

einander als auch bei den einzelnen Benzinen und im Verhältnis zu der neuen UV-Methode erheblich voneinander abweichende Werte ergeben. Dagegen sind die auf der UV-Absorption der Benzine und ihrer Fraktionen beruhenden Analyseergebnisse einwandfrei reproduzierbar und, da die Absorption bei 2600–2700 Å nur auf dem Gehalt an Aromaten beruht, von der Art des Benzins unabhängig. Der Fehler der Methode ist gering, wenn man das Ergebnis in Mol ausdrückt. Durch die Umrechnung in Vol.-% wird er etwas größer, weil in die Rechnung das mittlere Molekulargewicht der Aromaten eingeht. Aber auch dann beträgt der maximale Fehler  $\pm 10$  relative Prozent (d.h.  $\pm 2\%$  bei einem Aromatengehalt von 20%) und nach den bei der Arbeit gemachten Erfahrungen meist sogar weniger als  $\pm 5$  relative Prozent. Die UV-Methode liefert selbst in schwierigen Fällen, wie z. B. bei den stark ungesättigten und schwefelhaltigen Braunkohlenschwefelbenzinen, Spaltbenzinen und auch bei synthetischen Benzinen einwandfreie Ergebnisse, sofern man die Benzine in 4 Teilfraktionen zerlegt und aus Aromatengehalt und Volumen der Fraktionen den Gesamtgehalt an Aromaten im Benzin berechnet. Zweckmäßig werden vorher die besonders reaktionsfähigen, mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine kurze Behandlung mit etwa 75 bis 80%iger Schwefelsäure entfernt, wodurch die Ablesung der Absorptionsmaxima bei 2600–2700 Å erleichtert wird. Die Methode ist ohne Zweifel noch erweiterungsfähig und kann auch auf Petroleum und Gasöl angewendet werden. Die Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht abgeschlossen. Eine eingehende Darstellung des bisher Erreichten ist in „Öl und Kohle“, 14, 1012 [1938] enthalten. Das Versuchsmaterial ist aber inzwischen erheblich vergrößert worden, und die dabei gemachten Erfahrungen stimmen im Ergebnis mit den Angaben dieser Veröffentlichung überein.

## Göttinger Chemische Gesellschaft

226. Sitzung am 17. Juni 1939.

Dr. K. Schäfer, Göttingen: „Über die Form des Hydrazinmoleküls.“

Für die Konfiguration der  $H_2N-NH_2$ -Molekel sind, wenn der Valenzwinkel am N-Atom wie beim Ammoniak zu  $110^\circ$  angesetzt wird, folgende Möglichkeiten denkbar: Die Wannenform, bei der die beiden  $NH_2$ -Gruppen spiegelsymmetrisch zu der senkrecht zur N—N-Verbindungsachse gelegenen Spiegelebene sind, die Sesselform, bei der der Mittelpunkt der N—N-Achse ein Symmetriezentrum der beiden  $NH_2$ -Gruppen bildet, und eine unsymmetrische Form, die man aus der Wannen- oder Sesselform dadurch erhält, daß man die eine  $NH_2$ -Gruppe um die N—N-Achse um einen rechten Winkel gegenüber der anderen verdreht. Penney und Sutherland<sup>10)</sup>, die die Bindungsverhältnisse im Hydrazin quantenmechanisch berechneten, kommen zu dem Schluß, daß die unsymmetrische Form der Molekel die stabile sein dürfte. Die Untersuchung des Ultrarot- und Ramanspektrums gestattet nun, eine Entscheidung auf Grund der für die verschiedenen Formen gültigen Auswahlregeln herbeizuführen. Die Normalschwingungen teilen sich bei Wannen- und Sesselform in vier Symmetrietypen auf, von denen im Ultrarot bei der Wannenform ein Symmetriotyp, bei der Sesselform aber zwei Typen verboten sind; im Raman-effekt sind dagegen bei der Wannenform alle Schwingungen erlaubt, und bei der Sesselform diejenigen erlaubt, die im Ultrarotspektrum verboten sind. Bei der unsymmetrischen Form teilen sich die Normalschwingungen in zwei Symmetrietypen auf, die beide im Ultrarot- und Ramanspektrum aktiv sind. Eine gruppentheoretische Behandlung der Auswahlregeln liefert noch charakteristische Intensitätsunterschiede der einzelnen Symmetrietypen der verschiedenen Formen. Auf Grund dieser Intensitäts- und Auswahlregeln lassen sich die neuerdings von Fresenius und Karweil gemessenen Ultrarotfrequenzen und die von Goubeau bestimmten Ramanlinien<sup>11)</sup> den einzelnen Schwingungsbildern des Hydrazins nur unter Annahme der unsymmetrischen Molekelform zuordnen. Eine Prüfung der gefundenen Normalschwingungen konnte an Hand der Molwärme des Hydrazins vorgenommen werden. Die mit Hilfe der Normalschwingungen berechneten und die mit der Methode des geheizten Drahtes kürzlich von Krome experimentell gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

<sup>10)</sup> J. chem. Physics 2, 492 [1934].

<sup>11)</sup> Eine Untersuchung des Ramanspektrums des Hydrazins von Kohavec und Kohlrausch (Z. physik. Chem. Abt. B. 88, 96 [1938]), der eine ähnliche Fragestellung zugrunde lag, konnte nur zeigen, daß die Sesselform als stabile Konfiguration auszuschließen sei.

Dr. R. Grewe, Göttingen: „Die Synthese von Phenanthren-derivaten mit angulärer Seitenkette.“

Durch Anwendung der Phenanthrensynthese von Bardhan und Sengupta gelingt es, asymm. Oktahydrophenanthrene mit angulärer Seitenkette darzustellen. Diese Stoffe sind zur endgültigen Klärung der Konstitution der Morphin-Alkaloide geeignet. Auf Grund der Robinson-Schöpfischen Formel für das Morphin müssen die Produkte des Hofmannschen Abbaus eine anguläre Seitenkette am Kohlenstoffatom 13 des Morphin-gerüsts tragen, falls anderweitige Umlagerungen vermieden werden. Die ersten synthetischen Versuche auf diesem Gebiete führten bisher zur Gewinnung des Oktahydrophenanthryl-13-acetaldehyds. (Schmp. d. Semicarbazons  $205^\circ$ .)

Dr. H. Brockmann, Göttingen: „Über die Synthese des Alkannans und anderer Alkyl-naphthazarine.“ (Nach Versuchen von K. Müller.)

Um die Konstitutionsermittlung des Alkannans zu ergänzen und die höheren Alkyl-naphthazarine zugänglich zu machen, wurden Versuche zur Synthese des Alkannans und höherer Alkyl-naphthazarine durchgeführt. Nach dem Vorbild der Naphthazarinsynthese von Zahn und Ochwat waren durch Kondensation von Maleinsäureanhydrid mit den entsprechenden Alkyl-hydrochinon-dimethyläthern Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-naphthazarin ohne Schwierigkeit, jedoch in mäßiger Ausbeute zu erhalten. Eine brauchbare Synthese des Isohexyl-naphthazarins (Alkannan) gelang auf diesem Wege nicht, da durch die Einwirkung des bei der Kondensation benutzten Aluminiumchlorids ein Ringschluß der Seitenkette zu 1,1-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinizarin eintrat, das kristallisiert erhalten werden konnte.

Im Verlauf von Versuchen zur Einführung einer Alkylseitenkette in das Naphthazarin wurde die Kondensation von 2,3-Dihydro-naphthazarin mit aliphatischen Aldehyden untersucht. Dabei wurden Dialkyl-naphthazarine erhalten, in denen die Alkylreste sich in verschiedenen Ringen befinden. Daneben entstehen Verbindungen, die offenbar durch Kondensation von 1 Mol Aldehyd mit 2 Molen Naphthazarin gebildet werden.

Bei der Kondensation von Naphthazarin mit aliphatischen Aldehyden wurden Monoalkenyl-naphthazarine erhalten, deren Seitenkettendoppelbindung in Konjugation zu den Doppelbindungen des Ringsystems steht. Bei der katalytischen Hydrierung gehen sie in Alkyl-naphthazarine über. Durch Kondensation von Naphthazarin mit Isohexylaldehyd und Hydrierung des entstandenen Isohexenyl-naphthazarins ist so eine übersichtliche Synthese des Alkannans durchgeführt worden. Neben den Alkenyl-naphthazarinen entstehen auch direkt Alkyl-naphthazarine und außerdem Dialkyl-chinizarine, für deren Entstehungsweise eine Deutung gegeben wird.

Prof. Masing, Göttingen: „Schmelzwärme und Plastizität einiger organischer Verbindungen.“

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des verstorbenen G. Tammann ausgeführt. Die größere Beweglichkeit der plastischen Kristalle läßt erwarten, daß ihre Schmelzentropie gering sein muß. An einer Reihe von organischen Stoffen wurde in der Tat ein enger Zusammenhang zwischen Plastizität und Waldenscher Konstante nachgewiesen. Einige Ausnahmen zeigen, daß die Zusammenhänge auch komplizierter sein können.

## Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, den 3. Juli 1939.

Vorsitz: I. Hauser.

Franz Moewus: „Die Chemotaxis bei den Gameten von Grünalgen.“

Unter Chemotaxis versteht man den Vorgang, daß bewegliche Zellen einem Konzentrationsgefälle, wie es durch Diffusion eines Stoffes von einer Stelle aus in deren Umgebung entsteht, entgegenwandern, bis sie den Ort der höchsten Konzentration erreicht haben. Dieser z. B. für Pollen und andere Zellen länger bekannte Vorgang läßt sich auch an den Gameten von Grünalgen zeigen, einem Objekt, an dem kürzlich von Votr.