

Eine Vereinigung von (1) und (2) ergibt

$$W_E = -\frac{\Delta c_p}{a} \cdot \frac{P}{P + b/a} + T \Delta c_p \quad (3)$$

Die Lösungswärme Q_L ist demnach unterhalb des Transformationspunktes

$$Q_L = W_E + W_W$$

und nach Berücksichtigung von (3)

$$Q_L = -\frac{\Delta c_p}{a} \cdot \frac{P}{P + b/a} + T \Delta c_p + W_W \quad (4)$$

wobei W_W , die Wechselwirkungsenergie des Polymeren mit dem Lösungsmittel, in der Größenordnung niedermolekularer Mischungswärmen sein sollte. Oberhalb des Transformationspunktes ist, da der polymere Stoff dann in Form einer Schmelze

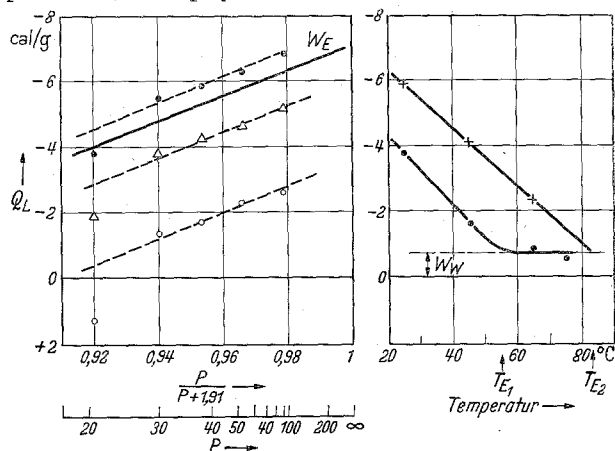


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Lösungswärme in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad bei 25° C (1 g in 100 cm³ gelöst). ● Toluol; Δ Aceton; ○ Cyclohexan. Fig. 2. Lösungswärme in Toluol in Abhängigkeit von der Temperatur bei 2 Polystyrolen (+ P = 38; ● P = 22).

vorliegt, $Q_L = -W_W$ nicht mehr (oder nur sehr wenig) abhängig von der Temperatur. In folgender Weise prüfen wir die Beziehung (4) nach:

1. Es wurden bei einer bestimmten Temperatur (25° C) eine Reihe von Polystyrolen mit Polymerisationsgraden zwischen 20 und 87 in 3 Lösungsmitteln gelöst. Auftragung von Q_L gegen $P/(P + b/a)$ muß dann für jedes Lösungsmittel eine Gerade ergeben. In Fig. 1 ist die dick ausgezogene Linie für ein „athermisches“ Lösungsmittel ($W_W = 0$) eingezeichnet. Es wurden die Zahlenwerte $\Delta c_p = 0,1 \text{ cal/g}^\circ$; $a = 0,00272$; $b = 0,0052^\circ$ verwendet. Erwartungsgemäß erhält man (mit einer gewissen Streuung) Geraden, die der berechneten parallel sind. Der konstante Abstand der berechneten von der gemessenen Geraden ist das für jedes Lösungsmittel charakteristische Wechselwirkungsglied W_W .

2. Trägt man Q_L in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so muß unterhalb der Transformationstemperatur eine Gerade mit der Neigung Δc_p auftreten. Oberhalb der Transformationstemperatur wird Q_L unabhängig von T und dem Werte nach gleich W_W . In Fig. 2 sind derartige Messungen an zwei Polymeren aufgetragen. Man sieht bei dem niederen Polymeren den Knick am Transformationspunkt. Der Transformationspunkt des höheren Polymeren liegt oberhalb des Meßbereiches.

Die Lösungswärmen wurden kalorimetrisch, die Polymerisationsgrade viskosimetrisch, kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt. — Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle nach Abschluß der Versuche.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für finanzielle Unterstützung.

Mainz, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

K. VON GÜNNER und G. V. SCHULZ.

Eingegangen am 23. Januar 1953.

¹) SCHULZ, G. V.: Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 1 (1937).

²) ROBERTS, D. E., W. W. WALTON u. R. S. JESSUP: J. Polymer Sci. **2**, 429 (1947).

³) HELFRITZ, H.: Makromol. Chem. **7**, 191 (1951).

⁴) JENCKEL, E., u. K. GORCKE: Z. Naturforsch. **7a**, 630 (1952).

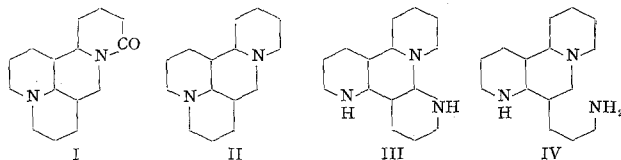
⁵) UEBERREITER, K., u. G. KANIG: Z. Naturforsch. **6a**, 551 (1951).

⁶) STULL, D. R.: Zit. nach R. H. BOUNDY u. R. F. BOYER, Styrene. New York 1952.

Ein neues Isomeres des Matridins.

Vor einiger Zeit haben wir über die Synthese eines racem. Matridins (II) vom Schmp. 55° berichtet¹⁾; der rechtsdrehende Antipode vom Schmp. 77° ($[\alpha]_D^{20} = +28,2^\circ$ in Äthanol) war identisch mit einer von E. OCHIAI und Mitarbeitern²⁾ aus natürlichem Matrin (I) durch Druckhydrierung erhaltenen, als „Matridin“ bezeichneten Verbindung. Inzwischen haben E. OCHIAI, S. OKUDA und H. MINATO festgestellt³⁾, daß dieses Matridin vom Schmp. 77° sterisch nicht dem Matrin entspricht, sondern das Reduktionsprodukt eines Stereoisomeren des Matrins, des Allomatridins, darstellt; es wurde dementsprechend jetzt als Allomatridin bezeichnet. Das von OCHIAI aus Matrin und von uns synthetisch erhaltene Allomatridin hat zwar die Konstitution, aber nicht die Konfiguration des Matridins (II). Das dem Matrin stereochemisch entsprechende wahre Matridin vom Schmp. 60° ($[\alpha]_D^{20} = -11,6^\circ$ in Äthanol) wurde durch Reduktion des Matrins mit LiAlH_4 erhalten³⁾; es ist bis jetzt noch nicht synthetisch dargestellt worden.

Wir haben nunmehr ein neues Stereoisomeres des Matridins und Allomatridins erhalten, das wir als Neomatridin bezeichnen. Es entsteht in über 90%iger Ausbeute, wenn man eine wäßrige Lösung von Aldotriperidein (III) mit RANEY-Nickel 6 bis 8 Std in einer Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Da man aus dem gleichen Aldotriperidein beim Kochen mit demselben RANEY-Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre, wiederum in über 90%iger Ausbeute, Allomatridin erhält, dürfte das Neomatridin dadurch zustande kommen, daß bei Abwesenheit eines Wasserstoffüberschusses die Molekel Zeit findet, durch Dehydrierung unter Einbeziehung eines der Asymmetriezentren und Rückhydrierung in ein Stereoisomeres von III überzugehen, das dann wie bei der Synthese des Allomatridins über ein Stereoisomeres des Dihydro-aldotriperideins (IV)⁴⁾ in Neomatridin (II) übergeht.



Neomatridin (II) ist eine bitertiäre Base vom Schmp. 80°. Die Spaltung in die optischen Antipoden vom Schmp. 71° ($[\alpha]_D^{20} = \pm 17,4^\circ$ in Äthanol) gelingt wie beim Allomatridin über die sauren dibenzoyl-d-weinsäuren Salze, von denen das des (+)-Antipoden (Schmp. des Salzes 169°) in Methanol schwer löslich ist. Der (–)-Antipode gibt eine starke Schmp.-Erniedrigung mit Matridin.

Von den insgesamt theoretisch möglichen acht stereoisomeren Racematen einer Verbindung der Konstitution II sind jetzt zwei synthetisch dargestellt, nämlich das Allomatridin und das Neomatridin; das bisher nur aus natürlichem Matrin erhältliche Matridin ist der eine Antipode eines dritten Racemats.

Neomatridin und Allomatridin geben bei der Dehydrierung durch vierstündiges Erhitzen mit Palladiumasbest auf etwa 340° dasselbe Dehydrierungsprodukt der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$, das als Mono-jodhydrat vom Schmp. 194° kristallisiert erhalten wurde. In ihm ist offenbar einer der vier Piperidinringe von II in einen Pyridinring übergegangen, wobei der Substituent am Stickstoff des der Dehydrierung anheimfallenden Piperidinrings abgelöst werden muß; er wird bei der C-Methylbestimmung im Dehydrierungsprodukt als Essigsäure gefunden.

Die früher mitgeteilte Hypothese über die Biogenese des Matrins wird durch unsere neuen Feststellungen nicht berührt.

Darmstadt, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

CLEMENS SCHÖPF und WALTER SCHWETER.

Eingegangen am 9. Februar 1953.

¹) SCHÖPF, C., H. ARM, G. BENZ u. H. KRIMM: Naturwiss. **38**, 186 (1951).

²) OCHIAI, E., J. HAGINIWA u. S. OKUDA: J. Pharmaceut. Soc. Japan **71**, 1279 (1951).

³) OCHIAI, E., J. HAGINIWA u. S. OKUDA: J. Pharmaceut. Soc. Japan **72**, 781 (1952).

⁴) Vgl. das Referat Angew. Chem. **62**, 452 (1950).

Die Bindung von Gold-Natrium-thiosulfat an die verschiedenen Serumweißfraktionen.

Bei Untersuchungen über die Verteilung des mit radioaktivem Gold markierten Gold-Natrium-thiosulfates im Organismus wurde von uns gleichzeitig die Bindung dieses Goldsalzes an die verschiedenen Serumweißfraktionen untersucht.