

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Braunschweig, 21.—23. Februar 1936.

W. Hückel, Breslau: „Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei organisch-chemischen Reaktionen.“

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie q und der Aktionskonstante α nach der Arrheniusschen Formel $k = e^{-q/RT}$ hat Hinshelwood aus der Untersuchung verschiedener Reaktionen die bemerkenswerte Feststellung hergeleitet, daß unter Umständen eine Beziehung zwischen q und α zu bestehen scheint: Ist q groß, so wird α ebenfalls groß gefunden. Dieser Befund widerspricht den üblichen modellmäßigen Vorstellungen über die sterische Hinderung. Eigene Messungen haben gezeigt, daß allgemein die Feststellung Hinshelwoods nicht gelten kann, haben aber auch Beispiele für ein Zutreffen ergeben.

Zur Deutung solcher Fälle wird angenommen, daß die Größe α nicht als temperaturunabhängig angesehen werden darf, wie dies bei den bisherigen Berechnungen vorläufig angenommen wurde. Eine solche Temperaturabhängigkeit von α wird verständlich, wenn man annimmt, daß vor das eigentliche Reaktionsereignis ein Vorgang geschaltet ist, der in einer günstigen Orientierung der Moleküle zueinander besteht. Je nachdem, ob dieser Orientierungsvorgang exotherm oder endotherm ist, wächst α mit steigender Temperatur oder nimmt mit steigender Temperatur ab. Mit anderen Worten, es wird angenommen, daß ein rasch sich einstellendes Gleichgewicht zwischen günstig und ungünstig orientierten Molekülen vor den eigentlichen Reaktionsvorgang gelagert ist. Bei der Annahme einer negativen Orientierungsenergie von 2000 bis 3000 cal ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von α , die eine Steigerung auf etwa das 1,2—1,4fache bedeutet, bei einer Temperaturerhöhung um 20° für Beobachtungen, die bei Temperaturen zwischen 20° und 60° liegen. Die aus dieser Temperaturabhängigkeit sich ergebenden Folgerungen stehen mit den Meßergebnissen im Einklang: Bei sterisch behinderten Reaktionen, die nach der alten Berechnungsweise eine Aktivierungsenergie q aufweisen, die um 1000—3000 cal größer ist als die normale, werden Aktionskonstanten α gefunden, die um 1—2 Zehnerpotenzen größer sind als die normalen; das entspricht der oben genannten Größe der Temperaturabhängigkeit für α .

Die oben angenommene negative Orientierungsenergie bei sterisch behinderten Reaktionen läßt sich auch modellmäßig verstehen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß ein entsprechender Aufwand von Energie für eine günstige Orientierung durchaus nicht bei allen Reaktionen, die wir als sterisch behindert zu bezeichnen pflegen, vorhanden sein muß. Aus diesem Grunde trifft auch die von Hinshelwood gemachte Feststellung nicht allgemein zu, in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen.

Aussprache: Reddelien, Wolfen-Leipzig: In der Reihe Anilin, o-Toluidin, vic-Xylidin tritt bei vielen Reaktionen wie Acylierung, Bildung Schiffsscher Basen u. a. sehr deutlich fortschreitend sterische Hinderung auf. Bei der Diazotierung wird dagegen durch den Eintritt der Methyle die Reaktion beschleunigt. Das besagt, daß die mehr oder minder sperrige Formel der Aniline für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein verantwortlich gemacht werden kann. Vielmehr muß der Reaktion irgend etwas vorausgehen (in Übereinstimmung mit den Vorstellungen des Vortr.).

Schmitz-Dumont, Bonn/Rh.: „Über die katalytische Polymerisation von Äthylenlenderivaten.“

Polymerisationsversuche, die mit Derivaten des as-Diphenyläthylen unter der katalytischen Wirkung von Schwefelsäure ausgeführt wurden, zeigen, daß für die Polymerisationsfähigkeit wohl eine gewisse Polarität in der Äthylenlücke nötig ist; wird sie jedoch über ein gewisses Maß hinaus gesteigert (durch Einführung positivierender Substituenten in die Benzolkerne), so kann die Polymerisationsneigung zum Verschwinden gebracht werden. Außer der Polarität spielt für die Polymerisationsfähigkeit noch die Beweglichkeit der am β -C-Atom be-

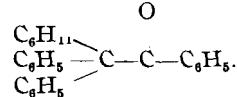
findlichen H-Atome eine Rolle, die bei stark positivierten und deshalb stark polaren Äthylenen eingeschränkt ist. Die durch Säuren katalysierte Polymerisation des Indols, das sich hierbei wie ein as-Äthylenlenderivat verhält, muß auf Grund der ausgeführten Versuche als H-Ionenkatalyse aufgefaßt werden, woraus auf die primäre Bildung von Carbeniumionen durch Addition von Protonen an die Äthylenmoleküle zu schließen ist. Reaktionskinetische Untersuchungen ergaben für die Polymerisationsgeschwindigkeit „v“ die Beziehung $v = k[A]^2[X]^2$ ($[A]$ = Katalysatorkonzentration, $[X]$ = Äthylenkonzentration).

Dieser Befund und die Beobachtung, daß die Beweglichkeit der Äthylen-H-Atome für die Polymerisationsneigung mitbestimmend ist, führen zu folgender Vorstellung über den Polymerisationsmechanismus und die Wirkungsweise des Katalysators: Zunächst erfolgt Addition des Katalysators an das Äthylenmolekül. Die sich spontan aus diesem Addukt rückbildenden Äthylenmoleküle in statu nascendi sind als aktivierte Moleküle zu betrachten. Zwei derartige aktivierte Moleküle reagieren bei der Dimerisation miteinander unter Wanderung eines H-Atomes von einem Molekül zum andern.

Aussprache: Wizinger¹⁾, Bonn: Mit steigender Positivierung steigt die Additionsfähigkeit des β -C-Atoms und sinkt die Anlagerungsfähigkeit des α -C-Atoms. Erstere Wirkung begünstigt, letztere hemmt die Dimerisation. Bei sehr stark positivierten Äthylenen bilden sich mit Säuren Carbeniumsalze, die sehr beständig sind, so daß sie nicht mehr in das Dimere übergehen können. — Helferich, Leipzig: Vielleicht läßt sich die Frage, ob und welches H-Atom bzw. H^+ bei einer Dimerisation entscheidend beteiligt ist, unter Verwendung von Deuterium entscheiden.

O. Neunhoeffer, Breslau: „Reaktionshemmungen im hydroaromatischen Gebiet.“

Einleitend wird über das Ausbleiben von Reaktionen bei der Synthese des Tri-cyclohexyl-methans sowie über Versuche zur Darstellung des Tetra-cyclohexyl-äthylenglykols berichtet. Literaturangaben²⁾ über dessen Synthese aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Oxalester sind falsch; die Reaktion bleibt bei Zwischenstufen mit ein, zwei und drei Cyclohexylresten stehen. Bei den Versuchen zur Synthese gemischt cyclohexyl-phenyl-substituierter Glykole traten bei den Zwischenstufen unerwartete Reaktionshemmungen auf. Diphenyl-essigester reagiert nicht mit Cyclohexylmagnesiumchlorid, dagegen Benzilsäureester. Di-cyclohexyl-essigester reagiert weder mit Phenyl- noch mit Cyclohexyl-magnesium-halogenid. Dicyclohexyl-glykolsäureester läßt sich nur unter extremen Bedingungen, Dicyclohexyl-essigester überhaupt nicht verseifen. Bei der Verseifung des Diphenyl-essigesters zeigen sich gewisse Hinweise auf den vermutlich komplizierten Verlauf derartiger Reaktionen. Sym. Di-cyclohexyl-diphenyl-äthylenglykol wurde durch Pinakonkondensation von Cyclohexyl-phenyl-keton erhalten. Es gibt bei der Pinakolin-umlagerung



Dieselbe Substanz entsteht auch bei der katalytischen Hydrierung von Benzpinakolin; eine weitere Hydrierung war nicht möglich. Bei der Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumjodid kommt man unter Reduktion und Retropinakolinumlagerung zu sym. Di-cyclohexyl-diphenyl-äthylen. Der Versuch, aus Tri-cyclohexyl-brom-methan oder Di-cyclohexyl-phenyl-brom-methan nach Wurtz-Fittig die Äthane zu synthetisieren, führt ausschließlich zu Ausweichreaktionen.

Die Synthese des Tri-(p-cyclohexyl-phenyl)-carbinols sollte ermöglichen, das Problem der Reaktionshemmung von

¹⁾ Vgl. a. Wizinger, Additionsreaktionen einseitig positivierter Systeme, diese Ztschr. 49, 25 [1936].

²⁾ Gauerke u. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 50, 1178 [1928].

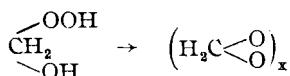
der Seite der freien Radikale zu beleuchten. Das Carbinol wurde dargestellt durch Uinsetzung von p-Cyclohexyl-phenyl-magnesium-jodid mit p-Cyclohexyl-benzoësäure-ester oder CO_2 . Als Nebenprodukte wurden erhalten p,p'-Di-cyclohexyl-biphenyl und p,p'-Di-cyclohexyl-benzophenon. Das Carbinol gibt zwar mit konz. Schwefelsäure noch Halochromie, jedoch auffälligerweise keinerlei Derivate, weder Halogenid noch Ester noch Äther. Der Versuch, den Cyclohexyl-Rest bei einem Teil der Versuche durch den Cyclopentyl-Rest zu ersetzen, führte überraschenderweise zu Reaktionshemmungen in fast demselben Ausmaß.

Aussprache: Wittig, Braunschweig: Sterisch behinderte Ketone, die nicht mit magnesium-organischen Verbindungen umsetzbar sind, reagieren nach unseren Erfahrungen mit den weitaus reaktionsfreudigeren lithium-organischen Verbindungen, die das empfindlichste Reagens auf Carbonylgruppen sind.

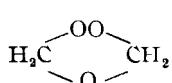
Dr. A. Rieche, Wolfen: „Über cyclische Peroxyde.“

Den polymeren Aldehyden entsprechen die ähnlich gebauten polymeren Alkylenperoxyde. Es ist gelungen, fast alle den Aldehyden entsprechenden Peroxyde, Verbindungen, die also statt der Gruppe $-\text{CH}_2-\text{O}-$ oder $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-$

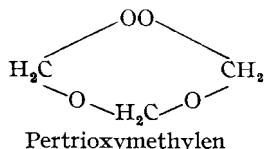
die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{OO}-$ bzw. $\text{R}-\text{CH}-\text{OO}-$ haben, in der Formaldehyd- und Acetaldehydreihe aufzubauen. Nur die monomeren Verbindungen $\text{R}-\text{HC}=\text{O}$ ließen sich noch nicht darstellen. Oxymethylhydroperoxyd liefert bei der Wasserspaltung nur polymeres Methylenperoxyd:



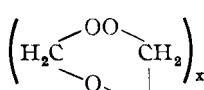
Dagegen sind fast alle theoretisch möglichen di-, tri-, tetrameren neben polymeren Alkyldenperoxyden der Formaldehyd- und Acetaldehydreihe dargestellt worden. In der Formaldehydreihe sind an gemischt aldehydisch-peroxydischen Verbindungen folgende bekannt.



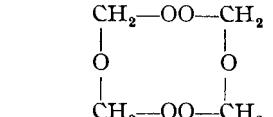
Äthylenozonid



III₂C

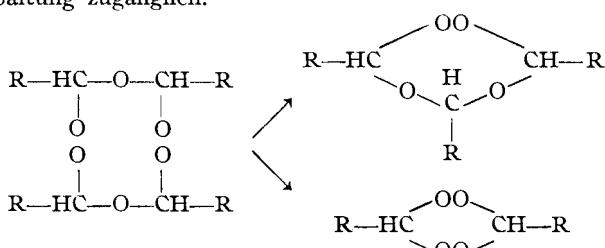


polvin, Äthylenozonid



Tetraoxymethyleneperoxyd

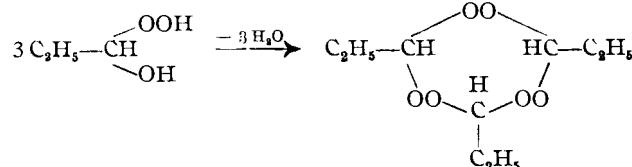
In der Acetaldehydreihe konnten dieselben Verbindungen aufgebaut werden. Hier gelang es auch neuerdings ein rein peroxydisches, dimeres Produkt zu fassen, das dimere Äthylidenperoxyd. Es entsteht neben dem polymeren Äthylidenperoxyd und Monoperparaldehyd aus dim. „Butylenozonid“ (Tetraäthylidendiperoxyd) durch therm. Spaltung. Letzteres ist wiederum aus Dioxyäthylperoxyd durch Wasserabspaltung zugänglich.



Dimeres Äthylidenperoxyd bildet farblose, äußerst reibungs-empfindliche und explosive Kristalle vom Schmp. 63°. Es ist ziemlich flüchtig und kann im Vakuum sublimiert werden.

Schließlich gelang auch die Herstellung einer trimeren Verbindung, allerdings in der Propionaldehydreihe. Aus Oxv-

propylhydroperoxyd wurde durch H_2O -Abspaltung in ätherischer Lösung mit P_2O_5 trim. Propylenperoxyd erhalten:



Die Verbindung ist ein reibungsempfindliches, hochexplosives Öl.

Trotzdem die erwähnten cyclischen Peroxyde so reich an peroxydischem Sauerstoff sind, reagieren sie mit Reduktionsmitteln wie HJ oder $TiCl_3$ nur unvollkommen und langsam. Rasch und vollständig setzen sich im allgemeinen die Peroxyde mit den erwähnten Reduktionsmitteln um, die leicht unter Bildung von H_2O_2 hydrolytisch gespalten werden.

Aussprache: Schrader, Clausthal: Cyclohexenperoxyd, durch Einwirkung von Sauerstoff auf Cyclohexen unter Belichtung. Unempfindlich gegen Stoß; destillierbare Flüssigkeit. K_p 1,0 48–50°. Monomolekular. Die Konstitution wird bewiesen durch die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, die u. a. Cyclohexanglykol ergibt. Durch Reduktion mit neutralem Natriumsulfit erhält man Cyclohexenol.

P. Walden, Rostock: „*Alte Weisheit und neues Wissen*.“

Die philosophischen Grundlagen der alten Alchemie sahen neben der Veredelung der Metalle (bzw. der künstlichen Umwandlung unedler Metalle in Silber und Gold) noch die Möglichkeit einer Wachstumsbeeinflussung der organischen belebten Materie vor. Metallkrankheiten ließen sich angleichen den menschlichen Krankheiten, und hier wie dort bannten „Medizinen“ und „Tinkturen“ die Krankheit. Der Menschheitstraum von der ewigen Jugend erhielt in der Alchemie und Iatrochemie seine theoretische Berechtigung, andererseits wirkte er aber auch anreizend auf die Arbeiten der Alchemisten und Iatroschemiker. Das in seiner ganzen Breite gestellte Problem umfaßte die „Erhaltung der Jugend“ als des Zustandes der höchsten Leistungskraft beim Menschen, demnach die Verzögerung des Alterns und Behebung der physiologischen Begleiterscheinungen desselben, kurz gesagt: die Verjüngung und Lebensverlängerung. Bei den Pflanzen sollte aber eine Beschleunigung des Wachstums und der Fruchtreife, also eine Abkürzung der Entwicklungsdauer, erzielt werden. Die im Laufe der vielen Jahrhunderte unternommenen Versuche zur Lösung des genannten Problemkomplexes bedienten sich wesentlich dreier Stoffgattungen. Zuerst sei der geheimnisvolle „Stein der Weisen“ genannt; die Geschichte der Alchemie führt seit dem XIII. Jahrhundert zahlreiche Zeugen für die verjüngende Wirkung auf, wonach der „Stein der Weisen“ „... selbst dem Greise die Kraft des Jünglings wiederzugeben“ vermöge, und noch im XVIII. Jahrhundert traten Adepen auf, die für sich bescheiden ein Alter von nahezu zweitausend Jahren beanspruchten. Die zweite Stoffgattung betraf bestimmte chemische Verbindungen anorganischer und pflanzlicher Herkunft; Iatroschemiker des XVI. Jahrhunderts begannen die Bereitung dieser „Lebenselixiere“, und schon im XVII. Jahrhundert begegnen wir der Schilderung von Versuchen über die verjüngende Wirkung an Hennen. Als eine Fortsetzung dieser einstigen Denk- und Arbeitsrichtung kann man vielleicht die heutige Industrie der synthetischen Heilstoffe betrachten. Die dritte Stoffgattung geht auf Vorbilder des grauen Altertums zurück; nicht körperfremde Stoffe werden als Heil- und Verjüngungsmittel dem menschlichen Körper einverleibt, sondern bestimmte tierische Organe und tierische Ausscheidungen. Alte Volksmedizin und der Grundsatz „similia similibus“ gaben die Grundlage für die Heilwirkung von Moschus, Castoreum, Teilen von Fortpflanzungsorganen, Frauenmilch, Schwan-gerenharn, Leber, Galle, Niere, Herz, Gehirn usw. Aus dieser dritten Arbeitsrichtung zweigte sich zuerst die Homöopathie Hahnemanns ab, weiterhin folgte die Organtherapie, und dieselben tierischen Organe und Ausscheidungen wurden das Ausgangsmaterial für das neue Wissen von den Hormonen und Vitaminen, diesen modernen „Lebenselixieren“ und „Verjüngungsstoffen“.

H. Albers, Hannover: „Wesen und Wirkung der Cofermente, der Aktivatoren und der Komplementstoffe in Fermentsystemen.“

Die Zusammensetzung der kristallisiert erhaltenen Fermente legte den Gedanken nahe, daß die Fermente Eiweißstruktur besäßen, und daß ihre physiologische Aktivität nur durch einen besonderen Zusammenbau ihrer Bausteine bedingt wäre. Man hätte also in einem Riesenmolekül nach relativ kleinen „aktiven Gruppen“, etwa nach einer NH_2 - oder CO -Gruppe, zu suchen. Die neueren Ergebnisse weisen in eine andere Richtung. Danach besteht ein vollständiges Fermentmolekül, das **Holoferment**, aus zwei voneinander trennbaren Anteilen: dem niedermolekularen **Coferment** und dem hochmolekularen **Apoferment**. Als Cofermente wurden in reiner Form dargestellt und als Wirkungsgruppen näher charakterisiert: das Flavimphosphat (Warburg, Theorell), die Cozymase (v. Euler, Albers u. Schlenk) und die Codehydrase II (Warburg u. Mitarb.). Wahrscheinlich ist auch das Adenosintriphosphat (Lohmann) als Wirkungsgruppe eines Phosphorylierungssystems aufzufassen. Aus der Betrachtung der Spezifitätsverhältnisse ergibt sich, daß die Cofermente tatsächlich Bestandteile des Fermentmoleküls und nicht etwa nur Aktivatoren sind. Die Aktivatoren oder Regulatoren greifen steuernd in die Fermentvorgänge ein, sie reagieren mit dem Holofermentmolekül. Die Reaktion kann mit dem Cofermentanteil und ebenso, wie am Beispiel der Phosphatasen gezeigt wird, am Apofermentanteil stattfinden. — Außer den Regulatoren spielen bei vielen Fermentsystemen noch die Komplementstoffe eine Rolle; das sind Stoffe meist anorganischer Natur, Ionen, die die reagierenden Gruppen sowohl des Holoferments als auch des Substrats auflockern können. So werden viele Phosphatasen durch Magnesium-Ionen aktiviert; aus dem Verlauf der Reaktionskurven geht hervor, daß sich offenbar das Magnesiumsalz eines „Phosphatase-phosphats“ bildet, welches durch raschen Zerfall das freie Ferment schneller zurückbildet, als es im Mg-freien Ansatz geschehen kann.

Die reinen Cofermente sind für sich enzymatisch inaktiv, ihre Aktivität tritt erst hervor nach Vereinigung mit dem Apofermentanteil. Das Apoferment übernimmt gewissermaßen die Rolle eines aktivierenden Lösungsmittels, in dem — ohne weitergehende Rückdissoziation — zunächst die Vereinigung und dann die Reaktion zwischen Cofermentanteil und Substrat stattfindet.

Als Stütze für die Allgemeingültigkeit des Satzes, daß ein Ferment aus Coferment- und Apofermentanteil besteht, werden u. a. Ergebnisse bei der Dialyse und der Elektrodialyse von Phosphatasen und spektrographische Untersuchungen an sehr reinen Saccharasepräparaten angeführt.

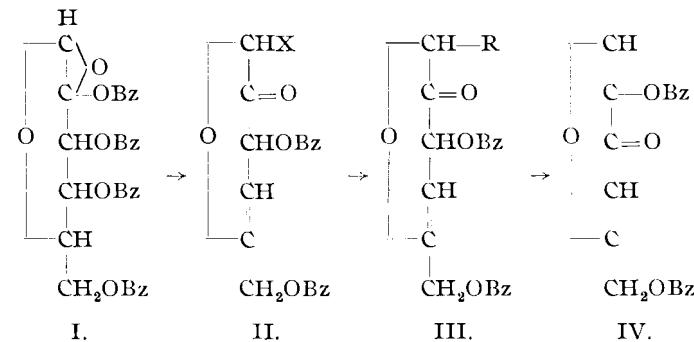
K. Maurer, Jena: „Neue Ergebnisse aus der Chemie des Glucosons.“

Bei der Bearbeitung der sehr reaktionsfähigen Hexosone wurden schon früher verschiedene Acylderivate hergestellt, von diesen ist das 2,3,4,6-Tetrabenzoyleglucoson (I) das Ausgangsmaterial für glucosidische Osonderivate geworden. Die Formel I war sichergestellt durch Analyse, Benzoylbestimmung, negatives Resultat bei der Zerewitinoff-Reaktion, Fehlen der Mutarotation und leichten Übergang in die Dibenzoylkojäsäure. Um das Vorhandensein des O-Ringes zwischen C_1 und C_2 zu erhärten, wurde Halogenwasserstoff angesetzt. Es bildet sich dabei die Verbindung der Formel II nach der Bruttogleichung: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{10} + \text{HX} = \text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{X} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. In II ist das Halogen sehr reaktionsfähig und kann durch die verschiedensten Reste leicht ausgetauscht werden. In Substanz III sind bisher folgende Reste als R eingeführt worden: $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{SC}_2\text{H}_5$.

Beim Übergang von II nach III findet stets Drehungsänderung statt und zwar von + nach -. Die Halogenederivate II drehen ungefähr + 100°, die daraus entstandenen „Glucoside“ ungefähr - 100°. Man findet also das gleiche optische Verhalten wie bei der Glucosidbildung aus den Acetohalogenen.

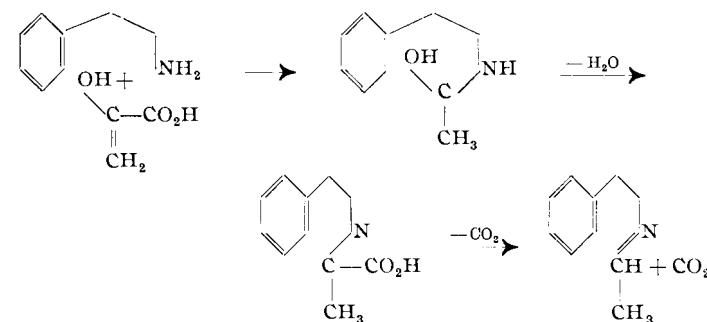
Die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe an C-Atom 2 wurde durch die Bildung eines Semicarbazons nachgewiesen. Mit Phenylhydrazin liefern alle Verbindungen des Typs II und III das gleiche Dibenzoyl-oxazon.

Die Abspaltung des einen Benzoësäuremoleküls bei der Bildung des Halogenzuckers II erfolgt an C_2 , die Abspaltung des anderen muß mit der Ausbildung einer Doppelbindung verbunden sein. Die Formeln II und III sind zunächst aus den Analysen errechnet und durch das chemische Verhalten der Substanzen geprüft. III besitzt keine Hydroxylgruppe mehr, läßt sich demnach nicht acylieren und reagiert nicht mit Zerewitinoffs Reagens. III geht leicht in die Dibenzoylkojäsäure über und stellt eine Vorstufe zum Pyronsysteem dar. (Übergang III \rightarrow IV). Die Reaktionen auf die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (Bromierung, Hydrierung und Ozonisierung) verlaufen kompliziert, da die übrigen Teile des Moleküls ebenfalls davon erfaßt werden. Es ist deshalb nur auf dem genannten indirekten Weg gelungen, die Bindung zwischen C_4 und C_5 zu beweisen. Für die Lage der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung spricht besonders die Kojäsäurebildung, die die Doppelbindungen in Konjugation bringt.



G. Hahn, Frankfurt/M.: „ α -Ketonsäuren als Bausteine der Biogenese von Naturstoffen.“

Im Anschluß an die Konstitutionsermittlung des Yohimbins³⁾ sollte die Synthese des Ringskeletts aus geeigneten Komponenten unter physiologischen Bedingungen vorgenommen werden, um die biogenetischen Möglichkeiten zu untersuchen. Die in zwei Annalenarbeiten⁴⁾ niedergelegten Ergebnisse, die die α -Ketonsäuren als mögliche Bausteine erscheinen lassen, wurden in tabellarischer Zusammenstellung geschildert, und daraufhin die evtl. Beteiligung der α -Ketonsäuren beim Aufbau der Isochinolin-Alkaloide untersucht. Der Ringschluß geht hier nur gut, wenn das am Ringschluß beteiligte Kernwasserstoffatom durch eine p-ständige OH-Gruppe aufgelockert ist⁵⁾). Da die Decarboxylierung nicht so glatt erzielt werden konnte, ferner solche Systeme in der Natur noch nicht aufgefunden worden sind, erscheint es fraglich, ob die Zelle diesen Weg beschreitet. Die auch hierbei notwendige Auflockerung des am Ringschluß beteiligten Kernwasserstoffatoms geht daraus hervor, daß 3,4-Dimethoxy-, 3,4-Methylenedioxy-phenyläthylamin, und schließlich das Phenyläthylamin selbst sich bei $\text{pH} = 6-7$ nur bis zu einer der Vorstufen — Aldehydammoniak oder Schiffsscher Base umsetzen. Bei $\text{pH} = 4-5$ dagegen reagieren die gleichen Komponenten überraschenderweise ganz anders miteinander. Es findet, offenbar nach der Gleichung:



eine CO_2 -Abspaltung statt, die, im Warburg-Manometer gemessen, 65 % betrug. Wenn es gelingt, aus der Schiffsschen Base von Acetaldehyd und dem Amin, die sich im Laufe der

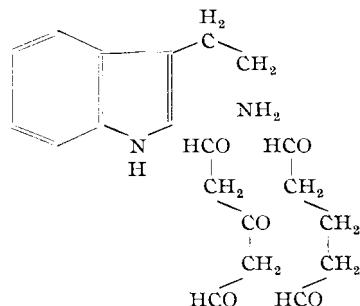
³⁾ G. Hahn, E. Kappes u. H. Ludewig, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 686 [1934]. ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **520**, 107, 123 [1935].

⁵⁾ C. Schöpf u. Bayerle, ebenda **513**, 190 [1934].

⁶⁾ Hahn u. Schales, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 24 [1935].

Reaktion als Öl (61%) abscheidet, das Amin zu regenerieren, dann steht zu hoffen, daß diese Reaktion zu einer katalytischen wird, die in mancher Hinsicht große Ähnlichkeit mit der Carboxylasewirkung zeigt. Boklund⁷⁾ hat — allerdings ohne Angabe der entwickelten Menge CO_2 — über eine Decarboxylierung wäßriger Brenztraubensäure-Lösungen durch Anilin berichtet.

Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Vortr. hat es als sehr wahrscheinlich bezeichnet, daß die Biogenese des Yohimbins den von ihm durchgeführten Weg der Kondensation von Tryptamin mit m-Oxy-phenyl-acetaldehyd und Formaldehyd geht. Dabei bleibt aber die Frage offen, wie die Zelle schließlich noch das Carboxyl einführt und den Benzolkern hydriert. Für die Zellmöglichkeit dieser Reaktionen, die Vortr. dort annehmen muß, lassen sich aber keinerlei Analogien anführen. Es ist demnach als äußerst unwahrscheinlich zu bezeichnen, daß die Zelle den oben gekennzeichneten Weg geht. — Vortr.: Daß Benzolkerne in der Zelle hydriert werden, halte auch ich für unwahrscheinlich. Es muß aber nicht gerade eine aromatische substituierte Phenylbrenztraubensäure angewendet werden. Es wird zu untersuchen sein, ob partiell kernhydrierte Phenylbrenztraubensäuren — die bestimmt zum 4-Carbolinsystem kondensieren — hinterher mit CH_2O in das Yohimbinsystem übergehen. Die zellmögliche Einführung der COOH-Gruppe kann auch als Formaldehyd-Eintritt zu CH_2OH und nachherige Oxydation zu COOH gedacht werden. — Schöpf, Darmstadt: Ich bin durchaus der jetzt vom Vortr. geäußerten Ansicht, daß man aus den von ihm durchgeführten Reaktionen nicht auf die Biogenese des Yohimbins schließen darf. Vielmehr weist die Konstitution des Yohimbins, die als richtig vorausgesetzt werden soll, darauf hin, daß es aus Tryptamin und zwei C_6 -Ketten von etwa der untenstehenden Formel entstehen könnte, die durch eine Reihe von vermutlich enzymatisch bewirkten Aldolkondensationen, Reduktionen und Wasserstoffverschiebungen den hydrierten Ring des Yohimbins liefern:



Schlüsse auf die Biogenese von Naturstoffen aus Versuchen unter physiologischen Bedingungen sind nur dann zulässig, wenn diese Versuche von zellmöglichen Ausgangsmaterialien zu Naturstoffen führen oder wenigstens zu solchen Verbindungen, die wie z. B. das Tropinon durch zellmögliche Umwandlungen (Reduktion, Veresterung) in Naturstoffe übergehen können. Diese Voraussetzungen sind aber hier nicht erfüllt.

K. Feist und R. Brachvogel, Göttingen: „Über die Bitterstoffe der Columbawurzel.“

Die Columbawurzel enthält neben Alkaloiden, deren Konstitution geklärt ist, eine Anzahl von Bitterstoffen. Gegenstand der Untersuchung waren bisher vornehmlich Columbin $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$ und Chasmanthin $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$. Columbin nimmt 4 H_2 , Chasmanthin 3 H_2 auf, von denen je 1 Mol zur Öffnung eines Lactonringes verbraucht wird. Von den 7 Sauerstoffatomen liegen 4 in 2 Lactonringen vor, 1 in einer Hydroxylgruppe und 2 als Äthersauerstoffe. Ein Lactonring des Columbins kann ein β -Lacton sein (leichte CO_2 -Abspaltung). Columbin läßt sich in Chasmanthin überführen.

Aus den Produkten der Zn-Staub- und Selendehydrierung konnten wir neben o-Kresol 1,2,5-Trimethylnaphthalin isolieren und damit ein Naphthalinkohlenstoffgerüst wahrscheinlich machen (mit E. Kuntz). Bei Oxydationsversuchen wurde das Molekül meistens völlig zertrümmert. Doch konnten beim Abbau von Columbin und Hydrochasmanthinsäure mit MnO_2 und 57%iger H_2SO_4 Mellophansäure und Hemimellit-

säure gewonnen werden, die aus dem 1,2,5-Trimethylnaphthalin hervorgegangen sein können (mit E. Kuntz). KMnO_4 -Oxydation des Chasmanthinmethylethers führte zu einer Dicarbonsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$, die, vermutlich an einem Naphthalinskelett außer den 2 Carboxylgruppen die OCH_3 -Gruppe des Ausgangsstoffes und 1 Lactonring, aber keine Doppelbindungen enthält (mit R. Brachvogel). Bei der Kalischmelze isolierten wir m-Xylylsäure und 2-Methylterephthalsäure, letztere vermutlich sekundär aus m-Xylylsäure entstanden (mit R. Brachvogel). Die m-Xylylsäure könnte entweder aus einem in 1,2,3,4-Stellung substituierten Kohlenstoff-Sechsring durch Verlust des Liganden in 3-Stellung (vgl. MnO_2 -Abbau), vielleicht aber auch aus einem hydrierten Pyranring entstanden sein (vgl. den Übergang von Cineolsäure und ihren Derivaten in m-Xylylsäure)-

Aussprache: Schöpf, Darmstadt, macht auf die Ähnlichkeiten zwischen dem Pikrotoxin und den Bitterstoffen der Columbawurzel aufmerksam und fragt, ob sich mit Jodwasserstoffsäure einheitliche Aromatisierungsprodukte wie beim Pikrotoxin erhalten lassen. — Vortr.: Einwirkung von Jodwasserstoff auf Columbin führt zu nicht faßbaren Spaltstücken. Sie soll bei der Merochasmanthinsäure wiederholt werden. — Heymons, Berlin, hat gemeinsam mit W. Rohland bei der Kalischmelze des Columbins gleichfalls m-Xylylsäure, außerdem noch Bernsteinsäure erhalten. Hat Bedenken gegen die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$ für Columbin, da der Übergang in Chasmanthin $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$ unter Verlust von 2 C- und 2 H-Atomen, besonders bei der Hydrierung, unverständlich bleibt.

H. Bredereck: „Zur Konstitution der Hefe-Nucleinsäure.“

Hefe-Nucleinsäure besteht aus den Mononucleotiden Guanylsäure, Adenylsäure, Uridylsäure und Cytidylsäure. Diese Mononucleotide sind in ihrer Konstitution aufgeklärt. Für die Konstitution der Hefe-Nucleinsäure sind die Fragen zu beantworten: 1. Durch welche Art von Bindung, 2. in welcher Reihenfolge sind die einzelnen Nucleotide zum Molekül der Hefe-Nucleinsäure zusammengefügt?

Durch Hydrolyse von Hefe-Nucleinsäure (Boehringer) in saurem Milieu wurde eine Substanz erhalten, die auf Grund qualitativer und quantitativer Versuche als Guanin-uridylsäure angesehen werden muß. Guanin-uridylsäure ist eine einbasische Säure (Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein), durch Desaminierung und anschließende Hydrolyse wird Guanin und Uridylsäure erhalten. Die Bindung zwischen Guanin und Uridylsäure erfolgt daher über die Aminogruppe des Guanins und die Phosphorsäuregruppe der Uridylsäure. Im Molekül der Hefe-Nucleinsäure stehen Guanyl- und Uridylsäure benachbart.

Durch Hydrolyse von Hefe-Nucleinsäure in schwach alkalischen Medium kann Guanylsäure abgespalten und ein Trinucleotid, bestehend aus Uridyl-, Cytidyl- und Adenylsäure, isoliert werden. Aus dem Trinucleotid läßt sich dann Adenylsäure abspalten und ein Dinucleotid, bestehend aus Uridyl- und Cytidylsäure, gewinnen.

Damit ist die Reihenfolge der Nucleotide im Molekül der Hefe-Nucleinsäure wie folgt festgelegt:

Guanylsäure — Uridylsäure — Cytidylsäure — Adenylsäure.

Das Trinucleotid ist eine 3-basische, das Dinucleotid eine 2-basische Säure. Weiteren Einblick in die Konstitution des Tri- und Dinucleotids gibt die Desaminierung und anschließende Hydrolyse.

Einwirkung von Mandelensäure (β-Glucosidase-Wert = 7,0) auf Guanylsäure und Adenylsäure bei $\text{pH} = 5,0$ führt unter Abspaltung von Phosphorsäure zu Guanosin und Adenosin. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus Cytidylsäure unter Abspaltung von Phosphorsäure und Ammoniak und gleichzeitiger Sprengung der C—N-Glucosid-Bindung Uracil.

Aussprache: Albers, Hannover: Die Oxynitriilese kommt zur Hauptsache in dem Emulsin aus bitteren Mandeln, nicht aber im Emulsin aus süßen Mandeln vor. — Feist, Göttingen: Die spaltende Wirkung des Emulsins ist nicht auf die Zerlegung von Glucosiden beschränkt. Aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff entsteht bei Gegenwart von Emulsin optisch aktives Mandelsäurenitril, wie ich vor längerer Zeit zeigen konnte. Emulsin muß also an dieser Reaktion beteiligt sein.

⁷⁾ A. Boklund, Biochem. Z. 226, 56 [1930]; 233, 478 [1931].

F. Micheel, Göttingen: „Zur Kenntnis der Schlangengifte.“

Zur Untersuchung gelangten Giftsekrete von Colubriden (*Naja flava* und *Sepedon haemachates*) und Viperiden (*Crotalus adamanteus*, *Bothrops alternata* und *B. jararaca*, *Ancistrodon piscivorus*) in getrocknetem Zustande. Die Bearbeitung der neurotoxischen Komponente des Giftes der *Naja flava* (Kap-cobra) führte zu den besten Ergebnissen. Als Test diente der Tod durch Lähmung des Atemzentrums bei Mäusen von 16—20 g; die d. i. m.⁸⁾ (Tod in 8—20 h) lag für das Rohprodukt bei 0,5—1,0 γ pro 1 g Maus (d. i. m. für 1 g Maus = 1 M. F. [Mäuseeinheit]). Nach Methoden der Ultrafiltration, Dialyse und fraktionierten Ausfällung am isoelektrischen Punkt und unter Verwendung der isothermen Destillation von Lösungsmitteln konnte die neurotoxische Komponente als Fraktion einheitlicher Molekülgroße isoliert werden (Kontrolle durch Bestimmung des Dialysenkoeffizienten). Durch Vergleich des Dialysenkoeffizienten mit dem des Clupeins ist das Mol.-Gew. auf 2500—4000 zu schätzen (unter Berücksichtigung der strukturellen Verschiedenheit beider Stoffe). Das Neurotoxin enthält: 45,2% C, 7,0% H, 14,7% N und 5,4% Schwefel. Seine neurotoxische Wirksamkeit ist 5—8mal so groß wie die des Ausgangsmaterials (0,12 γ für 1 g Maus). Es steht den Eiweißstoffen nahe; der hohe Schwefelgehalt (der mit wachsender Reinigung steigt), steht im Zusammenhang mit der Giftwirkung. Nach dem negativen Ausfall der Farbreaktionen mit Nitroprussidnatrium und nach *Sullivan* scheinen SH-Gruppen nicht vorzuliegen. Auch nach der Reduktion mit Thioglykolsäure oder der Behandlung mit KCN fällt die SH-Probe negativ aus. Das Toxin ist gegen Sauerstoff im sauren und schwach alkalischen Gebiet bis etwa pH 8,5 beständig. Bei größerem pH, am besten 9,5—10,5, erfolgt Oxydation unter gleichzeitiger Abnahme der Wirksamkeit (Schwermetallkatalyse). Dabei verschiebt sich das pH zum Neutralpunkt hin. Behandelt man die oxydierte Lösung bei pH 2—3 mit Cystein, so wird die Giftwirkung wiederhergestellt. Auf Grund dieser Befunde wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß die wirksame Gruppe des Giftes einen Thio-lactonring enthält, der durch Alkali hydrolysiert und dann durch Sauerstoff zum —S—S— oxydiert wird. Bei der Behandlung mit Cystein in saurer Lösung erfolgt Reduktion zum SH und Lactonringschluß.

Aussprache: Helferich, Leipzig, regt an, bei der Auswertung biologischer Tests die eingehenden Untersuchungen von der Waerdens „Über die statistische Auswertung naturwissenschaftlicher Reihenversuche“ zu berücksichtigen⁹⁾.

P. Lipp, Aachen: „Neue Ringisomerisationen des Camphen-Skeletts.“ (Gemeinsam mit H. Dessauer und E. Wolf.)

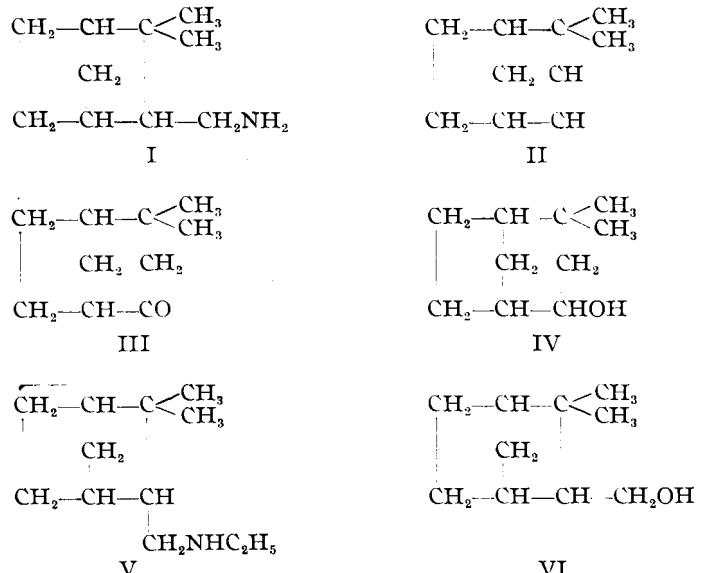
Nach kurzer Skizzierung der Geschichte der Camphenchemie bezeichnet Vortr. als eines der noch offenen Probleme die Neigung des methylbeschweren Cyclopentan-Ringes im Camphen-Gerüst zur Erweiterung; eine solche wird gefordert durch den Übergang des semicyclisch ungesättigten Kohlenwasserstoffs in eine Dicarbonsäure mit gleicher Anzahl C-Atome, die Camphencamphersäure. Die Ringerweiterungstendenz war zwar schon wiederholt beobachtet (z. B. Carbocamphenilonon-Bildung aus α-Oxy-Camphenilansäure, R-Homocamphenilon aus ω-Brom-camphen), aber stets nur unter robusten Reaktionsbedingungen. Bei der Diazotierung des ω-Amino-isocamphans I (aus ω-Nitro-camphen) sollte sie schon in wässriger Lösung zutage treten. Das eingehende Studium dieser Reaktion ergab:

1. einen Kohlenwasserstoff, der mit dem vom Vortr. schon früher beschriebenen „Endocamphen“ (II) identifiziert werden konnte (Aufspaltung zur Camphencamphersäure mit Permanganat, Hydrierung zum Dihydro-Endocamphen);
2. zwei stereoisomere sekundäre Alkohole, die zum Endocamphen dehydratisiert, zum einheitlichen R-Homocamphenilon (III) oxydiert werden konnten, also gemäß IV formuliert werden müssen;
3. ein Nitrosamin, das sich von einem sekundären Amin $C_{12}H_{23}N$ ableitet, also zwei C-Atome mehr besitzt als das Ausgangs-

⁸⁾ d. i. m. = dosis letalis minima.

⁹⁾ Erscheint demnächst in den „Berichten der Sächsischen Akademie der Wissenschaften“.

amin. Hofmannscher und v. Braunscher Abbau dieses Amins führten zur Erkenntnis, daß es Formel V besitzen muß; die C_2H_5 -Gruppe stammt demnach aus einem zweiten ω-Amino-isocamphan-Molekül, über dessen anderes Sprengstück bisher noch nichts ausgesagt werden kann.



Das normale Diazotierungsprodukt, Semmlers Camphenylalkohol (VI) war überhaupt nicht entstanden, vielmehr liegt allen stickstofffreien Diazotierungsprodukten ein ringerweitertes System zugrunde; die Voraussetzungen konnten also experimentell bestätigt werden.

F. Reinartz, Aachen: „Neuere Arbeiten über die Abbauprodukte des Camphers und seiner Verwandten im tierischen Organismus.“

Die Abbauprodukte des Camphers im tierischen Organismus sind nicht allein chemisch, sondern auch pharmakologisch von Interesse, weil nach der Theorie von Tamura unter ihnen das cardiotonisch wirksame Prinzip des Camphers zu suchen ist. Das aus dem Harn camphervergifteter Hunde isolierbare erste Oxydationsprodukt des Camphers, das Schmiedebergsche Campherol, besteht nach Asahina und Ishidate in der Hauptsache aus 5-Oxy-campher, 3-Oxy-campher und π-Oxy-campher. Von den Verwandten des Camphers werden, wie Untersuchungen im Aachener Laboratorium ergeben haben, die Monoketone ähnlich wie der Campher selbst abgebaut, so z. B. Epi-campher zu 4-Oxy-epi-campher und π-Oxy-epi-campher, β-Pericyclo-camphanon zu 5(?) -Oxy-cyclo-camphanon und π-Oxy-cyclo-camphanon, Fenchon zu 4-Oxy-fenchon, 5-Oxy-fenchon und 3-Apo-fenchon-carbinol. Anders verhalten sich die Diketone der Campherreihe. So wird das o-Chinon, Campherchinon, zu 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epi-campher reduziert, während das p-Chinon, das p-Diketo-camphan, wieder mehr den Monoketonen ähnelt und hauptsächlich zu 4-Oxy-p-Diketo-camphan oxydiert wird. In geringer Menge entsteht aus p-Diketo-camphan nach Vortr. und Mitarbeitern auch π-Oxy-cyclo-camphanon, also dieselbe Verbindung wie beim Verfüttern von β-Pericyclo-camphanon. Die Bildung dieses π-Oxy-pericyclo-camphanons aus p-Diketo-camphan lässt sich so erklären, daß p-Diketo-camphan in π-Stellung oxydiert, aber gleichzeitig das 5-ständige Carbonyl zu Hydroxyl reduziert wird, wodurch die Möglichkeit für das Auftreten von Cyclocamphanon-derivaten — Wasserabspaltung zwischen C-Atom 3 und C-Atom 5 — gegeben ist. Fußend auf diesen Vorstellungen, hat Asahina ein neues Oxy-derivat unter den primären Oxydationsprodukten des Camphers im Organismus wahrscheinlich gemacht, nämlich das Teresantalol, dessen Bildung aus Campher auf ähnliche Weise zu erklären ist. Vortr. und Mitarbeiter haben unter den Oxydationsprodukten des Campherols eine Substanz der Formel $C_9H_{14}O_2$ gefunden, die wahrscheinlich ein weiteres Abbauprodukt des Camphers darstellt. Die Behauptung Tamuras, daß der π-Oxo-campher stark cardiotonisch wirksam sei und somit als wirksames Prinzip des Camphers in Frage komme, konnte bisher nicht bestätigt werden (Reinartz, Takebe).

E. Wedekind und O. Müller, Hann.-Münden: „Freudenberg-Buchenlignin“. (Vorgetragen von O. Müller.)

Die Darstellung von Buchenlignin unter Verwendung von Schweizers Reagens gelingt in Anlehnung an die von Freudenberg für Fichtenlignin entwickelte Methode. Vortr. vergleicht das so erhaltene Cuproxamlignin seinen Eigenschaften und analytischen Daten nach mit zwei nach anderen Verfahren gewonnenen Produkten, nämlich Schwefelsäure- und Dioxanlignin. Es zeigte sich, daß das Buchenlignin als solches existiert, da — dank der schonenden Isolierungsmethode (Ausschluß von starken Säuren) — von einem aus Kohlenhydraten etwa entstehenden „Pseudolignin“ nach Hilpert nicht die Rede sein kann. Derivate des echten Lignins werden beschrieben. Analytische Unterschiede gegenüber den entsprechenden Daten der beiden oben erwähnten Buchenlignin-sorten werden diskutiert.

Aussprache: Peters, Braunschweig: Durch saure Hydrolyse mit hochkonz. Salzsäure bei -15° gelang es Hilpert und Hellwage¹⁰⁾, 88% des Rotbuchenholzes in Lösung zu bringen. Der Rückstand zeigt folgende Analysendaten: 56,3 C; 5,7 H; 12,9 OCH₃; in seiner Zusammensetzung liegt er zwischen der des Ausgangsholzes und dem „Lignin“. Die Hydrolyse unter den gleichen Bedingungen mit Salzsäure d = 1,19 führt zur Auflösung von 62% Holzsubstanz; der Rückstand ist in seiner Zusammensetzung dem Ausgangsmaterial gleich. Die Holzsubstanz wird als ein Kohlenhydrat-Anhydrid-Komplex aufgefaßt. Beim Kochen mit 2%iger wäßriger Oxalsäure verharzt Fructose zu einem ligninähnlichen Produkt. Acetyliertes Alkalistroh gibt mit 72%iger Schwefelsäure unter den Bedingungen der Ligninbestimmung ein ligninartiges Reaktionsprodukt (12% Ausbeute, OCH₃ = 6,6%). Buchenblätter zeigen sehr hohe Ligninzahlen infolge Verharzung empfindlicher Kohlenhydrate. — Bez. der Vorbehandlung mit heißer Oxalsäurelösung entgegnet Vortr.: Es wurde auch ein Cuproxam-Lignin-Präparat dargestellt, bei welchem die Oxalsäurebehandlung durch entsprechendes Kochen mit verdünnter Natronlauge ersetzt wurde. — Wedekind, Hann.-Münden, hält die von Hilpert beobachtete Humifizierung von Fructose durch starke Säuren für die Hydrolyse des Buchenholzes im Hinblick auf die geringen Mengen dieses Stoffes für unerheblich. Reines Xylan zeigt bei der Behandlung mit mäßig konz. Schwefelsäure erst nach tagelangem Stehen zwar Braunkärbung, aber keine Ausscheidung. Redner fragt ferner, was an Stelle des Lignins bei seiner bestreiteten Existenz im Hinblick auf die zahlreichen vorliegenden Analysen des Buchenholzes zu treten hätte, da das Lignin doch etwa ein Viertel der gesamten Holzsubstanz ausmacht. Auf die Frage, ob Derivate des „Pseudolignins“ seitens der Hilperschen Schule vorliegen, wurde auf ein Acetyl-derivat hingewiesen, das aber nicht weniger als 64% Acetyl enthalten soll, während das echte Buchenlignin des Mündener Laboratoriums zwischen 20 und 21% enthält.

R. Wizinger, Bonn: „Über Pyrylocyanine.“ (Referat fehlt.)

K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Kiel: „Assoziation, Solvatation und Valenzkräfte.“ (Vorgetragen von Trieschmann.)

Das Fehlen einer einheitlichen theoretischen Chemie, die, ausgehend von einigen einfachen Grundbegriffen, die mannigfaltigen chemischen Erscheinungen einheitlich ordnend gestaltet, hat sich in den letzten Jahren zunehmend fühlbar gemacht. Die Begriffe Valenz und Affinität scheinen geeignet, als Grundlagen einer solchen theoretischen Chemie zu dienen. Während aber die Affinität in der thermodynamischen Definition der maximalen Arbeit eine formal befriedigende vorläufige Definition gefunden hat, steht eine umfassende, notwendigerweise molekulare Valenzdefinition noch aus.

Die Ableitung des Molekülbegriffs aus der Avogadroschen Hypothese, d. h. aus der Begriffsbildung des idealen Gases, führt zu der Vorstellung von der vollständigen Absättigung des Moleküls und damit verbunden zu der Einführung des Begriffs der Strichvalenz. In Aufweitung dieser schon auf Grund der Ableitung als Verengung anzusehenden Valenzdefinition ist jede Wechselwirkung zwischen elektrischen Polen als chemische Bindung, d. h. als Valenzbetätigung, und jede

Valenzbetätigung als Wechselwirkung zwischen elektrischen Polen anzusehen, so daß die mannigfaltigen Erscheinungen chemischer Valenzbetätigung als Äußerungen einer einzigen Valenzkraft erscheinen.

Die Vorstellung abgesättigter Moleküle führt dazu, binäre Flüssigkeitssysteme grundsätzlich als Mischungen von Molekülen anzusprechen, während es sinnvoll ist, zwischen Mischungen und Lösungen als Grenzfällen zu unterscheiden, indem als Lösungen alle solche Systeme bezeichnet werden, bei denen in der gerade betrachteten Eigenschaft das Vorhandensein der Nebenvalenzkräfte (Polkräfte) sich auswirkt. Diese Definition erweist sich als sinnvoll sowohl in ihrer Anwendung auf die Erscheinung der zwischenmolekularen Assoziation und Solvatation als auch in der innermolekularen Wechselwirkung von Molekülteilen aufeinander (behinderte freie Drehbarkeit als innermolekulare Assoziation). Daß die entwickelten Vorstellungen in der Lage sind, für eine formale Betrachtungsweise heterogenste Erscheinungen molekular aus einheitlicher Sicht zu erklären, wird an Hand umfangreichen eigenen Meßmaterials nachgewiesen und gleichzeitig gezeigt, daß sich eine Reihe bekannter Erscheinungen sinnvoll in diese Betrachtung einordnet.

Aussprache: Ulich, Aachen, unterstreicht den Hinweis des Vortr., daß in Flüssigkeiten Ordnungszustände herrschen, die bewirken, daß der flüssige Zustand unweit des Schmelzpunktes dem kristallisierten näher steht als dem gasförmigen. Besondere Aufmerksamkeit gebührt der Erscheinung der „Schwambildung“ zwischen den Molekülen und dem „Nachschmelzen“ bzw. dem Fortbestehen von „Eisbausteinen“ in der Flüssigkeit noch weit oberhalb des Schmelzpunktes. Es ist zu vermuten, daß Eigenschaften von Flüssigkeiten nahe beim Schmelzpunkt merklich von der Vorgeschichte abhängen, z. B. die Viscosität des flüssigen Wassers bei 0° . — Roth, Braunschweig, weist auf die Anomalien der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes hin und bittet, diese Anomalien an Mischungen genau zu untersuchen. — Hertel, Bonn: Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß im unmittelbaren Anschluß an den Schmelzvorgang in der homogen erscheinenden Schmelze Reste des Kristalls noch vorhanden sind, in dem Verhalten vieler Stoffe, die in mehreren Isomeren oder Modifikationen auftreten können. Schmilzt man die eine Form (I) durch, so entsteht eine Schmelze, die identisch ist mit der der anderen Form (II). Beim Erkalten scheidet sich aber die Form (I) aus, während aus der Schmelze der anderen Form (II) diese wieder in Erscheinung tritt. Solche Schmelzen haben also Spuren ihrer kristallisierten Ursprungssubstanz behalten.

E. Hertel, Bonn: „Isomerie-Erscheinungen in der Diphenylamin-Reihe.“ (Referat fehlt.)

Aussprache: Kränzlein, Frankfurt/M.: Es gibt noch andere Homochromoisomeren außerhalb der Fälle der Nitrodiphenylamin-derivate. Wenn man β -Aminoanthrachinon in konz. Schwefelsäure löst, das farblose schwefelsaure Salz durch Wasser vorsichtig fällt und abfiltriert, dann durch viel Wasser hydrolysiert und neutral wäscht, so erhält man ein rotes β -Aminoanthrachinon, das im Reagensglas in Wasser erhitzt die gelbe Modifikation ergibt, so daß man die beiden Modifikationen anschaulich demonstrieren kann. Ein anderer Fall der Homochromoisomerie läßt sich zeigen, wenn man Hydrocyancarbodiphenylimid mit Aluminiumchlorid unter verschiedenen Bedingungen ringschließt. Man kann auf diese Weise ein rotes oder ein violettes Isatinanilid erzeugen, die in ihren chemischen Reaktionen für indigoide Farbstoffe keine wesentlichen Unterschiede zeigen.

H. v. Wartenberg, G. Wehner und E. Saran, Anorganisch-Chem. Institut, Göttingen: „Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Aluminiumoxyd und Lanthanoxyd.“

Veranlaßt durch Beobachtung von Schwingungen in abfließenden Thermitschlackenstrahlen wurde die Oberflächenspannung von Al₂O₃ bestimmt durch Messung des Tropfengewichtes. Gesinterte Al₂O₃-Stäbe von 2—3 mm Durchmesser wurden in ein mit Sauerstoff-Petroleum-Gebläse erhitztes Zirkonrohr gehängt, das Gewicht der Tropfen bestimmt und nach bekannten Formeln die Oberflächenspannung zu 580 ± 30 dyn/cm bei dem Schmelzpunkt 2050° ermittelt. Um ein

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 380 [1935].

Oxyd mit größerem Ionendurchmesser vergleichen zu können, wurde dasselbe bei dem bei 2320° schmelzenden La_2O_3 gemacht und die Oberflächenspannung ebenfalls zu $580 \pm 35 \text{ dyn/cm}$ gefunden. Dies sind die ersten Oberflächenspannungen von Metalloxyden, welche gemessen sind. Ihre Größe veranlaßte einen Vergleich der bisher nur bei den geschmolzenen Halogen-salzen bekannten Oberflächenspannungen mit der Gitter-energie dieser Salze. Nach diesem Vergleich ist für die Oxyde in der Tat eine sehr hohe Oberflächenspannung zu erwarten.

W.A.Roth, Braunschweig: „Über γ - und α -Aluminioxyd.“

Um die Bildungswärme von Schlacken, Zementen und manchen Gläsern zu bestimmen, kann man die Silicate in einem Gemisch von konzentrierter $\text{HCl} + \text{HF}$ lösen, muß dann aber die Komponenten wie SiO_2 und Al_2O_3 im gleichen Gemisch lösen. Das geht bei Quarz nur mit einem Umweg, bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ überhaupt nicht. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist in Säuren löslich; um auf das α -Oxyd umzurechnen, muß man die Umwandlungswärme kennen.

Verf. versuchte die unmittelbare Umwandlung (mit Dr. H. Troitzsch) dadurch zu bewerkstelligen, daß in Gegenwart von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Paraffinöl in der Bombe verbrannt wurde, wobei die Temperatur bis über den Umwandlungspunkt steigt. Das Endprodukt war bis auf etwa 1% in Säuren unlöslich und gab das Röntgenbild von Korund = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

An sich ist die Methode also bei sorgfältiger Arbeit brauchbar.

Aber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist nicht wasserfrei zu erhalten. Es wurden drei Präparate mit 29,3—5,38 % H_2O untersucht, von denen die beiden wasserreicheren eine negative, das wasserärmste + 4,6 kcal pro Mol Al_2O_3 ergaben. Das ist also der Minimalwert für die Umwandlungswärme. Der primitive Weg einer graphischen Extrapolation auf 0% H_2O führt zu dem Wert +10 kcal.

Dr. habil. Meisel, Hannover, war so freundlich, Röntgenaufnahmen der umgewandelten und der nicht umgewandelten Präparate auszuführen.

Interpretiert man die Aufnahmen in der Weise, daß beim ersten und zweiten Präparat Hydrargillit + Bauxit in verschiedenem Verhältnis vorliegen, und wendet die Mischungsregel an, so folgt, daß die Umwandlung von Hydrargillit in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —11,3 kcal verbraucht, diejenige von Bauxit — 2,4 kcal. Das dritte Präparat enthielt wenig Bauxit neben viel $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aus der Zusammensetzung und der positiven Wärmetönung folgt für die Umwandlungswärme von reinem γ - in α -Oxyd + 7,8 kcal.

Die Ergebnisse werden mit älteren Messungen von Clever und Hüttig-Wittgenstein verglichen, mit denen sie aber nicht gut zusammengehen.

$2[\text{Al}(\text{OH})_3]_{\text{Hydrarg.}} \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\gamma} + 3\text{H}_2\text{O} — 19,2 \text{ kcal}$ } calorim.
 $2[\text{AlO}(\text{OH})]_{\text{Bauxit}} \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\gamma} + 1\text{H}_2\text{O} — 10,3 \text{ kcal}$ } bei
 $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\gamma} \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\alpha} + 7,8 \text{ kcal}$ } etwa 20°

H. U. v. Vogel, Göttingen: „Über die Chalkogenide von Aluminium und seinen Homologen.“

Die präparative Chemie der Aluminiumchalkogenide¹¹⁾, insbesondere die des Selenides und Tellurides wird besprochen. In einer zusammenfassenden Darstellung werden von den physikalisch-chemischen Eigenschaften die Verbindungstypen, Farben, Schmelz- und Siedepunkte und die Molekularvolumina der Halogenide und Chalkogenide der dritten Nebengruppe¹²⁾ des periodischen Systems mit denen der Aluminiumhalogenide und -chalkogenide verglichen.

Die Neigung, Verbindungen der dreiwertigen Form zu bilden, nimmt vom Aluminium über das Gallium und Indium zum Thallium ab, während sich die einwertige Stufe als immer stabiler erweist. Zweiwertigkeit tritt fast nur beim Gallium und Indium auf. Sehr aufschlußreich ist auch ein Vergleich der Zustandsdiagramme der Systeme $\text{Al}-\text{Te}$, $\text{Ga}-\text{Te}$, $\text{In}-\text{Te}$ und $\text{Tl}-\text{Te}$. Auch hier bestätigt sich sehr schön die obige Regel, insbesondere tritt die Stabilität der zweiwertigen Gallium- und Indiumtelluride aus der Höhe der betreffenden Maxima in Erscheinung. Auch das steile Maximum des Al_2Te_3 , das mit reinem Aluminium und Tellur erneut nachgeprüft

¹¹⁾ Über den Ausdruck Chalkogenide vgl. W. Biltz: „Raumchemie der festen Stoffe“. Verlag Leopold Voß, Leipzig 1934, S. 174.

¹²⁾ Vgl. Z. anorg. allg. Chem. **219**, 45 [1934].

wurde, erweist den salzartigen Charakter des Al_2Te_3 gegenüber dem mehr intermetallischen der Verbindungen der Thalliumtelluride.

Das gleiche läßt sich bei der Betrachtung der Farben nachweisen. Das Aluminiumselenid war hellbraun im feingepulverten Zustand und das Aluminiumtellurid schwarz. Die Schmelzpunkte der Aluminium-Selen- und -Tellur-Verbindungen wurden nach der Röhrchen- und z. T. nach der Tiegelmethode genau ermittelt. Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt.

Über die Bildungswärmen läßt sich nach dem Erscheinungsbild der Reaktionen die qualitative Aussage machen, daß bei der Messung vom Tellurid über das Selenid zum Sulfid eine Steigerung der Reaktionswärme zu erwarten ist. Als Calorimeter wird die Verwendung eines Hochtemperaturcalorimeters¹³⁾ mit geschlossenem Reaktionsraum vorgeschlagen, das mit platin- oder goldausgekleidetem Reaktionsgefäß auch für die thermochemische Untersuchung von anderen schwerlöslichen Substanzen wie Oxyden, Sulfiden und Silicaten geeignet wäre. Technisch wichtige Prozesse könnten auf diesem Wege einer thermochemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden.

Nach der Elektronengruppierung der Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems ergibt sich, daß es offenbar richtiger ist, das Aluminium mit dem Ga, In und Tl zu vergleichen als mit den Elementen Sc, Y, La; denn das Aluminium hat ebenso wie das Ga, In und Tl vor seinen Valenzelektronen eine abgeschlossene Edelgaskonfiguration. Der Wechsel der Wertigkeiten vom Al über das Ga, In zum Tl läßt sich durch den wachsenden Einfluß der Kernladung, die sich durch die immer stärker werdende Konzentration der Elektronenhüllen um den Kern auswirkt, ohne Schwierigkeiten erklären.

Aussprache: Roth, Braunschweig, fragt Vortr., ob er die Verbindungen nicht auch thermochemisch untersuchen kann. Es liegt kein sicheres Material vor, und die Bildungswärme von Al_2S_3 ist auch technisch wichtig.

H. Lütgert, Halle: „Die Abspaltung von Brom aus bromierten Dibenzylen.“¹⁴⁾

J. Goubeau, Clausthal: „Änderung der Raman-Frequenzen von Alkoholen in Lösung.“

Der Zusatz von stark polaren Stoffen, Wasser, Metallperchloraten, bedingt charakteristische Veränderungen im Ramanpektrum des Methylalkohols: Erniedrigung der C—O-Frequenz 1030 cm^{-1} , Erhöhung aller C—H-Frequenzen 1454 , 2833 , 2939 cm^{-1} ; dipolare Flüssigkeiten, wie Tetrachlor-kohlenstoff, bewirken bis zu geringen Alkoholgehalten kaum merkbare Veränderungen im Spektrum. Für die höheren Alkohole ist gleiche Einwirkung zu erwarten, so daß auf diese Weise auch in komplizierteren Molekülen die Zugehörigkeit von Frequenzen zu bestimmten Bindungen entschieden werden kann. Im Äthylalkohol (1051), im n-Propylalkohol (1056) und im n-Butylalkohol (1027 und 1070) konnten Frequenzen aufgefunden werden, die bei Zusatz von Wasser bzw. Perchloraten sich stark erniedrigten und die in Analogie zum Methylalkohol der C—O-Bindung zugeordnet wurden. Auch die C—H-Schwingungen des Äthylalkohols ergaben deutliche Erhöhungen, die unterscheiden ließen, ob eine Schwingung der OH-Gruppe benachbarten CH_2 -Gruppe oder der CH_3 -Gruppe zugehört. Demnach besitzen die Alkohole, ähnlich wie die Chlor-, Brom-, Jod-Paraffine und Mercaptane eine charakteristische Frequenz, die der Schwingung des Substituenten gegen die Kohlenwasserstoffkette entspricht. Diese Frequenzen nähern sich mit wachsender Kette einem Grenzwert, bei den Chlorderivaten z. B. 712 (Methyl), 655 (Äthyl), 651 (n-Propyl, n-Butyl usw.). Die C—O-Frequenzen der Alkohole (1030 , 1051 , 1056 , 1070 cm^{-1}) zeigen gegensätzliches Verhalten; das bedeutet entweder Zunahme der Bindekraft oder Abnahme der schwingenden Masse mit wachsender Kette. Eine Zunahme der Kraft ist sehr unwahrscheinlich, eine Abnahme der schwingenden Masse innerhalb des Alkoholmoleküls unmöglich, so daß man zur Erklärung eine starke gegenseitige Kopplung der Alkoholmoleküle an der OH-Gruppe annehmen muß, die mit steigender Kettenlänge abnimmt, eine Annahme, die mit den Erfahrungen über die Assoziation von Alkoholen übereinstimmt.

¹³⁾ Vgl. ebenda **220**, 113 [1934].

¹⁴⁾ Vgl. auch dazu Lütgert, diese Ztschr. **48**, 706 [1935].