow. Other reactions of the molybdenum hydride are of interest. Thus with nitric oxide or with N-methyl-N-nitroso-p-toluene sulfonamide, high yields of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$, orange crystals, m.p. 85.5°, are obtained. With carbon tetrachloride there is a quantitative and rapid reaction with $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ to give chloroform and the chloride $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, orange crystals decomposing at ~145° C.; the corresponding iodide, red crystals m.p. 134°, may be made by the reaction of iodine with $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$.

The oxidation of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ is of interest in view of the synthesis of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_6\text{CrC}_5\text{H}_5$ by this method²). By passing air through tetrahydrofuran solution of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$, about 70% yields of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_6\text{MoC}_5\text{H}_5$ can be made. [Analysis: Found 39.10; calculated Mo 39.15.] X-ray examination³) of single crystals of this compound show that it is monoclinic (pseudorhombic) with cell constants ($a=12.06 \text{ \AA}$, $b=8.04 \text{ \AA}$, $c=16.9 \text{ \AA}$) almost identical with the tungsten compound⁴), $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_6\text{WC}_5\text{H}_5$. The existence of the compound $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MoC}_5\text{H}_5$, prepared by the vapor phase reaction of cyclopentadiene with molybdenum hexacarbonyl⁴), although apparently well founded on the basis of six consistent analyses, must therefore be questioned, particularly since using a similar preparative method and the same analytical method we have recently obtained only $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_6\text{MoC}_5\text{H}_5$. The difference between the X-ray crystal structure of the original and present molybdenum compounds may be due differences between crystals grown from the vapor and from solution. The analysis of the infrared spectrum of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_6\text{MoC}_5\text{H}_5$ is hence similar to that of the tungsten compound⁵).

Mallinckrodt Laboratory, Harvard University, Cambridge 38, Mass.

T. S. PIPER and G. WILKINSON.

Eingegangen am 6. Oktober 1955.

¹) PIPER, T. S., and G. WILKINSON: Chem. and Ind. (in press).

²) FISCHER, E. O., and W. HAFNER: Z. Naturforsch. 10b, 140 (1955).

³) SHOEMAKER, D. P., and F. C. WILSON, Massachusetts Institute of Technology: private communication.

⁴) WILKINSON, G.: J. Amer. Chem. Soc. 76, 209 (1954).

⁵) COTTON, F. A., A. D. LIEHR and G. WILKINSON: J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955).

Table 1.

Expt. No.	Weight of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (gm.)		Difference gm. $a-b$
	Iodometric a	Electrometric b	
1	0.1639	0.1639	nil
2	0.2458	0.2458	nil
3	0.6521	0.6504	0.0017
4	0.3293	0.3310	0.0017
5	0.4940	0.4973	0.0033
6	0.6586	0.6619	0.0033

alkali concentration. At low concentrations of alkali the reaction was slow. In the amperometric titration the current at first increased to a maximum and then decreased sharply towards the end. In the potentiometric titration there was a maximum decrease in the E.M.F. at the equivalence point.

Grateful thanks of the author are due to Professor S. S. JOSHI for his kind interest in the work.

Physico-Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India).

M. N. RADHAKRISHNA.

Eingegangen am 6. Oktober 1955.

¹) FRESNO, C. DEL, and L. WALDES: Z. anorg. allg. Chem. 183, 258 (1929).

²) FOULK, C. W., and A. T. BAWDEN: J. Amer. Chem. Soc. 48, 2045 (1926).

³) DESHMUKH, G. S., and B. R. SANT: J. Indian Chem. Soc. 29, 543 (1952).

Cyclopentadienyl Molybdenum Derivatives.

In a recent note¹) the preparation by the GRIGNARD reaction of some cyclopentadienyl iron and chromium compounds with alkyl and aryl groups σ bonded to the metal atom, e.g., $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{CH}_3$, has been reported. It seemed likely that similar compounds could be obtained from the recently discovered²) hydrides, e.g. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ and the corresponding alkali salts. Two new methods seemed feasible, firstly

Notiz zur Darstellung des Phenylloxymethylmalonsäurediäthylesters.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von BÖHME und TELTZ¹) gibt Veranlassung, eine Bildungsweise des Phenylloxymethylmalonsäurediäthylesters (I) mitzuteilen, welche im Zusammenhang mit den Arbeiten an Tropasäureestern und verwandten Verbindungen^{2a,b}) gefunden worden war. Es wurde damals versucht, ausgehend vom Phenylmalonsäurediäthylester (II) über den Ester I zur Tropasäure und ihren an der OH-Gruppe substituierten Derivaten^{2b}) zu gelangen, nachdem für die Darstellung von I ein gangbarer Weg gefunden worden war. Wie K. N. WELCH^{3a}) gezeigt hat, läßt sich Malonester mit Paraformaldehyd in besserer Ausbeute als mit Formaldehyd zum Methylendimalonsäuretetraäthylester in Gegenwart von Alkali umsetzen. Seine kinetischen Untersuchungen^{3b}) der Reaktion zwischen Malonester und Formaldehyd ergaben, daß Piperidin die Umsetzung stark beschleunigt. So lieferte ein Gemisch von 10,6 g II, 1,6 g Paraformaldehyd und 0,5 cm³ Piperidin nach dem Abtrennen des Piperidins 6,1 g I (46% d. Th.) als farbloses Öl, welches im Hochvakuum bei 128 bis 130° und 0,03 bis 0,05 Torr überging. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (266,3). Bu.: C 63,14%; H 6,81%. Gef.: C 62,90%; H 6,81%.

Bei weiteren Versuchen, II durch Verseifung und Decarboxylierung mit 50%iger Schwefelsäure in Tropasäure überzuführen, resultierte jedoch unter Abspaltung von Wasser- α -Phenylacrylsäure (Atropasäure) (III) in 44%iger Ausbeute, so daß die Versuche zur Darstellung der Tropasäure mit Hilfe der Malonestersynthese seinerzeit nicht fortgesetzt wurden.

III wurde durch ihre reduzierenden Eigenschaften gegenüber alkalischer Permanganatlösung und durch Mischschmelzpunkt (106°) mit auf anderem Wege⁴⁾ gewonnener III identifiziert.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Freiburg i. Br. (Direktor: Prof. Dr. Dr. K. W. MERZ).

WOLDEMAR SCHNEIDER.

Eingegangen am 5. Oktober 1955.

¹⁾ BÖHME, H., u. H.-P. TELTZ: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 288, 343 (1955).

²⁾ SCHNEIDER, W.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 286, a) 94, b) 467 (1953).

³⁾ WELCH, K. N.: J. Chem. Soc. [London] 1931, a) 673, b) 653.

⁴⁾ MCKENZIE, J. Chem. Soc. [London] 115, 833 (1919).

Zur Transglycosidierung im sauren Milieu.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist erwiesen¹⁾, daß bei der enzymatischen Hydrolyse von Oligo- und Polysacchariden intermediär eine Übertragung von Zuckerbausteinen von einem Donator (Substrat) auf einen Akzeptor (Cosubstrat) stattfindet. Die entstandenen „Transglycosidierungsprodukte“ sind weitgehend konzentrationsunabhängig und nach den vorliegenden Erfahrungen nicht stabil; im weiteren Verlauf der Hydrolyse werden sie wieder abgebaut. Wie seit langem bekannt²⁾, neigen Monosaccharide vor allem im sauren Milieu in der Wärme zum Aufbau: „Reversion“. Die neu gebildeten Oligosaccharide sind konzentrationsabhängig und innerhalb gewisser Grenzen stabil. Eine solche „Reversion“ findet nicht nur zwischen gleichartigen, sondern auch zwischen verschiedenen Monosacchariden statt (Fig. 1A), sofern ausreichend hohe Konzentration an Zucker, geeignete Temperatur, Einwirkungszeit und pH gegeben sind.

Fig. 1 A u. B. Einwirkung von 1%iger Salzsäure A (1 Std bei 100° C) auf drei verschiedene Saccharidlösungen, B (10 min bei 100° C) auf Cellobiose- und Glucoselösungen. Entwicklung auf Papier Schleicher & Schüll Nr. 2040b. A: Lösungen mit Gehalt an a 20% Galactose; b 20% Galactose und 20% Xylose; c 20% Xylose. Die Pfeile bezeichnen „Mischreversionsprodukte“. B: Lösungen mit Gehalt an d 60% Glucose, 1 Std sauer erhitzt (zum Vergleich); e 40% Cellobiose; f 60% Glucose. Die Pfeile bezeichnen „Hydrolysezwischenprodukte“.

Produkten. Teilhydrolysate von Maltose und Lactose³⁾ verhalten sich ähnlich. Man darf also wohl auch bei der sauren Hydrolyse der Saccharide allgemein von einer „Gruppen-

abzugrenzen; das Schema in Fig. 2 stellt hierzu einen Vorschlag dar. Wieviel die Analogien im Reaktionsmechanismus sowie in der Konstitution der neu gebildeten Produkte gehen, soll hier nicht erörtert werden.

Institut für Lebensmittel-Chemie und -Technologie der Humboldt-Universität zu Berlin.

K. TÄUFEL, H. IWAINSKY und H. RUTTLÖFF.

Eingegangen am 21. September 1955.

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung E. SCHUBERT, Neuere Ergebnisse der Stärke- und Pektinenzymologie. Melland-Textil-Acta 8 (1954).

²⁾ Vgl. z. B. TÄUFEL, K., u. K. MÜLLER: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 100, 351, 437 (1955).

³⁾ Vgl. ARONSON, M.: Arch. of Biochem. a. Biophysics 39, 370 (1952).

⁴⁾ RUTTLÖFF, H.: Studien über die Hydrolyse und Resynthese von Mono- und Oligosacchariden. Diplomarbeit, Humboldt-Universität, Berlin 1955.

Konstitutionsermittlung aus Verteilungskoeffizienten und aus papierchromatographischen R_F -Werten.

Additive physikalische Eigenschaften, wie Molgewicht, Verbrennungsenthalpie, Molvolumen, Molrefraktion und Parachor sind seit langem bekannt. Diese Größen setzen sich additiv aus Konstanten der Bestandteile einer Verbindung (Atome und funktionelle Gruppen) und zum Teil aus gewissen Inkrementen zusammen, die den gegenseitigen Beziehungen dieser Bestandteile (Bindungsart) Rechnung tragen. Diese Additivität kann benutzt werden, um die Richtigkeit einer für eine Verbindung vorgeschlagenen Formel zu bestätigen. MARTIN¹⁾ leitete durch thermodynamische Betrachtungen, ausgehend von den chemischen Potentialen, ab, daß auch die Logarithmen von Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen zwei Phasen und die sog. R_M -Werte additive Größen sind. Die MARTINSche Beziehung läßt sich auch analog, von den osmotischen Drücken ausgehend, ableiten²⁾.

Diese Beziehung erscheint deswegen praktisch wichtig, weil hinsichtlich der Art der Phasen praktisch unbegrenzte Variationsmöglichkeiten bestehen. Sie gilt für Verteilungen zwischen flüssigen Phasen ebenso wie zwischen flüssig bzw. gasförmig und fest (Adsorption), zwischen flüssig und gasförmig (gas-liquid-partition) und für die Verteilung von Ionen zwischen festem und flüssigem Elektrolyten (Ionen-austauschgleichgewichte). Insbesondere aber bilden für alle Substanzen, die der Papierchromatographie zugänglich sind, die in praktisch unendlich variierbaren Lösungsmittelsystemen mit einfachsten Mitteln zugänglichen R_F -Werte auf Grund der Beziehung

$$\lg \alpha = R_M + \lg (A_1/A_s) \quad (1)$$

[α = Verteilungskoeffizient, A_1/A_s = Phasenverhältnis mobile Phase: stationäre Phase, $R_M = \lg (1/R_f - 1)$] eine unerschöpfliche Quelle für Verteilungskoeffizienten. Dadurch wird es möglich, Verteilungskoeffizienten nicht nur wie die anderen, für jede Substanz nur einen Wert liefernden additiven Größen zur Bestätigung einer vermuteten Konstitution heranzuziehen, sondern unter Einsatz entsprechend vieler Verteilungskoeffizienten auch an das Problem der Konstitutionsermittlung selbst heranzugehen.

Wie neuerdings REICHL³⁾ an Beispielen zeigte, kann man nämlich 1. aus R_M -Werten (und, wie gesagt, auch aus anderen Verteilungskoeffizienten) Gruppenkonstanten für jede Atomart, funktionelle Gruppe (und gegebenenfalls entsprechende Inkremente für Bindungsarten) und die eine dazugehörige „Grundkonstante“ [die dem 2. Term der Gl. (1) entspricht] für jedes Verteilungssystem ableiten. Hierzu sind so viele Messungen an geeigneten bekannten Substanzen erforderlich, als Konstanten abgeleitet werden sollen. Im allgemeinsten Fall resultieren ebenso viele lineare Gleichungen, welche die gesuchten Konstanten als Unbekannte und die Zahl der Atome bzw. funktionellen Gruppen und besonderen Bindungsarten der untersuchten Substanzen als Koeffizienten enthalten. Sie können allgemein mit Hilfe des Matrizenkalküls gelöst werden, doch ist in der Regel bei geeigneter Auswahl der Testsubstanzen die Berechnung auf sehr elementarem Wege möglich. — 2. Aus den so bestimmten Konstanten (die für jedes Verteilungssystem andere sind) kann man nun umgekehrt durch einfache Addition die R_M -Werte beliebiger Substanzen berechnen.

Wie nun an anderer Stelle²⁾ ausführlich abgeleitet und mit Beispielen belegt wird, ist jedoch noch eine andere Umkehrung möglich: 3. Kennen wir die Konstanten in einer

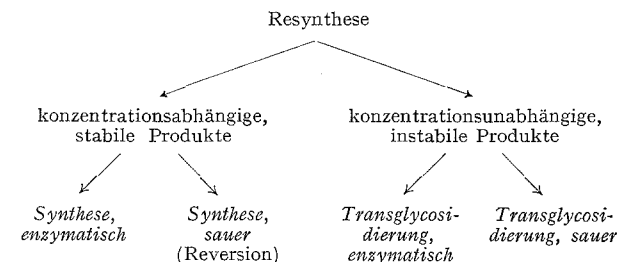


Fig. 2. Resynthetische Vorgänge bei der Hydrolyse von Sacchariden.

übertragung“ sprechen⁴⁾. Es erscheint geboten, die auf dem Gebiete der Hydrolyse und Resynthese von Sacchariden bisher verwandten Termini technici in ihrem Inhalt gegeneinander