

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Göttinger Chemische Gesellschaft.

221. Sitzung am 11. Dezember 1937.

Prof. W. Biltz, Hannover: „Molekularrefraktion von Gläsern.“

Vortr. berichtet über Untersuchungen, die er gemeinsam mit Weibke und Schroeder-Traeger in Fortsetzung früherer Arbeiten durchgeführt hat.

Zur Berechnung der Molekularrefraktion von Gläsern dient die einfache Beziehung

$$MR = (n-1) \frac{M}{d}$$

Die Verwendung der *Lorenz-Lorentz*-schen Formel führt zu denselben Ergebnissen. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird in verschiedener Richtung untersucht. Aus Messungen an Einzelsilicaten ergibt sich die Konstanz der Inkremente der einzelnen Oxyde, z. B. $SiO_2 = 12,48$; $Na_2O = 12,04$; $K_2O = 19,05$.

Die Additivität der Molekularrefraktionen gilt auch bei komplizierten Gläsern sehr genau. Die Differenz zwischen den gemessenen Werten und den aus der Zusammensetzung errechneten Werten

$$MR_{\text{ber.}} = \frac{a_1 MR_1 + a_2 MR_2 + \dots}{100}$$

beträgt durchschnittlich 0,1 %.

Den Praktiker interessiert in erster Linie eine Berechnung der Brechungsindices. Aus den Analysendaten und der Dichtebestimmung läßt sich n sehr genau berechnen. Die Abweichungen von den gefundenen Werten betragen nur wenige $\frac{1}{100}$ %. Diese Genauigkeit übertrifft sogar die Exaktheit der Additivität der Molekularrefraktionen in der organischen Chemie.

Etwas weniger exakt erweist sich die Additivität der Molvolumina. Die Abweichungen betragen etwa 1 %. Diese Differenz ist verursacht durch Packungseffekte, es ist daher der strukturelle Aufbau, d. h. die Packungsdichte, der Gläser in Rechnung zu setzen. Für Gerüstsauerstoff und anionischen Sauerstoff sind verschiedene Inkremente einzusetzen.

Dr. W. Awe: „Beiträge aus der Alkaloidchemie zur Doppelbindungsregel von O. Schmidt.“

Ausgehend von einigen Beispielen auf anderen Gebieten (D-Provitamine \rightarrow D-Vitamine, Di-Ergosterin \rightarrow Neoergosterin, Cantharidinsspaltung) zeigt Vortr. das verschiedene Verhalten von Papaverin und Tetrahydro-N-methyl-papaverin (Laudanosin) gegenüber milde wirkenden Oxydationsmitteln. Papaverin, bei dem die Doppelbindungen des Pyridinringes schützend wirken, wird nach J. Gadamer durch $Hg(II)$ -acetat nur in Papaverinol oder Papaveraldin übergeführt, während bei dem im Pyridinring hydrierten Laudanosin die Benzylseitenkette als Verätrumaldehyd abgespalten wird. Auch der Zerfall des Narcotins in Cotarnin und Meconin steht mit der Doppelbindungsregel im Einklang.

Eigene Versuche (mit H. Unger) betrafen 9-Benzyl-desoxy-berberin und 9-Benzyl-16,17-dihydro-desoxy-berberin. Während 9-Phenyl-desoxy-berberin und 9-Phenyl-16,17-dihydro-desoxy-berberin mit Jod- und $Hg(II)$ -acetat normal zu 9-Phenyl-berberin oxydiert werden, spalten die Benzyl-derivate die Seitenkette ab. Es entsteht Berberin. Die stereoisomeren 9-Benzyl-16,17-dihydro-desoxy-berberine weisen gewisse Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit auf.

Bei den Oxydationen einiger homologer Desoxy-berberine wurde beobachtet, daß unter bestimmten Bedingungen anstatt der 9-R-berberine isomere Tetra-dehydro-berberine entstehen.

Zum Schluß wird gezeigt, daß auch die Apomorphinbildung aus Morphin im Sinne der Doppelbindungsregel gedeutet werden kann.

Die Arbeiten werden demnächst im Archiv d. Pharmazie veröffentlicht.

Dr. H. Lettré: „Lage des Acelessigester-gleichgewichts in aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.“

Dr. Goubeau: „Analytische Verwendung des Raman-Effektes.“¹⁾

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 14. Februar 1938 im Hofmannhaus.

Dr. habil. Fritz Kröhnke, Berlin: „Über Nitrone.“

Die Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf reaktionsfähige Methylen- und Methingruppen kann zu Nitronen statt zu Azomethinen führen. Die Nitronbildung wird durch das Vorliegen einer Gruppe $C=C-CH-C=C$ begünstigt. Sie kommt durch Dehydrierung der Zwischenverbindung mit $-N-CH$ zustande. Es können, was bisher übersehen wurde,



auch Nitrone und Azomethine gleichzeitig auftreten; so bildet Nitrosobenzol mit Benzylcyanid auch Nitron. Nitrosodimethylanilin wirkt weniger stark dehydrierend. Eine dritte Möglichkeit zeigen Verbindungen mit $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CHHlg. \end{array}$ $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CH-Py-Hlg \end{array}$ und wohl auch $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > CHO. \end{array}$ 9-Chlorfluoren und p-Nitrobenzyl-

chlorid spalten mit Nitrosoaryl und Lauge Halogenwasserstoff ab und liefern so direkt Nitrone (E. Bergmann, F. Barrow). Phenacyl-, Benzyl- und Diphenylmethyl-pyridiniumsalze, in denen die $N=C$ -Doppelbindung des Pyridins die hohe Reaktionsfähigkeit der Methingruppe bedingt, liefern meist quantitativ die zugehörigen Aldo- und Keto-Nitronen. Bemerkenswert sind die krassen Änderungen der Farbe, die Nitrone aus im Phenylkern verschieden substituierten Benzylpyridiniumsalzen aufweisen; sie finden sich bei den entsprechenden Azomethinen wieder. — Aus dem Phenylcyanmethylpyridiniumbromid wurde mit Alkali ein Betain der Formel I gewonnen, das einem neuen Typus angehört



metallisch grünlänzende Kristalle, in organischen Mitteln tiefrot löslich. — Mit Dimethylanilin geben die α -Ketoaldehyd-nitronen Verbindungen der Formel $R \cdot CO \cdot CH = [C_6H_5N(CH_3)_2]_2$, welche Leukobasen blauer Farbstoffe sind; diese ließen sich als Zinkchloriddoppelsalze isolieren.

Dr. habil. H. Carlsohn, Leipzig: „Über das Verhalten von organischen Substanzen an Ton und verwandten Stoffen.“²⁾

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berliner Bezirksgruppe. 19. November 1937.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Dipl.-Ing. Büchting, Berlin: „Meß- und Regeleinrichtungen in der Zellstoff- und Papierindustrie.“

Nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen der Zellstofferzeugung nach dem Sulfit- und Sulfatverfahren bespricht Vortr. an Hand zahlreicher Lichtbilder die wichtigsten Stellen der Fabrikation, an denen Meß- und Regeleinrichtungen eingesetzt werden. Das Sulfatverfahren ist als kontinuierliches Verfahren, das mit Rückstrom der Materialien arbeitet, in dieser Hinsicht noch interessanter als das Sulfitverfahren. Von den Einrichtungen des Kesselhauses beschreibt Vortr. insbesondere die elektrische Kesselsteuerung, die Wirkungsweise des Steuerrelais, den zum Verbrennen des Abfallholzes benutzten Siegborn-Kessel und den Betrieb des mit Abfalllauge beheizten Tomlinson-Ofens, der es der Sulfatzellstoffindustrie ermöglicht, sich fast ganz von den eigenen Abfällen zu erhalten. Vortr. geht dann auf die Regulierung von SO_2 -Gehalt und Temperatur bei der Herstellung der Sulfitkochlauge sowie auf die Regulierung des Kochprozesses selbst ein. Da die Abnehmer des Zellstoffs fast noch mehr Wert auf die Gleichmäßigkeit der Qualität als auf die Qualität selbst legen,

¹⁾ S. diese Ztschr. 51, 11 [1938].

²⁾ Der Vortrag erscheint demnächst als Aufsatz in dieser Ztschr.