

Überführung einer Carbonsäure in den Aldehyd⁸³⁾.

Beispiel: Stearinsäure → Stearinaldehyd. 10 g Stearinsäure werden mit 5 g reinem Thionylchlorid zum Stearinsäurechlorid umgesetzt. Das rohe Säurechlorid liefert beim Eintragen in eine Lösung von 2,2 Mol Diazomethan in Äther 9,9 g des Diazoketons. Dieses wird mit Eisessig umgesetzt und gibt 89% d. Th. an reinem Essigsäureester des Stearylcarbinols.

9,3 g Acetoxyketon werden in 50 cm³ abs. Isopropylalkohol gelöst und mit 15 cm³ einer gesättigten Lösung von Aluminium-isopropylat in Isopropylalkohol¹³⁷⁾ versetzt. Man destilliert mit aufgesetzter Kolonne innerhalb 3 h 50 cm³ ab und ersetzt dabei von Zeit zu Zeit den übergegangenen Isopropylalkohol durch frischen. Sobald kein Aceton mehr übergeht, gießt man den Kolbeninhalt in 10%ige Schwefelsäure, schüttelt gründlich durch, saugt das ausgefallene Nonadekan-diol-(1,2) ab, wäscht es mit verd. Säure Al-frei und kristallisiert es schließlich aus Eisessig um.

Zur Lösung von 0,1 Mol des Glykols in trockenem Benzol gibt man einige Tropfen Eisessig und dann bei 50–60° in kleinen Anteilen insgesamt 50 g Bleitetraacetat¹³⁸⁾. Dabei tritt sofort Formaldehydentwicklung ein. Nach etwa 3 stünd. Erwärmen auf 60° zerstellt man überschüssiges Bleitetraacetat durch Eintropfen von Äthylenglykol, bis Jodstärkepapier nicht mehr geblaut wird. Man wäscht die Benzollösung zur Entfernung des Bleis gründlich mit Wasser und verdampft das Benzol. Der Rückstand erstarrt sofort. Er besteht aus dem gewünschten Aldehyd CH₃(CH₂)₁₆—CHO. In vielen Fällen kann man an Stelle von Benzol auch Eisessig verwenden.

Überführung einer Carbonsäure in die homologe Säure.

Beispiel: α -Naphthoësäure → α -Naphthyl-essigsäure⁸¹⁾. 19 g α -Naphthoylchlorid geben beim Eintragen in eine ätherische Diazomethanolösung aus 35 g Nitrosomethylharnstoff 18 g α -Naphthoyl-diazomethan. Eine Lösung von 15 g dieses Diazoketons in 100 cm³ Dioxan wird unter Rühren in eine Lösung von 2 g Silberoxyd, 5 g Natriumcarbonat und 3 g Natriumthiosulfat in 200 cm³ Wasser bei 50–60° eingetropft. Man röhrt zur Beendigung der N₂-Abspaltung noch etwa 1 h nach, wobei man zum Schluß auf 90–100° erhitzt. Dann wird die Lösung abgekühlt, mit Wasser verdünnt und ohne vorheriges Filtrieren mit verd. Salpetersäure angesäuert. Die ausgefallene Säure wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 10–12 g.

Überführung einer Carbonsäure in den Ester der homologen Säure⁸¹⁾.

Beispiel: α -Naphthoësäure → α -Naphthyl-essigsäure-äthylester. 10 g Diazoketon (0,05 Mol) werden in 150 cm³ gew. Alkohol gelöst. Bei 55–60° gibt man einige Tropfen einer frisch bereiteten Aufschämmung von Silberoxyd in Alkohol hinzu,

¹³⁷⁾ „Reduktion nach Meerwein-Ponndorf“ vgl. den diesbez. Aufsatz dieser Reihe von Th. Börsig, diese Ztschr. 53, 266 [1940].

¹³⁸⁾ „Criegee-Spaltung“; vgl. ebenda S. 321.

die man kurz zuvor durch Fällen von 10 cm³ 10%iger Silbernitratlösung mit Natronlauge, Absaugen, Waschen mit Wasser und Verröhren mit etwa 30 cm³ Alkohol hergestellt hat. Man bemerkt sofort N₂-Entwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Wenn die Stickstoffentwicklung nachlässt, fügt man noch etwas von der Silberoxydaufschämmung hinzu und wiederholt dies, wenn erforderlich, nach einiger Zeit nochmals. Man erhitzt dann das Reaktionsgemisch kurze Zeit zum Sieden, setzt etwas Tierkohle hinzu und filtriert. Nach Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand destilliert. Man erhält 8–9 g des gewünschten Esters vom Kp. 175° bis 178° (11 mm). Er läßt sich durch 1 stünd. Kochen mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge zur α -Naphthyl-essigsäure verseifen.

Die Überführung einer Carbonsäure in das Amid der homologen Säure⁸¹⁾.

erfolgt in der Weise, daß man zu der Lösung des Diazoketons in Dioxan oder Alkohol das betr. Amin (möglichst im Überschuß) hinzusetzt und bei 55–60° etwas frisch gefälltes Silberoxyd zufügt. Man erwärmt bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung, wobei man gegebenenfalls noch etwas Silberoxyd nachgiebt, kocht dann kurz auf, gibt Tierkohle hinzu und filtriert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abkühlen, Abdampfen des Lösungsmittels oder Ausfällen mit Wasser das gewünschte Homo-Amid.

Anilide der homologen Säure⁸⁰⁾ entstehen am einfachsten durch portionsweises Eintragen des Diazoketons in siedendes Anilin. Man wartet jeweils die Beendigung der N₂-Entwicklung ab. Zum Schluß wird noch kurze Zeit gekocht, dann abgekühlt und in verd. Salzsäure gegossen. Reiner erhält man die Anilide indes nach der zuerst beschriebenen Methode.

Eingeg. 28. Mai 1940. (A. 75.)

Berichtigung.

Kernchemie

In dem Aufsatz von Fleischmann im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift ist auf S. 498 rechte Spalte 3. Absatz v. o., gesagt, daß zur Leukämie-Behandlung $^{11}\text{Na}^{24}$ verwendet wird. Es muß aber heißen: $^{15}\text{P}^{32}$. Auf diesen Irrtum ist besonders aufmerksam zu machen, weil er schon verschiedentlich in Referaten aufgetreten ist.

Zuschrift.

Molekulardestillation

Auf Seite 561 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift wurde in dem oben erwähnten Aufsatz von F. Wittka im Abschnitt Laboratoriumsapparaturen gesagt, das Glaswerk Schott, Jena, habe bereits technische Apparaturen aus anderen Werkstoffen als Glas bis zu einem Durchsatz von 1 t Material in 24 h ausgearbeitet.

Diese Nachricht trifft nicht zu. Das Glaswerk Schott teilt mit, es könne die Molekular-Destillationsapparate nur aus Glas in der Laboratoriumsausführung, wie in den Druckschriften des Werkes verzeichnet, herstellen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik

Sitzung am 30. Oktober 1940.

Th. Rummel, Berlin: Einige Erscheinungen bei der Einwirkung von stromschwachen Entladungen auf Flüssigkeiten.

Vortr. beginnt mit der Vorführung einiger Grundversuche über den Einfluß elektrischer Spannungen auf Flüssigkeiten: Wenn bei Anlegung der Spannung keine Entladung durch den Flüssigkeitsraum hindurch geht, wird die Flüssigkeit in einem Rohr zwischen den Elektroden nach oben gezogen (Druckerniedrigung), wenn dagegen eine Entladung durch die Flüssigkeit geht, wird diese nach unten gedrückt (Druckerhöhung). Im letzteren Fall können auch Ablösungen der Flüssigkeit von der Gefäßwand auftreten, d. h. die Benetzung kann teilweise aufgehoben werden; dies wird an einer dünnen Ölschicht gezeigt, die sich beim Einschalten der Entladung in viele kleine Tropfen zusammenzieht. Ist die Flüssigkeitsschicht zu dick für direkte Auflösung in Tropfen, so entsteht eine Wirbelbildung in bestimmten Bezirken; bei Steigerung der Spannung teilt sich die Flüssigkeit in immer mehr solche Bezirke auf, die jeder für sich schnell rotieren. Diese Erscheinung tritt schon bei außerordentlich kleinen Strömen von der Größenordnung 10⁻⁷ A auf und kann geradezu zum Nachweis solcher kleinen Ströme verwendet werden. Diese Wirbelungen erhöhen die Konvektionsleitfähigkeit außerordentlich bis um mehrere Zehnerpotenzen, wie Messungen bei verschiedenen Spannungen ergeben haben. Durch diese beim Stromdurchgang auftretenden mechanischen Kräfte kann man innerhalb kurzer Zeit eine völlige Entgasung von Ölen erreichen, deren Wirkung erheblich weitergehend ist, als die durch Kochen im Vakuum oder durch Ultraschall erreichbare Entgasungswirkung;

auch diese Entgasungswirkung wurde eindrucksvoll vorgeführt an einem Öl, das unter Vakuum keinerlei Gasabgabe mehr zeigte. Bei weiterer Erhöhung der Spannung beginnt eine ganz andere Art der gasabscheidenden Wirkung, die auf chemischen Vorgängen beruht und mit einer weitgehenden Veränderung der Flüssigkeit verbunden ist. Es scheidet sich dabei an der Flüssigkeitsoberfläche gegenüberstehenden Elektrode eine feste Masse ab, die bei dauernder Bespülung dieser Elektrode sofort wieder im Öl kolloidal in Lösung geht unter gleichzeitiger Erhöhung der Zähigkeit. Nach dieser Art vorbehandelte Öle besitzen die gewünschte flache Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur. Weitere Versuche über die Isolierfähigkeit verschiedener Öle haben gezeigt, daß Öle mit starken Abscheidungen in diesem Sinne schlecht, solche mit wenig Abscheidungen in diesem Sinne gut sind (künstliches Altern). Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante ist auf die Anwesenheit polärer Moleküle zurückzuführen. Die Moleküle werden durch Ausscheiden von Wasserstoff und Aneinanderwachsen kohlenstoffreicher; es handelt sich dabei nicht um eine Polymerisation der aliphatischen Verbindungen, sondern um eine Addition unter Wasserstoffaustausch.

Sitzung am 4. Dezember 1940.

B. v. Borries, Berlin: Über die Untersuchung elektronenbestrahlter Metallocberflächen mit dem Übermikroskop.

Die bisher gebauten und benutzten Elektronenübermikroskope¹⁾ sind Durchstrahlungsmikroskope, d. h. es werden dünne Schichten (Folien) der zu untersuchenden Substanz vom Elektronenstrahl durchsetzt, und die mehr oder weniger starke Streuung der Elektronen in den einzelnen Teilen des Objekts bewirkt die Bildentstehung (Kontraste). Will man nach diesem Verfahren Oberflächenstrukturen untersuchen, so stehen zurzeit zwei Verfahren zur Verfügung:

a) Die Bruchkantenabbildung, die aber nur Schwarz-Weiß-Bilder

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 51, 472, 819 [1938], sowie 53, 193 [1940].