

Molekülgröße von etwa 31000 in etwa 8500 nachweisen. In allen Fällen kann der Verlauf des Desaggregationsvorganges durch eine S-förmige Kurve wiedergegeben werden, was dafür spricht, daß es sich in allen Fällen zum mindesten um eine ähnliche Erscheinung handelt. Von einer gewissen Bedeutung für die Kenntnis dieses Vorganges dürfte es sein, daß man bei der Beobachtung des Auflösungsvorganges von Cellobioseoktacetat und Maltoseoktacetat in Eisessig ebenfalls zu S-förmigen Kurven kommt. Bei der kinetischen Verfolgung des Auflösungsvorganges dieser Stoffe mit der neuen Apparatur findet man Werte für den osmotischen Druck der Lösungen, die zu Beginn der Messung auf Molekulargewichte von einigen Tausend hinweisen, mit der Zeit desaggregieren die gelösten Teilchen weiter, um bei einem Wert, der etwa dem doppelten Molekulargewicht entspricht, für kurze Zeit konstant zu bleiben. Schließlich

gehen die Doppelmoleküle zeitlich verfolgbar in Einfachmoleküle über, wobei der Übergang durch eine S-förmige Kurve wiedergegeben werden kann.

Wie die erwähnten Versuche zeigen, gestattet die Methode der isothermen Destillation, einerseits eine Reihe von Erscheinungen schärfer zu erfassen, die bei der Auflösung einfacher Körper auftreten können, andererseits gewährt die Methode einen tieferen Einblick in die Lösungszustände der hochpolymeren Substanzen. Möglicherweise sind die diesen Erscheinungen zugrunde liegenden Vorgänge qualitativ sehr ähnlicher Art und unterscheiden sich nur quantitativ in bezug auf die Geschwindigkeit ihres Ablaufes. Die neue Methode eröffnet weitgehende Einblicke in verschiedene Lösungszustände der hochpolymeren Naturstoffe, die bei Verwendung anderer Methoden verborgen bleiben müßten. [A. 149.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

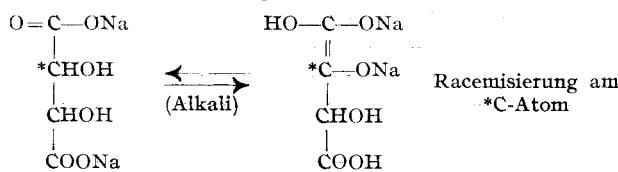
AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Frankfurta. M. Sitzung am 12. November 1936 in Höchst. Vorsitzender: Dr. Ph. Siedler. Teilnehmerzahl: 300.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Heidelberg: „Altes und Neues von der Carboxylgruppe.“

Seit vielen Jahren steht das Problem der Darstellung von Polyen- ω , ω' -dicarbonsäuren offen. Während die Tetraacetylendicarbonsäure schon 1885 von Baeyer dargestellt wurde, gelang die Herstellung der Tetraäthylendicarbonsäure erst kürzlich dem Vortr. gemeinsam mit Ch. Grundmann¹). Man erhält hierbei aus Monocarbonsäureestern $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}-\text{COOR}$ durch Einwirkung von Oxalester nach Borsche und Manteuffel und anschließende Hydrierung der Oxalylverbindung (Acetylderivate der Enolform) die Dicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$. Die Ester dieser Säuren bilden charakteristisch gefärbte Alkali-Enolate, und zwar ist die Farbe für $n = 2$ rot, für $n = 4$ blau und für $n = 6$ tief grün. Die höchste nach dem genannten Verfahren hergestellte Säure ist die Tetradeka-heptaen-1,14-dicarbonsäure, die sich vom Crocetin nur durch das Fehlen der 4 seitenständigen Methylgruppen unterscheidet. — Vortr. gelang es kürzlich in Versuchen mit F. Köhler und L. Köhler, in Monocarbonsäuren $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ direkt die Methylgruppe zu oxydieren und so zu den Dicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ zu gelangen. Als „Oxidationsmittel“ benutzte Vortr. dabei den tierischen Organismus. Bei Verfütterung der Polyen-monocarbonsäuren an Kaninchen werden die entsprechenden Dicarbonsäuren im Harn ausgeschieden und lassen sich mit relativ guten Ausbeuten (30—35 % d. Th.) gewinnen. Während bei den gesättigten Fettsäuren die biologische ω -Oxydation (Verkade und Flaschenträger) nur bei den Säuren mit 8 bis höchstens 12 Kohlenstoffatomen und auch nur mit einer Ausbeute von 0,1—3% vor sich geht, lassen sich in der Reihe der Polyencarbonsäuren auch noch solche mit 6 Kohlenstoffatomen oxydieren (Sorbinsäure → Muconsäure). Auch heterocyclische Monocarbonsäuren werden entsprechend angegriffen, z.B. entsteht aus der 5-Methylfuran-2-carbonsäure die Furan-2,5-dicarbonsäure.

Noch 1863 diskutierte Geuther die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$ für die Essigsäure, obwohl Kolbe ihr bereits die heute anerkannte Formel zugeschrieben hatte. Die Annahme der Existenz enolisierten Acetates ist jedoch z. B. bei der Perkinschen Synthese durchaus vertretbar (K. H. Meyer). Die Racemisierung von aktiver Weinsäure gibt ein weiteres Beispiel für die wahrscheinliche intermediäre Bildung enolisierten Alkalialzes:



¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1757, 1979 [1936].

Deutlicher ausgeprägt ist die Neigung zur Bildung enolischer Alkalialze bei jenen Säuren, deren Ester leicht enolisiert, z. B. bei der Fluoren-9-carbonsäure. Gibt man zu Fluorencarbonsäureester, in Äther gelöst, Kaliummethylat, so entsteht eine gelbe Lösung (Demonstration); auch die ätherische Lösung der freien Säure wird bei Zusatz von Kaliummethylat gelb, aber bald scheidet sich das feste weiße Monosalz aus. Setzt man Pyridin zu, so erhält man eine kräftig gelbe Lösung, die bei Wasserzusatz sofort farblos wird (Demonstration). Offenbar stellt die gelbe Form das enolische Dikaliumsalz der Fluorencarbonsäure dar, denn z. B. auch die Fluorencarboxylsäure ist gelb gefärbt, und die Entfärbung bei Wasserzusatz zeigt den Übergang in das normale Monosalz an (Hydrolyse). Die Neigung zur Bildung enolischer Salze muß theoretisch bei Verwendung der stärker basischen Alkalimetalle zunehmen. So läßt sich mit Cäsiummalkoholat das enolische Fluorencarboxylat auch ohne Pyridinzusatz, allerdings nicht analysenrein, erhalten und die Perkinsche Synthese von Ziatsäure aus Benzaldehyd und Acetat verläuft bei Verwendung von Cäsiumacetat ohne Zusatz von Acetanhydrid mit einer Ausbeute von 30%. — Die enolischen Salze lassen sich noch auf einem anderen Wege darstellen: aus Alkalimetal und Säure in flüssigem Ammoniak. Bei dieser Reaktion tritt eine kräftige Chemiluminiscenz auf, die an verschiedenen Beispielen demonstriert wird. Die Schnelligkeit der Reaktion ist von der Natur des verwendeten Alkalimetalls abhängig. Während Fluorencarbonsäure in Ammoniak mit Lithium verhältnismäßig träge reagiert, verläuft die Reaktion mit Natrium- und Kaliummetall schnell und energisch unter kräftigem Aufleuchten. Die Chemiluminiscenz ist jedoch nicht für die Bildung eines enolischen Salzes spezifisch, auch Fluoren und Anthracen z. B. geben in Ammoniak mit Alkalimetal eine Leuchterscheinung (Demonstration). Das bei dieser Reaktion emittierte Licht ist dem für die jeweils verwendete Verbindung typischen Fluoreszenzlicht ähnlich. Die nicht fluoreszierende Benzoësäure gibt in Ammoniak mit Kalium keine Chemiluminiscenz (Demonstration).

Vortr. ging dann auf die Bildung innerer Salze von Carbonsäuren ein²⁾. In Fortsetzung der früheren Versuche wurde gefunden, daß Monobromdimethylanthranilsäure ebenfalls als echte Säure und als Zwitterion existieren kann, die Dibromverbindung jedoch nur noch als echte Carbonsäure. Es wurde versucht, den Beweis für die Carbonsäurestruktur des festen Trilydrates der Damasceninsäure und der Zwitterionenstruktur der entwässerten festen Säure außer durch die Fluoreszenzänderung auch auf einem anderen physikalischen Wege zu erbringen. Die Unterschiede in der Dielektrizitätskonstanten für die beiden festen Formen waren jedoch — wie allgemein bei den festen Körpern — nur gering (Versuche J. Haussner). Da schweres Wasser ein um fast eine Zehnerpotenz kleineres Ionenprodukt aufweist als leichtes Wasser ($[\text{D}]^+ \cdot [\text{OD}]^- = 10^{-14,8}$ bei 20°) schien es möglich, daß das feste Hydrat der Damasceninsäure mit D_2O von dem Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ verschieden ist. Solche Unterschiede könnten jedoch bisher nicht gefunden werden.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 48, 806 [1935] und 49, 503 [1936].