

Demme, daß vergleichende Versuche mit Stahladel und Stahlplatte ergeben hätten, daß grundsätzlich beide Verfahren anwendbar seien, daß indessen bei Verwendung eines Stahlbleches die Streuungen wesentlich geringer seien. — Dr. Herfeld betont, daß außerdem bei Verwendung der Stahladel durch Verbiegen der Nadel eine gewisse Scherwirkung als grundsätzliche unerwünschte Belastung hinzukommt. — Weitere Diskussionen, an denen sich Prof. Küntzel, Dr. Höfer und Dr. Herfeld beteiligten, befassen sich mit der zweckmäßigsten Prüfung der Kältebeständigkeit,

Organisch-Chemisches Institut der T. H. Berlin

Colloquium am 4. Februar 1941.

A. Seher, Berlin: *Über Ketimid-Enamin-Tautomerie.*

Die Verbindungen, die grundsätzlich zur Ketimid-Enamin-Tautomerie befähigt sind, reagieren scheinbar je nachdem in der Ketimid- bzw. Enaminform. Ebenso wenig wie über derartige Reaktionsverläufe zurzeit Sicheres ausgesagt werden kann, läßt sich auch oftmals über die Struktur der Ausgangskörper Bestimmtes sagen. Im β,β -Diphenyl-vinylamin hat kürzlich W. Krabbe mit Sicherheit ein einfaches Enamin als solches erkannt. Physikalische Methoden, wie die Bestimmung der Molekularrefraktion und die Messung des Raman-Spektrums, haben hierbei neben chemischen, wie die Ozonisierung, die Hydrierung u. ä., einen wesentlichen Beitrag geleistet. Derartige Untersuchungen, insbesondere die Messung von Raman-Spektren, wurden nunmehr an einer Reihe von weiteren Verbindungen durchgeführt, deren Konstitution dadurch weitgehend sichergestellt werden konnte. Es wurde gefunden, daß Ketimid- und Enaminstruktur charakteristische Unterschiede in den Raman-Spektren liefern und daß die so erhaltenen Ergebnisse in vollster Übereinstimmung stehen mit den nach den anderen oben angegebenen Methoden erhaltenen. So wurden für die Ketimide erniedrigte Phenyllinien bei 1565 cm^{-1} und CN-Doppelbindungsschwingungen zwischen 1588 und 1600 cm^{-1} gefunden, während die Enamine Phenylschwingungen bei 1590 cm^{-1} und eine CC-Doppelbindungslinie bei 1631 cm^{-1} zeigen. Durch Vergleich der Spektren konnte gezeigt werden, daß Ketimide, wie das Hydratropa-aldimin, durch Acylierung am Stickstoff in die Enaminform übergehen. K. W. Kohlrausch und Mitarb. haben aus dem Raman-Spektrum geschlossen, daß im flüssigen β -Amino-crotonsäureester ein Gemisch von Enamin- und Ketimid-Form vorliege. Diese Vermutung konnte weiterhin durch die vorliegenden Messungen dadurch gestützt werden, daß der aus diesem Ester durch Acetylierung gewonnene N-Acetyl-amino-crotonsäureester ein linienärmeres Raman-Spektrum gibt, welches in seinen Einzelheiten dem Spektrum des reinen Enamin-Typs entspricht. Aus den vorgenommenen Messungen an einer großen Zahl von Ketimiden und Enaminen läßt sich erkennen, daß die Raman-Spektroskopie eine recht gute Möglichkeit bietet, um auch in schwierigeren Fällen bestimmte Aussagen über das Vorliegen von Ketimid- oder Enamin-Form zu machen.

RUNDSCHAU

Die für die hohe Stratosphäre (100 km) ermittelten Temperaturen

werden von Wegener diskutiert. Vegard u. Tönsberg schlossen aus 4-jährigen spektroskopischen Beobachtungen der Luft im Polarlicht auf durchschnittlich $-38,7^\circ$. Der Wert stimmt überein mit dem aus schwedischen Ballonsonde-Beobachtungen extrapolierten, widerspricht aber Berechnungen, die aus der Gesamtstrahlung der Sonne und der Umwandlung von Strahlung in Wärme durch Absorption kurzer Wellen in höheren Schichten eine Temperatursteigerung um 1000° (nach Regener um 100°) ergeben. Die Voraussetzungen der Berechnungen bedürfen daher der Nachprüfung; vielleicht wird der Energiewert der zu uns gelangenden Sonnenstrahlung viel zu hoch angenommen, denn, da kurzwellige Strahlung stark ablenkbar ist, könnte sie bereits von Planetoiden und Meteoriten in größerer Sonnennähe absorbiert werden und der auf die Atmosphäre treffende Teil sich — ebenfalls durch Ablenkung — auf die ganze Erdoberfläche verteilen. — (Forsch. u. Fortschr. 17, 101 [1941].) (97)

Ein kristallisiertes Natriumsalz der Pantothenensäure¹⁾,

das vielleicht als Standardsubstanz für biologische Versuche besondere Bedeutung gewinnen wird, stellten M. Gätzi-Fichter, H. Reich und T. Reichstein dar. Das Salz kristallisiert in farblosen Nadelchen, die bei $121\text{--}122^\circ$ unzersetzt schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +29,0 \pm 1,5^\circ$ (Wasser) haben. Am besten wird das Natriumsalz durch Erwärmen von d(—)- α -Oxy- β,β -dimethylbutyrolacton mit trockenem β -Alanin-natrium in 90% Theorie erhalten. — (Helv. chim. Acta 24, 185 [1941].) (95)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, ihren Derivaten und anderen Polyosen,

die „Reversibel-Methylenblaumethode“ nach O. H. Weber, beruht auf den Basenaustauscher-Eigenschaften der Cellulose: Das basische Methylenblau wird von den Carboxylgruppen gebunden (Filtern eines Überschusses von wäßriger Farbstofflösung über den festen Austauschstoff), reversibel durch Säuren wieder abgespalten und colorimetrisch gemessen. Für die Bestimmung genügen 50–250 mg Substanz. Fehlergrenze $\pm 2\%$. — (J. prakt. Chem. N. F. 158, 33 [1941].) (98)

Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Eisenverteilung in Erzdünnschliffen

benutzen Kirchberg u. Möller, da das lichtmikroskopische Bild, z. B. bei Oolithen, häufig Anlaß zu Täuschungen gibt. Sauerstoff, Al, Ca, und Mg, die meistens die einzigen nennenswerten Begleiter des Fe in Eisenerzen sind, stören die röntgenographische Aufnahme nicht, da sie wenig Strahlung absorbieren. Es wird ein bemerkenswert hohes Auflösungsvermögen für die Wiedergabe feiner Einzelheiten des Gefügebau erreicht. Grundsätzlich scheint auch eine quantitative Auswertung des Bildes durchaus möglich. — (Naturwiss. 29, 166 [1941].) (92)

¹⁾ Über Pantothenensäure vgl. den zusammenfassenden Bericht von Mittermair, diese Ztschr. 54, 51 [1941].

lichen Beitrag geleistet. Derartige Untersuchungen, insbesondere die Messung von Raman-Spektren, wurden nunmehr an einer Reihe von weiteren Verbindungen durchgeführt, deren Konstitution dadurch weitgehend sichergestellt werden konnte. Es wurde gefunden, daß Ketimid- und Enaminstruktur charakteristische Unterschiede in den Raman-Spektren liefern und daß die so erhaltenen Ergebnisse in vollster Übereinstimmung stehen mit den nach den anderen oben angegebenen Methoden erhaltenen. So wurden für die Ketimide erniedrigte Phenyllinien bei 1565 cm^{-1} und CN-Doppelbindungsschwingungen zwischen 1588 und 1600 cm^{-1} gefunden, während die Enamine Phenylschwingungen bei 1590 cm^{-1} und eine CC-Doppelbindungslinie bei 1631 cm^{-1} zeigen. Durch Vergleich der Spektren konnte gezeigt werden, daß Ketimide, wie das Hydratropa-aldimin, durch Acylierung am Stickstoff in die Enaminform übergehen. K. W. Kohlrausch und Mitarb. haben aus dem Raman-Spektrum geschlossen, daß im flüssigen β -Amino-crotonsäureester ein Gemisch von Enamin- und Ketimid-Form vorliege. Diese Vermutung konnte weiterhin durch die vorliegenden Messungen dadurch gestützt werden, daß der aus diesem Ester durch Acetylierung gewonnene N-Acetyl-amino-crotonsäureester ein linienärmeres Raman-Spektrum gibt, welches in seinen Einzelheiten dem Spektrum des reinen Enamin-Typs entspricht. Aus den vorgenommenen Messungen an einer großen Zahl von Ketimiden und Enaminen läßt sich erkennen, daß die Raman-Spektroskopie eine recht gute Möglichkeit bietet, um auch in schwierigeren Fällen bestimmte Aussagen über das Vorliegen von Ketimid- oder Enamin-Form zu machen.

Die Schwelung von Lignin

im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Nickelkatalysatoren liefert nach K. Freudenberg und K. Adam 35% Phenole (Phenol, p-Äthylphenol, Guajacol, o-Kresol, p-Äthylguajacol, o-Äthylguajacol, Isoeugenol, Brenzcatechin, p-Propylbrenzcatechin und Homobrenzcatechin) und 6–7% Neutralteile (Toluol, o-Äthylanisol, Homoveratrol, Methylcyclohexanol und Cyclohexandiol). — (Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 387 [1941].) (90)

Beträchtlichen Vitamin-C-Gehalt in Kornelkirschen und Paradiesäpfeln

fanden Feist und Kuntz, u. zw. in gepflückten, entsteinten Kornelkirschen $71,8\text{--}79,0\text{ mg}/\%$, in vollreifen herabgefallenen und entsteinten Früchten $45\text{--}46,5\text{ mg}/\%$, in Paradiesäpfeln $14,3\text{--}16,5\text{ mg}/\%$, während frische Äpfel, je nach Sorte $1,2\text{--}31,5\text{ mg}/\%$ (nach Rudolph und Paech) aufwiesen. — (Dtsch. Apotheker-Ztg. 56, 172 [1941].) (96)

Ein neues Verfahren zum Trocknen von Zuckerrüben mit elektrischen oder Ultrakurzwellenfeldern

(Frequenz etwa $3 \cdot 10^6$ Schwingungen/s) ermöglicht ein einwandfreies Trocknen zur Konservierung, ohne die Rüben vorher zu schnitzeln, da die Verdampfungswärme direkt im Innern der Rübe entsteht. Der Verlust von Zuckersaft beim Schnitzeln wird vermieden, die Zeit ist erheblich kürzer. — (Bayha u. Siemens-Schuckertwerke A.-G., D. R. P. 703085, Kl. 53c, Gr. 601, vom 15. 7. 1938, ausg. 28. 2. 1941.) (87)

Als temperaturanzeigende Farbstoffe²⁾

z. B. für Anstrichfarben, empfiehlt Wolff Verbindungen des Co und Ni, die sowohl Kristallwasser als auch Hexamethylentetramin enthalten. Diese Stoffe spalten bei bestimmten Temperaturen (zwischen 35 und 100°) Kristallwasser ab unter scharfer, kontrastreicher Farbänderung. Diese bleibt an trockener Luft bestehen, läßt sich aber — im Gegensatz zu den bisher verwendeten Farbstoffen — durch Befeuchten mit Wasser rückgängig machen, so daß der Farbanstrich weiter brauchbar ist. Die Umschlagstemperaturen der Stoffe lassen sich durch Mischkristallbildung mit anderen verschieben; z. B. liegt der Umschlagspunkt für $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 40° , für $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 50° , der des Mischkristalls bei 45° . — (Wolff u. I. G., D. R. P. 702959, Kl. 22g, Gr. 1002, vom 5. 2. 1938, ausg. 24. 2. 1941.) (88)

Aluminium als Werkstoff für Konservendosen

Zu dieser Notiz³⁾ wird zur Vermeidung von Mißverständnissen ergänzend mitgeteilt: Durch eine Oxydschicht geschütztes Aluminium hat sich bei allen fetthaltigen Lebensmitteln (wie Fleischwaren, Fischen mit Ölaufguß, eingedickter Milch) vollauf bewährt, darüber hinaus auch bei manchen Gemüsen; dagegen hält es gegenüber allen sauren Waren (wie Fischmarinaden, Essiggemüse, Sauerkraut, Obst) oft nicht stand. Hier treten des öfteren chemische Bombagen auf. Auch bei Karotten und Spargel ist Vorsicht geboten. Eine Korrosion ist im übrigen vor allem dann zu fürchten, wenn kupfer-

²⁾ Vgl. Penzig, „Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen“, Chem. Fabrik 12, 358 [1939]; D. R. P. 665 462 (Chem. Fabrik 12, 277 [1939]).

³⁾ Angew. Chem. 54, 156 [1941].