

Lithiumphenyl und Phenoläther.

Phenyl-1-n-butyläther. 12 g des Äthers befanden sich im Einschmelzrohr mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 90 cm³ Äther 7 Tage bei 40° und wurden dann noch 4 h auf 50° erhitzt. Nach Zersetzung mit Eiswasser unter tunlichstem Luftabschluß zwecks Vermeidung einer Phenolbildung durch Autoxydation des Lithiumphenyls wusch man die ätherische Schicht wiederholt mit Natronlauge und Wasser. Aus ihrem Rückstand wurden durch Vakuumdestillation 11 g Ausgangsmaterial vom Kp.₁₁ 88,5° unverändert wiedergewonnen. Die Ätherauszüge der angesäuerten alkalischen Extrakte enthielten keine wägbaren Mengen Phenol.

Phenyl-2-n-butyläther. 13 g (0,09 Mol) standen mit 0,1 Mol Lithiumphenyl in 80 cm³ Äther 14 Tage bei 38°. Die Lösung hatte sich nach wenigen Stunden nahezu entfärbt. 11,5 g Ausgangsmaterial vom Kp.₁₃ 82° wurden zurückerhalten. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Diphenyläther. 14 g (0,82 Mol), 0,1 Mol Li-phenyl, 80 cm³ Äther, 4 1/2 Tage, 38°, noch 2 h auf 55° erhitzt. 13,1 g Ausgangsmaterial, das auf Impfen bei Zimmertemperatur erstarrte und keine Depression mit Diphenyläther gab, wurde zurückerhalten. Der alkalilösliche Teil enthält Spuren eines höher siedenden Produktes, jedoch kein Phenol.

Anisol. 6,5 g standen mit 0,065 Mol Li-phenyl in 50 cm³ Äther 7 Tage bei 45°. 6,2 g wurden unverändert zurückerhalten.

Phenolallyläther. 9,4 g (0,07 Mol) des Äthers wurden mit 0,085 Mol Li-phenyl in 70 cm³ Äther vereinigt. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich dunkelbraun. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch 1 h auf 50° und zersetzte mit Wasser. Aus den alkalischen Auszügen isolierte man durch Ansäuern, Ausäthern und Destillation 5,3 g Phenol entspr. 80% d. Th. Der Neutralteil war sehr komplexer Zusammensetzung.

Guajacol-allyläther. Beim Zusammengeben von 8,2 g (0,05 Mol) des Äthers mit 1,2 Mol LiC₆H₅ in 95 cm³ Äther erfolgte starke Erwärmung und Verfärbung in Dunkelorange. Nach 4tägigem Aufbewahren bei 38° goß man auf Eis-Essigsäure-Mischung, sättigte mit Kochsalz und ätherte erschöpfend aus. Die Destillation ergab zwei Hauptfraktionen vom Kp.₁₄ 89–100° bzw. 130–140°. Letztere (1,1 g) erstarrte sofort und schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 104° allein und in Mischung mit Brenzcatechin. Der Lösung des Vorlaufs in Äther wurden durch Natronlauge 3,4 g Guajacol entzogen, das bei 203° siedete und bei Zimmertemperatur erstarrte.

1,4-Diphenoxy-buten-(2). 17 g (0,07 Mol) dieses Äthers vereinigten wir mit 0,17 Mol LiC₆H₅; die Lösung, die sich rot färbte, erhitzen wir nach Abklingen der Selbsterwärmung noch 1 h auf

70°. Nach Zersetzung mit Eis isolierten wir aus den alkalilöslichen Teilen 11,8 g Phenol entspr. 89% d. Th. Der Neutralteil ließ sich auch im Hochvakuum nur zum Teil destillieren und enthielt offenbar Reaktionsprodukte hohen Molekulargewichtes.

Phenyl-Benzyläther. 11 g (0,06 Mol) vereinigte man mit 0,075 Mol Lithiumphenyl in 70 cm³ Äther; es erfolgte schwache Erwärmung und Dunkelrotfärbung. Man erwärmte noch 1 1/2 h auf 45° und goß auf Eis. Aus den alkalischen Auszügen wurden 4,6 g dest. Phenol (82% d. Th.) erhalten. Der Neutralteil lieferte bei der Destillation unter 0,08 mm Druck eine Fraktion vom Kp. 81–86° (1,4 g) und eine weitere (5,1 g) vom Kp. 128–140°. Es hinterließ ein geringer fester Rückstand, der unscharf bei 200° schmolz und nicht näher untersucht wurde.

Die erste Fraktion lieferte bei der Nitrierung⁵⁸⁾ p,p-Dinitrodiphenylmethan, Fp. 179°, das mit einem aus Diphenylmethan bereiteten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die zweite Fraktion zeigte bei abermaliger Destillation den Kp.₁₁ 205–212° und schmolz bei 42°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol lag der Schmelzpunkt konstant bei 54,5°. Harte kleine farblose Prismen oder Nadelbüschel, leicht löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Methanol⁵⁹⁾.

5,05 mg Subst.	17,24 mg CO ₂	3,16 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₀ (258.1)	ber. O 92,99	H 7,01
	gef. 93,15	7,00

Darstellung des 1,1,2-Triphenyläthers aus Diphenylmethan. Aus 5 g Natrium und 11,3 g Chlorbenzol in 100 cm³ reinem Benzol bereiteten wir im Schlenk-Rohr eine Natriumphenylsuspension (vgl. Note 56). Nach dem Absitzen pipettierte man einen Teil des überstehenden Benzols ab und ließ unter Stickstoff 10,5 g reines Diphenylmethan, mit wenig Benzol verflüssigt, unter Umschütteln zutropfen. Die Umsetzung gab sich durch das Auftreten der Farbe des Diphenylmethylnatriums alsbald zu erkennen. Sie wurde durch Erwärmen und Umschütteln zu Ende geführt. Dann tropfte man unter Umschütteln und gelegentlichem Kühlen vorsichtig 10 g Benzylchlorid zu, erhitze zuletzt 1 h auf 70°, zersetzte nach Zugabe von Äther mit Methanol und Wasser, wusch die ätherisch-benzolische Schicht mit Wasser und destillierte ihren Rückstand bei 0,05 mm Druck. Die zwischen 120 und 140° übergehende Fraktion (7 g) erstarrte und lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren aus ätherhaltigem Methanol die reine Verbindung vom konstanten Schmp. 54,5°, die in allen Eigenschaften mit dem aus Phenylbenzyläther erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch war. [A. 99.]

⁵⁸⁾ Stadel, Liebigs Ann. Chem. **218**, 339 [1883].

⁵⁹⁾ Schlenk, Bergmann u. Appenrodt, ebenda **463**, 45 [1928].

Terpentinöl als Grundstoff neuer Lackrohstoffe*)

Dr. KURT HULTZSCH

Forschungsabteilung der Dr. Kurt Albert G. m. b. H. Chemische Fabriken, Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich

Eingeg. 10. November 1938

Terpentinöl ist, abgesehen von der Isolierung des Pinens zum Zwecke der Herstellung von synthetischem Campher, auch heute noch fast ausschließlich dazu bestimmt, als Lösungsmittel für Farben, Lacke und Wachse verwendet und folglich in die Luft verdampft zu werden. Die besonderen chemischen Eigenschaften der Terpenkohlenwasserstoffe erfordern aber deren Nutzbarmachung zu viel edleren Zwecken, vor allem durch Verfahren, bei denen das Terpengerüst weitgehend erhalten bleibt. Hierbei sind es zwei Eigenschaften, welche die Terpene für Reaktionen verschiedenster Art so wertvoll machen: erstens die Vieltätigkeit dieser C₁₀H₁₆-Kohlenwasserstoffe, die noch durch die Möglichkeit einer teilweisen gegenseitigen Umwandlung erhöht wird, und zweitens die Aktivität der Doppelbindungen.

Zum Zwecke der Polymerisation und der Oxydation ist diese letztgenannte Eigenschaft schon von jeher ausgenutzt worden, doch haben sich daraus wertvolle Zwischen- oder Endprodukte nicht erzielen lassen.

Anders ist es mit den Additionsreaktionen, die bei Terpenen sehr leicht stattfinden. Die Anlagerung der

Elemente des Wassers ist technisch seit langer Zeit in Gebrauch. Sie führt zu Terpeneol und Terpinhydrat, die für die Lackindustrie aber kaum Interesse bieten. Ebenso ist die an sich mögliche Anlagerung von Alkoholen, die zu ätherartigen Verbindungen führt, oder auch die Anlagerung von Säuren z. B. zu Bornylestern nur für die Campherherstellung, nicht aber für die Industrie der Lackrohstoffe wichtig. Dagegen ergeben sich durch die Anlagerung von Phenol oder von Maleinsäureanhydrid an Terpentinöl Produkte, welche eine Reihe von wertvollen Eigenschaften aufweisen und deshalb Interesse verdienen.

Die Anlagerung von Phenol an Terpenkohlenwasserstoffe, die sich unter der Einwirkung von stark sauren oder von säureabspaltenden Katalysatoren vollzieht¹⁾, kann entweder zu einem durch den Terpenrest substituierten Phenol führen oder es kann der Phenoläther eines Terpenalkohols entstehen.

Als Terpenkohlenwasserstoff wurde in diesem Beispiel das α-Terpinen gewählt, weil dieses sich aus Pinen dem Hauptbestandteil des Terpentinöls, durch Säurewirkung sehr leicht und hauptsächlich bildet. Die Formulierung kann aber mit gleichem Recht auch in anderer Form

*) Nach einem Vortrag, gehalten in der Fachgruppe Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

¹⁾ H. Wuyt, D. R. P. 396106; Chem. Ztrbl. 1923, IV, 951.

geschehen: Man kann die Lage der zweiten Doppelbindung anders annehmen oder sich eine Kondensation an der zweiten Doppelbindung denken. Wichtig ist nur, daß die reagierende Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom liegt, und dieser Fall tritt bei jedem Terpenkohlenwasserstoff mindestens einmal ein.

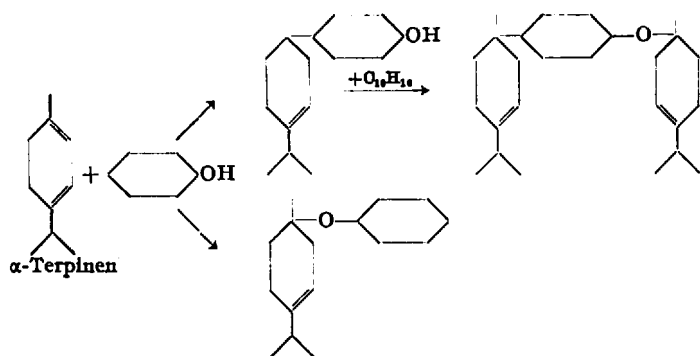


Abb. 1. Kondensation von Terpenkohlenwasserstoffen mit Phenol.

Die Substitution erfolgt beim Phenol in diesem Fall vorzugsweise in p-Stellung; ist diese besetzt, so findet die Kondensation in o-Stellung oder in Form der Ätherbindung statt. Es ist nun durchaus möglich, daß ein solches Terpenphenol-Molekül ein zweites Mol Terpen anlagert; ja es ist vorauszusehen, daß ein drittes und viertes Mol Terpen gebunden werden kann, nämlich eines in p-Stellung zur Hydroxylgruppe, eines in Form der Ätherbindung, und zwei in o-Stellung. Unter gewissen Bedingungen können sich auch zwei Mol Phenol an ein Terpen kondensieren, so daß ein Dioxydiphenylmenthan entsteht.

Je nach den Bedingungen, unter denen die Kondensation vorgenommen wird, können nun tatsächlich die verschiedenartigsten Produkte von öligler Form bis zu harten Harzen entstehen, von denen sich die letzteren durch eine überraschend große Lichtbeständigkeit auszeichnen.

Diese Terpenphenole stellen wertvolle Rohstoffe in der Lackharzindustrie dar. Die Verwendung wird hierbei in erster Linie durch den Phenolcharakter bestimmt, der weitere Kondensationen in mannigfachster Richtung zuläßt; daneben durch den Terpenrest, da dieser vor allem ganz ausgezeichnete Lösungsverhältnisse schafft und auch plastifizierend wirkt.

Eine weitere Additionsreaktion, die uns aus Terpentinöl einen neuen wertvollen Rohstoff für die Lackindustrie verschafft, ist die *Diels-Aldersche* Dien-Synthese. Maleinsäureanhydrid lagert sich bekanntlich an konjugierte Doppelbindungen derart in 1,4-Stellung an, daß eine Doppelbindung beseitigt wird und unter Ausbildung eines neuen Ringes das Anhydrid einer Dicarbonsäure entsteht. Am Cyclohexadien z. B. verläuft die Addition folgendermaßen²⁾:

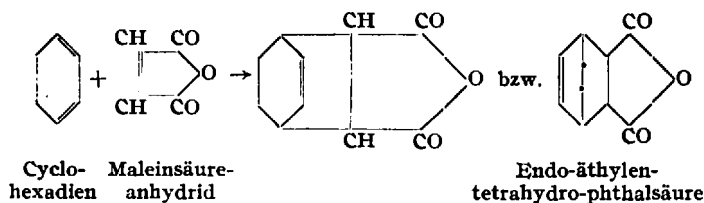
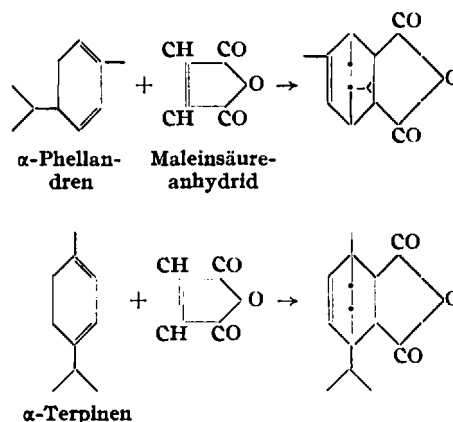


Abb. 2. Beispiel einer normalen Dienreaktion.

Diese Reaktion geht leicht und unter erheblicher Wärmeentwicklung vor sich. Es lag nahe, die Reaktion auch auf Terpenkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppel-

²⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 [1928].

bindungen zu übertragen, die ja nur substituierte Cyclohexadiene darstellen. So bildet sich aus Maleinsäureanhydrid und α -Phellandren, einem Methyl-isopropyl-cyclohexadien, in einer außerordentlich heftigen Reaktion ein Addukt, dem man folgende Formel zuschreibt³⁾:

Abb. 3. Kondensation von α -Phellandren und α -Terpinen mit Maleinsäureanhydrid.

Ebenso läßt sich aus α -Terpinen ein ähnliches Addukt erhalten³⁾.

Es ist verständlich, daß Dicarbonsäuren dieser Art in der Lackharzindustrie ein erhebliches Interesse erwecken. Können sie doch an die Stelle des Phthalsäureanhydrids treten und bieten diesem gegenüber infolge ihrer Terpenatur noch gewisse Vorteile; so weisen sie z. B. trocknende Eigenschaften auf.

Trotzdem wäre die technische Herstellung solcher Substanzen wohl wenig aussichtsreich gewesen, hätte sie sich auf die Kondensation von Terpenkohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen beschränkt.

Indessen wurde gefunden, daß auch die meisten anderen Terpenkohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ Maleinsäureanhydrid unter Bildung von ähnlichen Dicarbonsäuren anlagern⁴⁾. Die Reaktion setzt hier allerdings nicht spontan ein, sondern es muß mehr oder weniger lange bis zum Siedepunkt erhitzt werden. Die Endprodukte haben rein äußerlich aber ganz ähnliche Eigenschaften.

Über die Reaktionen, die zwischen Maleinsäureanhydrid und Terpenkohlenwasserstoffen, vor allem solchen ohne konjugierte Doppelbindungen, wie Pinen, Dipenten oder Terpinolen, stattfinden, wurden bei uns Versuche durchgeführt, über die hier ganz kurz berichtet werden soll.

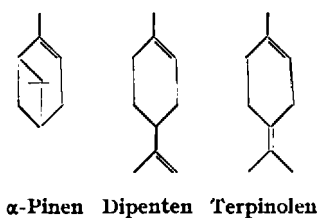


Abb. 4. Beispiele von Terpenen mit isolierten Doppelbindungen.

Für die Umsetzung von Terpenen mit isolierten Doppelbindungen und Maleinsäureanhydrid sind von vornherein verschiedene Reaktionsweisen zu erwarten. So kann man die Möglichkeit der sog. addierenden Heteropolymerisation ins Auge fassen, die von *Wagner-Jauregg*

³⁾ O. Diels, W. Koch u. H. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1163 [1938].

⁴⁾ E. G. Peterson, Amer. Pat. 1993031, übertr. an die Hercules Powder Co., und weitere Patente.

zuerst an Stilben und Maleinsäureanhydrid gefunden wurde und folgendermaßen formuliert wird⁶⁾:

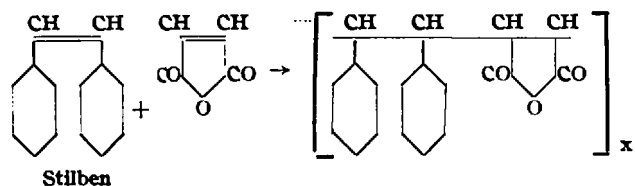


Abb. 5. Beispiel einer Heteropolymerisation.

Weiter muß man mit der von *Diels-Alder* an stickstoffhaltigen Heterocyclen mit konjugierten Doppelbindungen und Maleinsäureanhydrid gefundenen anormalen Dien-synthese rechnen, bei der unter Wanderung eines Wasserstoffatoms substituierte Bernsteinsäureanhydride entstehen⁶⁾.

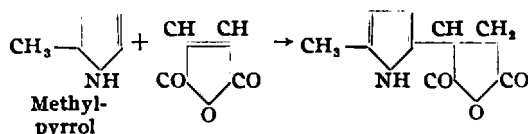


Abb. 6. Beispiel einer anormalen Dienreaktion.

Bei der leichten Isomerisierbarkeit der Terpene läßt sich ferner der Fall denken, daß während der Kondensation durch einfache Verschiebung von Doppelbindungen ein System konjugierter Doppelbindungen zustande kommt, wodurch der Eintritt einer normalen Dienreaktion ermöglicht würde. In ähnlicher Weise ist auch dann mit dem Auftreten konjugierter Doppelbindungen zu rechnen, sobald etwa durch Ringsprengungen neue ungesättigte Bindungen entstehen, wie das in der Tat möglich ist⁷⁾. Selbst wenn solche Isomerisationen nur in geringem Maße eintreten, so würde das Gleichgewicht durch die nachfolgende Dienreaktion doch dauernd gestört, so daß auch auf diese Weise eine völlige Umsetzung zustande kommen könnte.

Ein gewisser Einblick in die hier tatsächlich vor sich gehenden Reaktionen konnte durch das Auffinden und die Untersuchung von kristallinen Addukten aus den destillierbaren Kondensationsanteilen erreicht werden. Diese stellen sämtlich Additionsprodukte von je einem Mol Maleinsäureanhydrid mit einem Mol Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ dar.

Die Isolierung und Reindarstellung solcher Addukte aus den Kondensationsprodukten ist, selbst wenn man von möglichst einheitlichen Terpenfraktionen ausgegangen ist, wegen der vielen Isomeriemöglichkeiten und infolge weiterer Umwandlungen in der Hitze meist außerordentlich mühselig und erfordert viel Geduld. Noch viel schwieriger aber und manchmal so gut wie aussichtslos ist sie bei Gemischen von Terpenkohlenwasserstoffen.

Immerhin haben wir bisher aus verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen insgesamt elf kristallisierte Addukte gefaßt, von denen nur drei in der Literatur beschrieben sind. Zumeist wurden sie als kristallisierte Anhydride und als freie Säuren dargestellt; in einigen Fällen war das Anhydrid jedoch so beständig, daß die Isolierung der freien Säure auf keine Weise gelang.

Diese Addukte lassen sich in zwei Gruppen einteilen: die einen sind bicyclisch⁸⁾ und weisen noch eine Doppelbindung auf. Sie wurden offensichtlich durch normale Dienreaktion gebildet und zu ihnen gehören z. B. auch die schon genannten Anlagerungsprodukte aus α -Phellandren und α -Terpinen. Gerade das letztgenannte Addukt bildet

⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3213 [1930].

⁷⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 486, 211 [1931].

⁸⁾ Vgl. B. Arbusow, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 563, 569 [1934].

⁹⁾ Der durch die Anhydridform gebildete Ring ist hierbei nicht mitgerechnet.

sich übrigens auch aus Pinen, Dipenten und Terpinolen, sobald die Kondensation in Gegenwart von freier Malein- oder Fumarsäure stattfindet oder sobald durch die Anwesenheit von Wasser oder durch Wasserabspaltung (z. B. aus Terpenalkoholen) freie Säure gebildet werden kann. In diesem Falle tritt in exothermer Reaktion schnell Umlagerung zu α -Terpinen und Bildung des entsprechenden Adduktes ein. Somit ist also eine der vier angedeuteten Reaktionsmöglichkeiten verwirklicht.

Bei Ausschluß von Wasser hingegen entstehen aus den genannten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Addukte anderer Art. Sie sind monocyclisch⁹⁾ und besitzen zwei Doppelbindungen. Manche dieser Doppelbindungen sind allerdings sehr schwer nachzuweisen, da sie entweder nicht durch die Jodzahlbestimmung oder nicht durch die katalytische Hydrierung oder sogar durch keine der beiden Bestimmungsarten erfaßt werden können und nur mehr durch die *Baeyersche* Probe mit Permanganat zu erkennen sind.

Diese beiden Gruppen unterscheiden sich nun darin, daß die Addukte der zweiten Gruppe in der Hitze polymerisieren und dann feste Harze ergeben, eine Eigenschaft, die für die Anwendung in der Lackindustrie von Wichtigkeit ist. Demgegenüber bleiben die bicyclischen Addukte der ersten Form, die nur eine Doppelbindung im Ring aufweisen, auch bei längerem Erhitzen ölig. In der Verarbeitung zu Alkydharzen wirkt sich das also so aus, daß man es entweder mit Dicarbonsäuren oder mit Polycarbonsäuren zu tun hat.

Auf Grund der zwei vorhandenen Doppelbindungen muß man annehmen, daß die Addukte der zweiten Gruppe sich entweder durch Addition unter Wasserstoffverschiebung gebildet haben und somit durch einen Terpenrest substituierte Bernsteinsäuren darstellen, oder daß es sich um solche Addukte handelt, die infolge einer Ringsprengung und der dadurch auftretenden weiteren Doppelbindung durch normale Diensynthese entstanden sind. In diesem Falle würde es sich dann um Abkömmlinge von intermediär gebildeten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit drei Doppelbindungen handeln. Während für diese Möglichkeit eine ganze Reihe von Gründen spricht, läßt sich jedoch die Tatsache, daß optisch aktive Terpenkohlenwasserstoffe auch optisch aktive Addukte bilden, am besten mit der Annahme einer anormalen Dienreaktion vereinbaren. Eine klare Entscheidung, welche Art der beiden Reaktionsprodukte entsteht und ob nicht gar beide Formen vorliegen, konnte bisher noch nicht getroffen werden, weil die üblichen Abbau- und Umwandlungsreaktionen hier vielfach erschwert sind. Schließlich lassen auch die meist geringen Ausbeuten an Kristallisaten keinen sicheren Rückschluß auf die Art des gesamten Reaktionsproduktes zu.

Vielfach hat es den Anschein, als ob jeweils zwei dieser Addukte in enger Beziehung zueinander stehen, da sie bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nebeneinander gefunden werden. Vermutlich sind diese Addukte strukturi-somer. Während ursprünglich angenommen wurde, daß sich bei der Aufarbeitung über den Umweg von *trans*-Säuren *endo-exo*-Isomere bilden könnten, haben neuere Versuche ergeben, daß hier andere Isomeriemöglichkeiten ins Auge gefaßt werden müssen, zumal auch bei der Gewinnung von monocyclischen Addukten, bei denen eine solche Art von Isomerie gar nicht bestünde, Gemische von Isomeren angetroffen wurden.

Bei der Aufarbeitung der Kondensationsversuche aus Kohlenwasserstoffen ohne konjugierte Doppelbindungen durch Vakuumdestillation hinterbleiben stets polymere Produkte. Diese mögen allenfalls durch Heteropolymerisation entstanden sein; indessen ist es wahrscheinlicher, daß sie reine Polymerisationsprodukte von monocyclischen Addukten darstellen, da diese beim längeren Erhitzen ja auch feste Harze ergeben. Allerdings weisen die Rückstände

meist einen etwas höheren Säuregrad auf, als einem im Verhältnis 1:1 kondensierten Produkt zukommen würde. Dieser Umstand, auf den auch schon *Littmann*⁹⁾ hingewiesen hat, läßt sich nur so deuten, daß ein Mol Terpen etwa durch Addition, welche sich unter Wasserstoffverschiebung vollzieht, unter Umständen auch zwei Mol Maleinsäureanhydrid anzulagern vermag.

Wenn auch die Additionsreaktionen zwischen Terpenen und Maleinsäureanhydrid bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnten, so zeigen die bisherigen Versuche doch, daß sie theoretisch wie praktisch gleich interessant sind. Für die Lackharzindustrie ergibt sich nämlich nicht nur die Möglichkeit, einen neuen Rohstoff herzustellen, sondern auf Grund eines eingehenden Studiums dieser Reaktionen läßt sich das neue Produkt auch variieren und den Wünschen des Verbrauchers anpassen.

Auch rein wissenschaftlich gesehen, bietet der Chemismus dieser Reaktionen einiges Neue. Eine der wichtigsten sich hier ergebenden Erkenntnisse ist die, daß die Möglichkeit einer Addition an Maleinsäureanhydrid zumindest bei den Terpenen keine einwandfreie Schlußfolgerung auf das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen zuläßt — ein Umstand, der auch bei der Konstitutionsermittlung der Harzsäuren beachtet werden muß.

⁹⁾ E. R. Littmann, Ind. Engng. Chem., 28, 1150 [1936].

Für die von *Kaufmann* ausgearbeitete Dienzahlbestimmung¹⁰⁾ ergibt sich ebenfalls die Notwendigkeit einer Abgrenzung der Methode hinsichtlich der anzuwendenden Temperatur und Reaktionsdauer, vor allem bei terpenhaltigen Substanzen¹¹⁾. Denn die Erfahrung lehrt, daß auch bei Terpenen mit nicht konjugierten Doppelbindungen bei 100—140° mit fortschreitender Reaktionszeit ganz beträchtliche Dienzahlen zu erhalten sind¹²⁾.

Die hier besprochenen Reaktionen sind nur Beispiele. Es ist vorauszusehen, daß eine gründliche Erforschung der Reaktionsmöglichkeiten des Terpentins die Entwicklung weiterer wertvoller Rohstoffe zur Folge haben wird. Und wenn man bei den Terpenkohlenwasserstoffen infolge der vielen Isomerie- und Umwandlungsmöglichkeiten so große Schwierigkeiten vorfindet, einheitliche oder gar kristalline Reaktionsprodukte irgendwelcher Art zu erhalten, so ist dieser Umstand gerade für den Harzchemiker besonders reizvoll, da solche Substanzen für ihn die gegebenen Rohstoffe sind. [A. 92.]

¹⁰⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, Fette u. Seifen 43, 93 [1936]; H. P. Kaufmann, J. Baltes u. H. Büter, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 903 [1937]; H. P. Kaufmann u. L. Hartweg, ebenda 70, 2554 [1937].

¹¹⁾ H. P. Kaufmann, J. Baltes u. F. Josephs, ebenda 70, 908 [1937]; Fette u. Seifen 44, 506 [1937].

¹²⁾ Vgl. a. W. Sandermann, Seifensieder-Ztg. 64, 402, 421 [1937].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

Diskussionstagung

am 28. und 29. Oktober 1938 in Darmstadt.

Thema:

Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen.

F. Laves, Göttingen: „Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen.“

Zwecks Erleichterung der Formulierung eindeutiger Aussagen bei der Beschreibung von Übergängen zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen wird eine Systematik geschaffen unter Zugrundelegung folgender hauptsächlichster Fehlordnungsarten: 1. Substitution, z. B. Mischkristalle (Cu-Au), welche arteigen (K, Na) Cl oder artfremd (Fe, Be) Be₂ sein kann.

2. Unvollständige Besetzung gleichwertiger Gitterpunkte. Es lassen sich drei Unterfälle herauschälen, a) Addition (Einfügen von Atomen: z. B. Fe + C), b) Subtraktion (Herausnahme von Atomen, FeS + S), c) Division (Verteilung einer stöchiometrisch bedingten Anzahl von Teilchen auf eine wesentlich größere Anzahl von Gitterpunkten, α-AgJ).

3. Multiplikation. In einem an sich ideal gebauten Kristall besitzen chemisch gleiche Teilchen eine vielfache, chemisch verschiedene Umgebung. Mit Hilfe dieser Fehlordnungstypen kann man die Kristalle nach ihren wichtigsten Merkmalen ordnen. Man erhält eine Einteilung in 22 Klassen vom ideal geordneten Kristall beginnend.

I. Vollständige Kristalle (ohne Add. Subtr. Division), Unterklassen mit und ohne Multiplikation oder Substitution.

II. Unvollständige Kristalle (mit Add. Subtr. Division.)

- | | |
|--------------------------|---|
| A. Additionskristalle | } Jeweils Untergruppen mit und ohne Mult. oder Subst. |
| B. Subtraktionskristalle | |
| C. Divisionskristalle | |

Zur übersichtlicheren Beschreibung der schwierigen Fehlordnung bei Divisionskristallen wird eine symbolische Schreibweise vorgeschlagen:

	[2]	[Koordinationszahl]
z. B. α-AgJ	ag	Besetzung des Gitterkomplexes
		vollständig: Große Buchstaben
		unvollständig: Kleine Buchstaben
	0,28	Anzahl der Atome pro Zelle
	6	Zähligkeit der Punkte

Aussprache: Zintl schlägt eine experimentelle Röntgenprüfung von CuBr—AgBr-Mischkristallen mit Divisionssubstitution vor, deren Cu-Ionen die energetisch günstigen tetraedrischen Lücken

bevorzugen, was ihnen aber nur gelingt, wenn sie in Überzahl sind, wodurch das Gitter erheblich unsymmetrisch wird. Überwiegen die Ag-Ionen, so müssen sich die Cu-Ionen in deren Gitterpunkte in die oktaedrischen Lücken setzen. — Grimm beanstandet den Titel des Vortrages, weil darin auch homöopolare Verbindungen gebracht werden. — Schottky und Debye zweifeln den sensistischen Wert einer solchen Systematik an, weil ein Vergleich nur am absoluten Nullpunkt sinnvoll wäre. Bei höheren Temperaturen bewegen sich teils einzelne Atome, teils Gruppen, so daß eine Systematik nur eine Grenzfallbetrachtung darstellt. — Aus der Diskussion zwischen H. H. Franck, Gerlach, Debye, Brill u. Vortr. ergibt sich, daß die Chemiker vor der Überschätzung der Röntgenprüfung gewarnt werden müssen.

G. Borelius, Stockholm: „Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in metallischen Phasen.“

Die über ausgedehnte Konzentrationsgebiete auftretenden metallischen Mischphasen mit ungeordneter Verteilung der Atomarten auf die Gitterpunkte kristallisieren fast immer wie die meisten Metalle: kubisch-flächenzentriert, kubisch-raumzentriert oder hexagonal. Soll ein flächenzentriertes, ungeordnetes Mischgitter der Zusammensetzung A₃B in einen Zustand höherer Ordnung übergehen, ergibt sich als einfachste Möglichkeit, daß von den 4 ineinandergestellten, einfach kubischen Gittern, die das flächenzentrierte Gitter aufbauen, 3 von der Atomart A und 1 von B besetzt werden. Solche Fälle sind häufig (Cu₃Au, Cu₃Pt, Pd₃Fe und mit geringer tetragonaler Deformation Cu₃Pd). Der einfache Fall, daß 2 Teilgitter von A und 2 von B besetzt werden, tritt bei der Zusammensetzung AB nur mit beträchtlicher Deformation verbunden auf. In diesem Fall ist das raumzentriert-kubische Gitter wahrscheinlicher, welches aus 2 einfachen Gittern aufgebaut werden kann (z. B. FeAl, β-Messing). Unter Voraussetzung reiner Nahordnung hat Bethe versucht, die Anordnung einzelner Paare für den Strukturanteil der Energie bestimmend anzunehmen. Diese Theorie gilt nur für wenige einfache Fälle. Zur Beschreibung anderer Mischkristalltypen (z. B. CuAu II) ist die Theorie von Wagner und Schottky brauchbar, welche die Besetzungszahl der in geordnetem Zustand mit verschiedenen Atomen besetzten Teilgitter als Parameter des Ordnungsgrades verwendet. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Ordnung sind weitgehend von Vorbehandlung und Temperatur abhängig. Oft auftretende Hystereseerscheinungen lassen die Möglichkeit einer thermodynamisch metastabilen Fortsetzung der Gleichgewichtskurve beim Überschreiten der kritischen Temperatur offen. Zur Bestimmung des Ordnungszustandes sind bisher Messungen des elektrischen Widerstandes, der Ausdehnung und der Umwandlungswärme herangezogen worden, während der Versuch, aus den Intensitäten der Überstrukturlinien den Ordnungsgrad zu bestimmen,