

thylierten Seite gesteigerten hydrophoben Eigenschaften, die das lipophile Methylierungsmittel noch stärker zur schon methylierten Seite hindrängen.

F. Klages u. G. Nober: Die thermische Zersetzung quartärer Hydrazoniumsalze.

Die 3 bisher untersuchten quartären Hydrazoniumbasen zeigen bei der thermischen Zersetzung ein vollständig verschiedenes Verhalten. 1. Triäthyl-hydrazoniumhydroxyd zerfällt normal in Diäthylhydrazin, Äthylen und Wasser. 2. N-Trimethyl-hydrazoniumhydroxyd gibt nur noch etwa 20% Dimethylhydrazin und zu 80% nicht näher untersuchte Aminbasen, und 3. das nur eine Methylgruppe mehr enthaltende N-Trimethyl-N'-methyl-hydrazoniumhydroxyd ist auffallend unbeständig und zersetzt sich quantitativ zu Trimethylamin, Formaldehyd und Ammoniak. Die eingehende Untersuchung der zweiten Reaktion ergab, daß die Zersetzung sehr kompliziert verläuft und drei Reaktionen nebeneinander stattfinden: a) die erwähnte Bildung von Dimethylhydrazin, b) ein der 3. Reaktion analoger Verlauf unter Herausspaltung von Trimethylamin und freiem Imin, das weiter zu N_2 und NH_3 reagiert, und schließlich c) ebenfalls eine Aufspaltung des Hydrazinsystems, bei der jedoch diesmal die Aminogruppe als Ammoniak und der quartäre Stickstoff als Formaldehydderivat herausgespalten wird. — Beim N-Dimethylisopropyl-N'-methylisopropyl-hydrazoniumhydroxyd war bereits das Jodmethylat so unbeständig, daß es unter den Entstehungsbedingungen (CH_3J , 100°) wieder zerfiel. Doch konnte aus den Reaktionsprodukten auf einen Reaktion 3 analogen Spaltungsverlauf geschlossen werden. — Im ganzen liegen 5 verschiedene Zerfallsmechanismen vor, die sich, der Theorie der Zersetzung quartärer Ammoniumbasen von Ingold⁹⁾ entsprechend, befriedigend dadurch erklären lassen, daß das OH -Ion, neben der normalen Bildung von Methylalkohol und Dimethylhydrazin, eines der in 4 verschiedenen Stellungen um den Ammoniumstickstoff gruppierten Wasserstoffatome als Proton herauspaltet, woraufhin sich das Rumpfmolekül in leicht ersichtlicher Weise zu den angegebenen Spaltprodukten stabilisiert. Auch die Abstufung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Wasserstoffatome stimmt mit den Erwartungen überein. Betreffs Einzelheiten muß auf die demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden Originalarbeiten hingewiesen werden.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 4. Oktober 1940.

Schüler: Über die Erzeugung von Emissionsspektren organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung.

Während man über die Emissionsspektren anorganischer Moleküle gut orientiert ist, ist die Beobachtung durch Elektronenstoß angeregter Spektren bei organischen Molekülen bisher nicht einwandfrei gelungen. Es konnten immer nur Zerfallsspektren dieser Moleküle beobachtet werden, da sie durch die hohen Temperaturen einer Bogenentladung oder durch den Stoß zu schneller Elektronen zerstört werden. Daher sind bisher nur die auf der Einwirkung von Licht beruhenden Spektren (Absorptions-, Raman- und einige Fluoreszenzspektren) genauer bekannt.

Schüler, Gollnow und Woeldike⁹⁾ benutzen zur Anregung der Emissionsspektren eine Glimmentladung mit gekühlten Hohlkathoden. Frühere Messungen hatten ergeben, daß im Entladungsraum Temperaturen herrschen, bei denen organische Moleküle noch beständig sein müssen. Um eine Zerstörung der Moleküle durch zu hohe Elektronengeschwindigkeiten zu vermeiden, wurde zur Anregung die positive Säule gewählt. Da sich bei längerem Betrieb eines Entladungsrohrs mit organischen Substanzen an den Wänden hartnäckige Niederschläge bilden, wurde die Apparatur aus Quarz hergestellt, um die Niederschläge im Gebläse wegbrennen zu können. Eine besondere Form der Hohlkathoden (Abdeckung der nach dem Entladungsraum zu gelegenen Teile durch Quarz) gewährleistete ein ruhiges Brennen der Entladung.

Bei einer direkten Verwendung des organischen Stoffes als strömendes Gas war ein hohes Potential, etwa 3000 V, zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig. Außerdem brannte sie unruhig. Daher gingen die Vff. zu einer Glimmentladung in Helium über. Das Edelgas wurde mit einer Beimengung des zu untersuchenden Stoffes durch den Entladungsraum gepumpt und nach Reinigung wieder verwandt. Hierbei betrug das Entladungspotential nur weniger als 1000 V. Dafür tritt aber beim Arbeiten mit Helium (und auch Argon) in der Glimmentladung stets das kontinuierliche Wasserstoffspektrum auf (der Wasserstoff entsteht aus dem stets vorhandenen Zerfall einiger organischer Moleküle). Außerdem werden von Helium Energien, die kleiner als 20 eV sind, nicht aufgenommen, so daß der Energiebereich für die Anregung der organischen Moleküle zu hohe Energien enthält. Von den übrigen Edelgasen erwies sich Krypton als das geeignetste, da die Geschwindigkeiten der langsamen Sekundärelektronen zwischen 0 und 10 V liegen.

⁹⁾ Ingold u. Mitarb., J. Soc. chem. London 1928, 458.
⁹⁾ Physik. Z. 41, 381 [1940].

Zur Beobachtung kamen zunächst Benzol, Chlorbenzol, Naphthalin u. Aceton. Wegen des zur Verfügung stehenden Spektrographen mußten Stoffe gewählt werden, die eine Emission oberhalb 2100 Å aufwiesen. Die Absorptionsspektren dieser Stoffe haben ein Bandensystem, das nach Violett hin in ein Kontinuum übergeht. Für die Emissionsspektren war ein Bandensystem mit nach Rot hin anschließendem Kontinuum zu erwarten. Diese Erwartung wurde bestätigt. Die Emissionsspektren umfassen aber nicht das gesamte Gebiet der Absorptionsspektren; die beiden Spektren überlappen sich nur teilweise. Eine Absorption durch die im Gasraum befindlichen Moleküle kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, da die Versuche mit Helium keine Benzolabsorption in dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum zeigten. Es ist also zu schließen, daß zwischen der Licht- und Elektronenanregung ein Unterschied besteht.

Das Verhältnis der Banden zum Kontinuum ist bei den einzelnen Stoffen verschieden. Benzol zeigt starke Banden und ein schwaches Kontinuum, bei den übrigen untersuchten Stoffen ist es umgekehrt. Bei Aceton treten auch CO-Banden auf, die auf einen Zerfall des Acetons zurückzuführen sind, der sich aber in mäßigen Grenzen hält. Beim Diäthylketon fehlt das Kontinuum, es sind aber die gleichen CO-Banden wie beim Aceton vorhanden. Bei Acetophenon treten andere Anregungszustände der CO-Banden auf. Demnach sind offenbar die an das CO gebundenen Radikale (bei Aceton und Diäthylketon beide gleich, bei Acetophenon verschieden) maßgebend für die Entstehung angeregter Terme der CO-Moleküle.

Organisch-chemisches Institut der T. H. Berlin.

Colloquium am 23. Oktober 1940.

G. Blumenfeld: Synthesen in der Phenanthrenreihe.

In einer am Technisch-chemischen Institut der T. H. durchgeführten Arbeit¹⁰⁾ konnte die trans-Form des 9-Oxo-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthrens erhalten werden. Dieses Ergebnis ist insofern von Interesse, als gerade das trans-Octahydrophenanthren im Gerüst des Östrans enthalten ist (Inhoffen) und bisher nach einer Synthese von Cook ganz überwiegend die cis-Form des Octahydrophenanthrens erhalten wurde.

Die neue Synthese geht vom Phenylbutadien aus, für welches eine bequemere Darstellungsweise aus Phenylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd ausgearbeitet wurde.

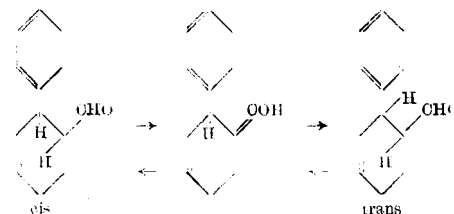
Die Diensynthese mit Acrolein führt nach Lehmann und Paasche zum 2-Phenyl- Δ_3 -tetrahydrobenzaldehyd (I), welcher anschließend katalytisch hydriert wird zum 2-Phenyl-hexahydrobenzylalkohol. Mit PCl_5 wird daraus das Halogenid dargestellt, welches grignardiert, mit CO_2 Hexahydrodiphenyl-o-essigsäure liefert. Durch Auflösen in konz. Schwefelsäure entsteht daraus das trans-Octahydrophenanthron.

Der Konfigurationsbeweis für die Octahydrophenanthrene ist von Cook auf physikalischem Wege durch Vergleich der Brechungsindizes und der Dichten nach von Auwers erbracht worden.

Im Rahmen der gleichen Arbeit ist ein Ansatz zum Konfigurationsbeweis auf chemischem Wege gemacht worden, welchem folgende Überlegung zugrunde gelegt wurde:

Da auf dem Wege von 2-Phenyl- Δ_3 -tetrahydrobenzaldehyd zum Octahydrophenanthron keine Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, also an den Isomeriezentren durchgeführt wurde und somit Waldensche Umkehrung ausgeschlossen war, ist es zulässig, von der Konfiguration des Aldehyds I auf die Konfiguration des Endproduktes zu schließen. Die Konfiguration von Aldehyd I sollte folgendermaßen bestimmt werden: Die durch Oxydation und Hydrierung aus Aldehyd I entstehende Hexahydrodiphenyl-o-carbonsäure sollte mit der entsprechenden Säure bestimmter Konfiguration (cis-Zimtsäure + Butadien, Hydrierung) verglichen werden.

Nun sind aber alle Aussagen über die Konfiguration von Aldehyd I mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da sich dieser Körper über die Enol-Form umlagern könnte.



Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte durch Ringschlußreaktionen sichergestellt werden, daß sich Acrylsäurederivate an Phenylbutadien stets unter Bildung von 2-Phenyl- Δ_3 -tetrahydrobenzoesäurederivaten anlagern.

Dieser Befund widerlegt die Auffassung von Lehmann und Paasche, nach welcher Phenylbutadien Acrylsäure zu 3-Phenyl- Δ_4 -tetrahydrobenzoesäure anlagern soll.

¹⁰⁾ Diss. T. H. Berlin 1940, wird demnächst in den Ber. d. tech. chem. Ges. veröffentlicht.