

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 Stearoyl-carbinols.

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 gebläut 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 Diazomethanlösung 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 nachgibt, 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.

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 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 30. Oktober 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].

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;

liefert, b) das Verfahren der abgezogenen Oxydschicht von *Mahl*, das in seiner Anwendung auf leicht ablösbare Oxydschichten (Aluminuoxyd) beschränkt ist. Ein grundsätzlich anderer Weg wurde bereits 1933 von *Ruska*²) beschritten, der die von einem Objekt rückgestreuten Elektronen zur elektronenmikroskopischen Abbildung verwendet hat. Vortr. hat nun, aufbauend auf der Erkenntnis von *Ruska*, daß mit rückgestreuten Elektronen sich grundsätzlich Oberflächenabbildungen herstellen lassen, unter Verwendung der bereits erprobten Teile eines Durchstrahlungsübermikroskops ein „Rückstrahlungs-Übermikroskop“ gebaut, u. zw. für Rückstrahlung unter einem sehr kleinen Winkel zur Strahlrichtung (streifender Einfall und Ausfall, Winkel von 8°). Es werden zunächst die Fehlerquellen bei der Abbildung von Metalloberflächen durch rückgestreute Elektronen infolge von Geschwindigkeitsverlusten und Richtungsänderungen besprochen. An Hand einiger in dieser Weise gewonnener Bilder wird gezeigt, daß das Auflösungsvermögen 25 μ erreicht hat und damit bereits weit über die Auflösung des Lichtmikroskops hinausgeht. Die Bilder wirken außerordentlich plastisch, weil wegen der Schattenwirkung bei streifendem Einfall diese Methode gegen kleine Erhöhungen und Vertiefungen in der Oberfläche des untersuchten Objekts sehr empfindlich ist. Die Brauchbarkeit der Methode wird dann an den Ergebnissen der Untersuchung verschiedener technisch interessanter Oberflächen nachgewiesen: z. B. geätzter Kohlenstoffstahl, Gußeisen, Fremdkörper auf polierten Flächen, verschiedene Grade des Polierens, wobei sich zeigt, daß lichtoptisch bereits völlig gleich ausschende Polituren in diesem Übermikroskop noch merklich verschiedene Bilder liefern.

Sitzung am 29. Januar 1941

im Physikalischen Institut der Universität Berlin.

R. Kollath, Berlin-Reinickendorf: *Neue experimentelle Arbeiten über die Sekundärelektronenemission aus dem Forschungs-Institut der A. E. G. (Mit einigen Vorführungen.)*

Vortr. hat sich vor einiger Zeit die allgemeine Aufgabe gestellt, Schichten mit hoher Sekundäremission (SE) ohne Verwendung von Alkalimetallen zu suchen, weil Alkali-SE-Schichten in Elektronenröhren mit Glühkathoden wegen ihrer Wärme- und Sauerstoffempfindlichkeit nicht verwendbar sind. Den Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen bildete das Beryllium, dessen SE-Eigenschaften vom Vortr. früher ausführlich untersucht worden waren³). Es hatte sich dabei gezeigt, daß die Struktur der Schichten einen merklichen Einfluß auf ihr SE-Vermögen besitzt (Vorführung). Danach lag es nahe, Legierungen zu untersuchen und unter diesen speziell Berylliumlegierungen, die bei Erwärmung erhebliche strukturelle Veränderungen erleiden (Ausscheidungshärtung). Die verwendeten Legierungen enthielten 0,5—2,5% Be und wurden durch Glühen und Abschrecken in den weichen Zustand (Mischkristall) gebracht⁴). Die SE-Ausbeute, d. h. diejenige Zahl von Sekundärelektronen, die im Mittel von einem auftreffenden Primärelektron ausgelöst werden, hat zunächst den Wert des reinen Nickels (maximal etwa 1,5), steigt dann aber bei längerem Glühen immer weiter an und übersteigt sogar die Ausbeutewerte des reinen Berylliums (maximal etwa 4—5). Durch Hinzunehmen einer geeigneten Sauerstoffbehandlung können schließlich noch erheblich höhere Ausbeuten von der Größenordnung 10 Sekundärelektronen pro Primärelektron erreicht werden. Die zu diesen Untersuchungen verwendete Meßanordnung wird erläutert und der eben skizzierte Vorgang an Hand verschiedener Kurven belegt. Die Form der Ausbeutekurve unterscheidet sich nicht wesentlich von der bei Alkaliphotoschichten⁵). Nach der Auffindung einer Schicht von genügend großer SE-Ausbeute müssen nun ihre Eigenschaften im Betrieb genauer untersucht werden. In dieser Richtung sind verschiedene Untersuchungen noch im Gang; schon jetzt läßt sich aber sagen, daß Luftzutritt und die Anwesenheit von Oxydkathoden im gleichen Rohr nicht ohne weiteres die guten SE-Eigenschaften der Schicht zerstören. Die Schichten sind nicht photoempfindlich, ihre Austrittsarbeit ist von der Größenordnung 3—4 V. In einem Vorführungsvorstand wird anschließend die Abhängigkeit der Ausbeute dieser Schichten vom Ort auf der Platte gezeigt, wobei die Platte mit einem hindurchschwingenden Primärstrahl abgetastet und die Änderung der Ausbeute an den verschiedenen Stellen, die der Strahl trifft, mit dem Oszillographen sichtbar gemacht wird. Die Untersuchung verschiedener anderer Legierungen, also ohne Be, darunter auch Legierungen mit Ausscheidungshärtung (z. B. Ag-Cu) ergab bisher keine ähnlichen Erscheinungen⁶).

Der zweite Teil des Vortrages beginnt mit einer kurzen Übersicht darüber, was von der Sekundäremission zurzeit bekannt ist. Dabei zeigt sich, daß die Energieverteilung der Sekundärelektronen in ihrer Abhängigkeit vom Material bisher nur ungenügend untersucht wurde. Vortr. hat zwecks Ausfüllung dieser Lücke selbst eine größere Untersuchung über die Energieverteilung nach einer neuen Methode

²) Z. Physik **33**, 492 [1933].

³) Vgl. diese Ztschr. **51**, 285 [1938].

⁴) Die grundlegenden Untersuchungen über die Be-Legierungen wurden von Herrn Dr. *Gille* durchgeführt. Später setzte Fr. Dr. *Matthes* die Arbeit fort.

⁵) Vgl. z. B. *G. Weiß*, Z. techn. Physik **17**, 623 [1936].

⁶) Inzwischen ist aus einer italienischen Patentschrift (Nr. 372631) bekanntgeworden, daß auch Mg-Ag-Legierungen hohe SE-Ausbeuten besitzen.

durchgeführt⁷). Nach Beschreibung der Methode wird zunächst eine Zusammenstellung von Sekundärelektronen-Energieverteilungskurven gezeigt, die an verschiedenen Metallen nach Ausheizung der Apparatur im Ofen, aber ohne irgendeine sonstige Behandlung, erhalten wurden: Alle Metalle zeigen dabei fast identische Energieverteilungskurven. Erst nach längerem, kräftigem Glühen treten die besonderen Verschiedenheiten der Metalle in ihren SE-Energieverteilungskurven hervor; diese äußern sich besonders im Auftreten mehrerer Maxima in den Energieverteilungskurven, deren Lage von Metall zu Metall verschieden ist. Qualitativ verlangt auch die Theorie der SE⁸) das Auftreten mehrerer Maxima, die mit den „Energiebändern“ in Metall im Zusammenhang stehen. Ein Zusammenhang der Form der Energieverteilungskurve mit der Größe der Ausbeute konnte nicht gefunden werden, ebenso nicht mit der Größe der Austrittsarbeit. Die Energieverteilung der Sekundärelektronen aus einer Caesium-Antimon-Photoschicht (nach eigenen Messungen des Vortr.) ist weitgehend identisch mit derjenigen der Caesium-Photoschicht auf Silber vom Typus Ag-Ag₂O-Cs₂O-Cs (nach früheren Messungen von *Pjatnitzki*⁹); beide unterscheiden sich von den sonstigen Energieverteilungskurven durch die geringe Breite der Kurve bei gleicher Lage des Energieverteilungsmaximums (etwa 1,5 V). Zum Schluß wird ein Ausblick auf Untersuchungen gegeben, deren Durchführung zur restlosen Aufklärung des Mechanismus dieser Emissionsart notwendig sein wird.

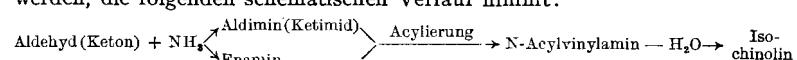
Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 28. Januar 1941.

W. Krabbe, T. H. Berlin: *Über Vinylamine und ihren Zusammenhang mit Derivaten des Isochinolins.*

Vortr. gab einen Überblick über den derzeitigen Stand des von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Gebietes der Vinylamine im Zusammenhang mit dem aus ihnen darstellbaren Isochinolinderivaten sowie mit der Frage der Ketimid-Enamin-Tautomerie. Die Konstitution des früher schon beschriebenen β, β -Diphenyl-vinylamins konnte neuerdings durch die Messung des *Raman*-Spektrums weiterhin als die eines Enamins eindeutig sichergestellt werden. Eine von *Claisen* aus Hydratropaldehyd und Ammoniak bereits dargestellte Verbindung, deren Konstitution auch durch refraktometrische Messungen von *v. Auwers* zunächst nicht sichergestellt werden konnte, wurde nunmehr durch die Messung des *Raman*-Spektrums, durch die Ergebnisse der Ozonisierung sowie durch neuerdings durchgeführte refraktometrische Messungen an reinen Präparaten einwandfrei als ein wirkliches Aldimin erkannt. In Analogie zur Darstellung dieses Aldimins wurde versucht, auch den Diphenylacet-aldehyd mit Ammoniak in der gleichen Weise einzusetzen. Der dabei zunächst entstehende Körper schmilzt bei 110°. Der Lösungsvorgang genügt, um ihn in eine Substanz mit einem um etwa 30° höher gelegenen Schmelzpunkt umzuwandeln. Dieses Umwandlungsprodukt konnte eindeutig als das obengenannte Diphenylvinylamin erkannt werden. Eine physikalisch begründete Isomerie ist unwahrscheinlich, da die Halochromie der beiden Verbindungen in konz. Schwefelsäure verschieden ist und die Halochromie der niedriger schmelzenden Verbindung im Laufe einiger Zeit in die der höher schmelzenden übergeht. Es wird vermutet, daß es sich hier um ein Beispiel von Desmotropie innerhalb der Ketimid-Enamin-Tautomerie handelt, indem das zunächst möglicherweise gebildete Diphenylacetaldimin sich zum Diphenylvinylamin tautomerisiert. Ein exakter Nachweis hierfür soll auf ramanspektrographischer Grundlage an der primär gebildeten festen Substanz versucht werden. Die Bedeutung dieser Untersuchung für die Frage, ob es sich bei der Ketimid-Enamin-Tautomerie um eine echte Tautomerie oder vielleicht nur um eine Mesomerie handelt, wird erörtert.

Diphenylvinylamin sowie Hydratropaldehyd ergaben bei der Acylierung N-Acetylvinylamine, wie durch Messung der *Raman*-Spektren sowie durch die Ozonisierung und andere chemische Befunde bewiesen werden konnte. Es findet also bei der Acylierung des Hydratropaldehyds ein Übergang von der Aldimin- zur Enamin-Struktur statt. Die Bedeutung der N-Acetylvinylamine für die Synthese von Isochinolinderivaten ist in früheren Arbeiten des Vortr. bereits dargelegt worden. Es konnte durch die neu gewonnenen Erkenntnisse über Aldimine bzw. Ketimide und Enamine eine grund-sätzliche neue Synthese für Derivate des Isochinolins aufgebaut werden, die folgenden schematischen Verlauf nimmt:



In einer Reihe von verschiedenartigen Beispielen ist die neue Synthese bereits erprobt worden. Die Tatsache, daß geeignete Aldehyde mit Ammoniak bereits unter einfachsten Bedingungen in Aldimine bzw. Enamine übergehen, läßt es dem Vortr. nicht ausgeschlossen erscheinen, daß bei der Biogenese von Isochinolin-

⁷) Zur Methode vgl. diese Ztschr. **53**, 512 [1940].

⁸) Vgl. z. B. *H. Fröhlich*: Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936, S. 94.

⁹) J. techn. Physics [russ.] **8**, 1014 [1938].