

veranlaßt. Auch hier liegt der Gegensatz nicht im Hormon, sondern in der Reaktionsweise der Pigmentzellen. Das Sekret der Augenstieldrüsen von Krabben wirkt nur bei diesen verdunkelnd, bei Garneelen aber aufhellend.

Im einzelnen bestehen hier noch viele Widersprüche. Sie werden sich vielleicht einst dadurch klären, daß in der Hypophyse mehrere Farbwechselhormone mit verschiedener Wirkung erzeugt werden. Versuche an Haien (Hogben 1936) sprechen in diesem Sinne. Obwohl auch für manche Frösche (*Xenopus*) ähnliche Beobachtungen vorliegen (vgl. v. Buddenbrock, S. 950), fehlen doch für eine Verallgemeinerung und Auswertung dieser Befunde noch die Grundlagen.

Klar ist, daß bei der Elritze neben der nervösen auch eine hormonale Regulierung der Helligkeitsanpassung besteht und daß erstere rasch, letztere verhältnismäßig langsam arbeitet. Man wird daher die Bedeutung der doppelten Steuerung darin sehen dürfen, daß die nervöse Regelung für die fast augenblickliche Anpassung bei rasch wechselndem Untergrund zuständig ist, während die hormonalen Einflüsse für die Aufrechterhaltung des passenden Helligkeitstones bei längerem Aufenthalt in heller oder dunkler Umgebung Sorge trägt. Diese Auffassung wird durch Beobachtungen an hypophysenlosen Elritzen anschaulich unterstützt. Es wurde schon erwähnt, daß rückenmarksoperierte Elritzen nach Exstirpation ihrer Hypophyse überhaupt nicht mehr hell werden können. Besonders lehrreich ist aber der Vergleich von Elritzen ohne Hypophyse mit unverletztem Rückenmark und solchen mit zerstörtem Rückenmark, aber unverletzter Hypophyse. Bei ersteren ist die hormonale, bei letzteren die nervöse Regelung durch den Eingriff betroffen. Die ersten passen sich an die Helligkeit des Untergrundes rasch an, sie sind aber nicht imstande, die Anpassung über längere Zeit aufrechtzuerhalten. Schon nach wenigen Stunden

läßt sie nach. Im anderen Falle, nach Zerstörung des Rückenmarks, wird sie erst nach einigen Stunden deutlich, bleibt aber dann tagelang ungeschrämt bestehen. Durch die doppelte Steuerung wird eine rasche und doch dauerhafte Anpassung verbürgt.

#### Schriftennachweis.

- A. A. Abramowitz, Physiology of the melanophore system in the catfish, *Ameiurus* Biologic. Bull. **71**, 259 [1936]. — The role of the hypophyseal melanophore hormone in the chromatophores, ebenda **73**, 134 [1937]. — v. Buddenbrock, Physiologie der Chromatophoren, in: Grundriss der vergleichenden Physiologie, 2. Aufl. 2. Bd. S. 934—990, Berlin 1939. — E. F. B. Fries, Color changes in Fundulus, with special consideration of the xanthophores, J. exp. Zoology **80**, 389 [1931]. — K. v. Frisch, Beiträge zur Physiologie der Pigmentzellen in der Fischhaut, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **138**, 319 [1911]. — Über farbige Anpassung bei Fischen, Zool. Jahrb. (Physiol.) **32**, 171 [1912]. — H. Giersberg, Der Farbwechsel der Fische, Z. vergl. Physiol. **13**, 258 [1930]. — Der Einfluß der Hypophyse auf die farbigen Chromatophoren der Elritze, ebenda **18**, 369 [1932]. — Physiologie des Farbwechsels bei Tieren, Verh. Dtsch. Zool. Ges. **1934**, 96. — E. G. Healey, Über den Farbwechsel der Elritze (*Phoxinus laevis*), Z. vergl. Physiol. **27**, 545 [1940]. — L. T. Hogben: The pigmentary effector system, London 1924. — The pigmentary effector system VII: The chromatic function in elasmobranch fishes, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 120 [1936]. — F. Karasek, Die Innervation der Melanophoren beim Frosch, Biol. generalis **9**, 403 [1933]. — L. H. Kleinholz, Studies in Reptilian colour changes II: the pituitary and renal glands in the regulation of the melanophores of *Anolis carolinensis*, J. exp. Biology **15**, 474 [1935]. — Dasselbe III: Control of the light phase and behaviour of isolated skin, ebenda **15**, 492 [1938]. — G. Koiller, Über Chromatophoresystem, Farbensinn und Farbwechsel bei *Crangon vulgaris*, Z. vergl. Physiol. **5**, 191 [1927]. — Versuche über die inkretorischen Vorgänge beim Garneelenfarbwechsel, ebenda **8**, 601 [1928]. — Weitere Untersuchungen über Farbwechsel und Farbwechselhormone bei *Crangon vulgaris*, ebenda **12**, 632 [1930]. — B. Kropp, The control of the melanophores in the frog, J. exp. Zoology **49**, 289 [1927]. — Eva Meyer, Versuche über den Farbwechsel von *Gobius* und *Pleuronectes*, Zool. Jahrb. (Physiol.) **49**, 231 [1931]. — C. M. Oshorn, The role of the melanophore-dispersing hormone of the pituitary in the color changes of the catfish, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **24**, 121 [1938]. — G. H. Parker, Color changes of the catfish *Ameiurus* in relation to neurohumors, J. exp. Zoology **69**, 199 [1934]. — Neurohumors as activating agents for fish melanophores, Proc. Amer. Philos. Soc. **74**, 177 [1934]. — An oil-soluble neurohumor in the catfish *Ameiurus*, J. exp. Biology **12**, 239 [1935]. — The disappearance of primary caudal bands in the tail of *Fundulus* and its relation to the neurohumoral hypothesis, Proc. Amer. Philos. Soc. **75**, 1 [1935]. — The reactions of Chromatophores as evidence for neurohumors, Cold Spring Harbor Symposia quantitat. Biol. **4**, 358 [1936]. — E. B. Perkins, Color changes in crustaceans, especially in Palaeimonetes, J. exp. Zoology **50**, Nr. 1 [1928]. — Pouchet: Des changements de coloration sous l'influence des nerfs, Paris 1876, Librairie Germer Baillière. — A. C. Redfield, The physiology of the melanophores of the horned toad, *Phrynosoma*, J. exp. Zoology **26**, 275 [1918]. — D. C. Smith, The influence of humoral factors upon the melanophores of fishes, especially *Phoxinus*, Z. vergl. Physiol. **15**, 613 [1931].

Eingeg. 5. Februar 1941. [A. 13.]

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

### 12. Methoden zur Rhodanierung organischer Verbindungen\*)

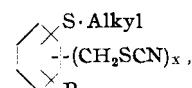
Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN

Direktor des Instituts für Pharmazie u. chem. Technologie der Universität Münster

**A**us dem kürzlich hier erschienenen Überblick<sup>1)</sup> erkennt man die Bedeutung geeigneter Methoden zur Rhodanierung organischer Verbindungen. Die auf diesem Gebiet in den letzten 2 Jahrzehnten erzielten Fortschritte gehen hauptsächlich auf deutsche Untersuchungen zurück, wenn auch ausländische Forscher in Unkenntnis der bereits geleisteten Arbeit diese oft nicht erwähnen oder sogar Patente auf bereits bei uns bekannte Verfahren im Ausland erteilt wurden. Welche der nachstehend geschilderten Methoden der Einführung des Rhodanrestes jeweils gewählt werden muß, ist von Fall zu Fall zu entscheiden. Auch die älteren Verfahren, teilweise in zweckmäßiger Umgestaltung, sind noch von Bedeutung. Da sie hinreichend bekannt sind, genügt eine kurze Zusammenstellung, die interessante Beispiele aus dem neueren Schrifttum verwendet.

#### Ältere Rhodanierungsmethoden.

Das klassische Verfahren der Rhodanierung aliphatischer Verbindungen besteht in dem Austausch von Halogen gegen den Rhodanrest durch Umsetzung mit anorganischen Rhodaniden. Wie das D. R. P. 545740 der Schering-Kahlbaum A.-G. zeigt, läßt es sich auch auf Polyhalogenverbindungen anwenden. Aus Methylenchlorid und Äthylenchlorid, Benzalchlorid, m-Cyan-benzalchlorid und Picolinidchlorid erhält man so die entsprechenden Dirhodanide. Die Amer. Pat. 2077478 und 2077479 stellen die Herstellung von Polyrhodaniden aus solchen Halogenverbindungen unter Schutz, deren Halogene nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen haften und die Äther-, Sulfid-, —SO-, —COO-, —CO-, OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen enthalten. Den Austausch von Chlor gegen Rhodan im 2,3-Dichlor-butan beschrieben M. W. Lichoscherow u. W. I. Butrimow<sup>2)</sup>. Insekticide Mittel der allgemeinen Formel



die zugleich Thioäther und Rhodanide sind, stellt das Amer. Pat. 1841458 der Winthrop Chemical Co. durch Behandlung der entsprechenden Chlormethylthioäther mit Rhodaniden unter vorsichtigen Bedingungen her. A. K. Epstein u. B. H. Harris führen den Rhodanrest in Oxyverbindungen, z. B. Mono- und Diglyceride, ein, verestern mit Chloressigsäure und tauschen dann das Chlor gegen Rhodan aus<sup>3)</sup>. Die Dow Chemical Co.<sup>4)</sup> gewinnt durch Halogen austausch Polyhalogen-phenoxy-rhodanalkyläther, z. B.  $\beta$ -(2,4,6-Trichlor-phenoxy)- $\beta'$ -rhodan-diäthyläther, und kernsubstituierte Phenoxy-rhodanalkyläther, z. B.  $\beta$ -(2-Cyclohexyl-phenoxy)- $\beta'$ -rhodan-diäthyläther. Den bereits genannten insekticiden Mitteln entsprechend, stellten jüngst Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold u. H. Hippchen<sup>5)</sup> Oleylrhodanid, Chaulmoogrylhodanid und ähnliche Ester sowie Cholesterylrhodanid aus den entsprechenden Halogenderivaten her, die sie bei der Rattenlepra prüften.

Auch Alkylsulfate tauschen den anorganischen Säurerest glatt gegen Rhodan aus, wie neuerdings wieder in dem Amer. Pat. 1992533 gezeigt wurde, doch war vorsichtige Arbeitsweise, nur wenig über 0°, Voraussetzung für den Erfolg. So entstand z. B. aus tertiärem Amylsulfat das entsprechende Amylrhodanid<sup>6)</sup>.

Die Sandmeyersche Reaktion hat auch auf dem Gebiet der Rhodanabkömmlinge ihre Bedeutung behalten, so z. B. bei der Darstellung von 5-Rhodan-salicylsäure<sup>7)</sup> oder des 4-Rhodan-anisols bzw. -phenetols, wobei als Nebenprodukte die entsprechenden Senföle entstehen<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Amer. Pat. 2 123 186.

<sup>4)</sup> Amer. Pat. 2 201 156 u. Amer. Pat. 2 201 157.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. **155**, 216 [1940].

<sup>3)</sup> S. a. P. Walden, Ber. dtsc. chem. Ges. **40**, 3214 [1907].

<sup>5)</sup> H. P. Kaufmann u. E. Roßbach, ebenda **58**, 1556 [1925].

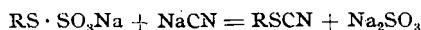
<sup>6)</sup> J. W. Dienks, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 407 [1931].

<sup>2)</sup> Beitrag 11 dieser Reihe: Stein, „Oxydationen mit Selendioxyd“, s. diese Ztschr. **54**, 146 [1941].  
<sup>3)</sup> Ebenda **54**, 168 [1941].  
<sup>4)</sup> Acta Univ. Voronegiensis [russ.] **8**, Nr. 4, 86 [1935]; Chem. Ztschr. **1937** I, 1924.

Rhodanide aus organischen Sulfiden und Bronicyan konnten J. v. Braun u. P. Engelbert<sup>9)</sup> gewinnen, während die Graselli Chemical Co. im Brit. Pat. 431064 Schwermetallmercaptide mit Halogencyan in Rhodanide verwandelt.

#### Neuere Methoden.

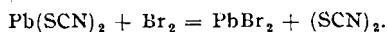
Daß sich organische Thiosulfate mit Alkalicyaniden in Rhodanide gemäß



umsetzen lassen, zeigten H. B. Footner u. S. Smiles<sup>10)</sup>. Weiter besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von Chlorrhodan<sup>11)</sup> den Rhodanrest in organische Verbindungen einzuführen. Einen grundlegenden Fortschritt erbrachten aber erst die Entdeckung des freien Rhodans und das Studium seiner Eigenschaften.

#### Rhodanierungen mit freiem Rhodan.

Nahezu gleichzeitig fanden N. Bjerrum mit A. Kischner<sup>12)</sup> und E. Söderbäck<sup>13)</sup>, daß das Dirhodan (SCN)<sub>2</sub> unter bestimmten Bedingungen existenzfähig ist. Söderbäck gelang seine Isolierung in Form von Kristallen vom Schmp. —2° bis —3°, und zwar durch Umsetzung von Bleirhodanid mit Brom in indifferenten Lösungsmitteln:



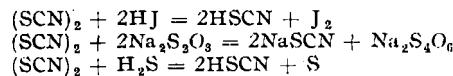
Leider ist Rhodan ein höchst zersetzblicher Stoff. Mit Wasser tritt augenblicklich Hydrolyse ein, für die folgende Reaktionsgleichung bewiesen werden konnte<sup>14)</sup>:



Weiterhin zersetzt sich Rhodan in freiem Zustand schnell, bei Abscheidung aus Lösungen oft explosionsartig, während letztere beim Stehen gelbe bis rote Polymerisate abscheiden. Der Chemismus der Polymerisation ist auf Grund der Zwischenprodukte — Schwefeldicyanid und Schwefeldirhodanid — gedeutet worden<sup>15)</sup>.

Auch auf anderen Wegen läßt sich freies Rhodan gewinnen, so z. B. durch vorsichtige Oxydation von Rhodanwasserstoff-säure oder durch Umsetzung mit Bleitetraacetat, wobei das primär entstehende Bleitetrarhodanid alsbald in freies Rhodan und Blei(II)-rhodanid zerfällt<sup>16)</sup>. Auch die Elektrolyse anorganischer Rhodanide liefert primär Rhodan (siehe später).

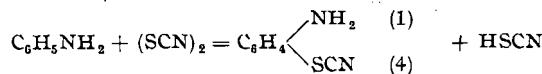
Für die Benutzung des Rhodans zu präparativen Zwecken ist es nun von Wichtigkeit, daß seine Hydrolyse, wie bereits Bjerrum zeigt, in saurer Lösung langsamer verläuft. Sie kann in rein wässriger Lösung völlig vermieden werden, wenn das Rhodan schneller mit in Lösung befindlichen Stoffen reagiert als mit Wasser. Beispiele dafür sind folgende Reaktionen des „Pseudohalogens“ Rhodan, die maßanalytisch durchgeführt werden können<sup>17)</sup>:



Die Rhodanometrie ist in Anwendung auf organische Verbindungen wertvoll geworden.

#### a) Rhodanierungen mit gelöstem freiem Rhodan.

Bei Umsetzungen von Rhodan mit aromatischen Verbindungen beobachtete E. Söderbäck Substitutionsreaktionen, die von präparativem Interesse sind, so bei Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Triphenylamin und Phenol, z. B.:



Daß das freie Rhodan bei Umsetzung mit ungesättigten Verbindungen aber auch zu Additionsreaktionen befähigt ist, konnten H. P. Kaufmann u. J. Liepe<sup>18)</sup> in vielen Fällen beobachten, z. B.:

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1573 [1925].

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] **127**, 2887 [1925].

<sup>11)</sup> H. P. Kaufmann u. H. Liepe, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 923 [1924]; **60**, 58 [1927]; H. Lecher u. G. Joseph, ebenda **59**, 2603 [1926].

<sup>12)</sup> Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Verlag Horst & Sohn, Kopenhagen 1918.

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. **419**, 217 [1919].

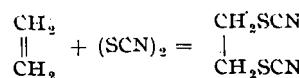
<sup>14)</sup> H. P. Kaufmann u. F. Köller, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 178 [1926].

<sup>15)</sup> H. P. Kaufmann, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 698 [1925].

<sup>16)</sup> Ebenda.

<sup>17)</sup> H. P. Kaufmann u. P. Gärtner, Titrationen mit freiem Rhodan, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 928 [1924].

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. Pharmaz. Ges. **33**, 130 [1923].



Die selektive und partielle Addition bei mehrfach ungesättigten Stoffen ist die Grundlage der Rhodanometrie der Fette. Der Einfluß des Lichtes ist bei diesen oft zu Gleichgewichten führenden Reaktionen von erheblicher Bedeutung. Im Dunkeln lagern folgende Stoffe in Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung Rhodan an: Äthylen, Butylen, Phenylacetylen, Tolan; Anethol, Safrol, Allylalkohol; Ölsäure und Elaidinsäure, Erukasäure, Brassidinsäure und Ricin-elaidinsäure; Acetessigester, Acetyl-dibenzoylmethan, Diacetyl-bernsteinsäureäthylester ( $\alpha,\beta$ ), Fornyl-phenylessigester ( $\gamma$ ), Antipyrin, Pinen. Keine Addition erfolgte unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen bei: Acetylen, Styrol, Stilben; Crotonsäure, Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und deren Methylester, Zimtaldehyd; Diacetyl-bernsteinsäureester ( $\alpha,\beta$  und  $\alpha$ ); Stearolsäure und Behenolsäure. Daß bei Belichtung die Verhältnisse anders liegen können, zeigen die drei erstgenannten Stoffe, die Rhodan bei Belichtung binden.

Die Rhodanlösung wird wie folgt hergestellt:

Reines Bleirhodanid, frei von basischem Salz, wird in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. aufgeschlämmt und mit einer nicht ganz ausreichenden Menge Brom geschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Darauf filtriert man das gebildete Bleibromid samt überschüssigem Bleirhodanid durch ein getrocknetes Filter ab. Wenn alle Reagentien rein und die Gefäße völlig trocken sind, ist die frische Lösung wasserhell.

Der zu rhodanierende organische Stoff wird nunmehr eingetragen, in Substanz oder gelöst. Bei Zimmertemperatur sich abspielende Reaktionen brauchen meist längere Zeit, so daß gleichzeitig eine Polymerisation des Rhodans in Kauf genommen werden muß. Sie wird noch stärker, wenn man zwecks Beschleunigung der Reaktion erwärmt. Die Ausbeuten sind naturgemäß schlecht, wenn die Rhodanierung wesentlich langsamer verläuft als der Polymerisationsvorgang. Die Isolierung der erhaltenen Rhodanide ist aber insofern einfach, als die Polymerisate des Rhodans in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

#### Beispiele:

##### a) Substitution: p-Rhodan-dimethylanilin<sup>19)</sup>.

Eine absolut ätherische Lösung von 1 Mol Dimethylanilin wird tropfenweise in eine Lösung von 1 Mol Rhodan in Äther eingetragen. Anfänglich entsteht kein Niederschlag, ist aber die Hälfte der Aminlösung zugegeben worden, so beginnt die Ausfällung einer gelblich-weißen Substanz, die sich als ein Gemisch von p-Rhodan-dimethylanilin und polymerem Rhodan erweist. Das schwach gelbe, ätherische Filtrat hinterläßt beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum farblose Kristalle von p-Rhodan-dimethyl-anilin, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol von anhaftendem unveränderten Dimethylanilin befreit werden. Schmp. 73—74°.

##### b) Addition: Anethol-dirhodanid<sup>20)</sup>.

2 g Methoxy-propenyl-benzol (Anethol) werden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 1,6 g Rhodan versetzt. Nach 12 h werden die ausgefallenen Kristalle abgenutscht und aus siedendem Äther umkristallisiert. Schmp. 87°. Ausbeute 3 g.

Die Aktivität des Rhodans gegenüber organischen Verbindungen ist weit geringer als die des Broms. Ein Bild für die Abstufung im Vergleich mit den Halogenen gibt die Reaktion mit dem Dihydro-kolidindicarbonsäure-ester, der mit 7 Chlor-, 4 Bromatomen und 2 Rhodanresten reagiert, während Jod ohne Einwirkung bleibt<sup>21)</sup>. Zur Beschleunigung der Rhodanierung läßt sich Ferrirhodanid, beim Eintragen von Eisenpulver in die Rhodanlösung entstehend, als Überträger anwenden<sup>22)</sup>.

Die Rhodanierung mit freiem Rhodan unter Verwendung der Addition an Doppelbindungen<sup>23)</sup> ist späterhin von zahlreichen Forschern angewandt worden, so z. B. von R. Pummerer u. H. Stärk<sup>24)</sup> bei Kautschuk, von H. A. Bruson u. W. A. Calvert<sup>25)</sup> bei Isopren, von E. Müller u. A. Freitag<sup>26)</sup> bei Butadien und O. C. Dermer u. G. A. Dysinger<sup>27)</sup> bei Cyclohexenen. Weiterhin liegen Untersuchungen über die präparative Anlagerung von Rhodan an Fette und Fettsäuren<sup>28)</sup> sowie an

<sup>19)</sup> E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. **419**, 275 [1919].

<sup>20)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsch. Pharmaz. Ges. **33**, 147 [1923].

<sup>21)</sup> Ebenda.

<sup>22)</sup> H. P. Kaufmann, D. R. P. 404 175.

<sup>23)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 825 [1921].

<sup>24)</sup> J. Am. chem. Soc. **50**, 1735 [1928].

<sup>25)</sup> J. prakt. Chem. **146**, 58 [1938].

<sup>26)</sup> J. Am. chem. Soc. **61**, 750 [1939].

<sup>27)</sup> H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettsägebiet, Verlag Chemie, Berlin 1935, S. 51.

ätherische Öle<sup>28)</sup> vor. Es ist deshalb verwunderlich, daß jüngst in dem Amer. Pat. 2188495 (ausgegeben am 30. Januar 1940) der *Hercules-Powder Co.* die Anlagerung des aus Bleirhodanid und Brom in Eisessig hergestellten Rhodans an Terpene, z. B. Pinen, geschützt worden ist. Die erhaltenen, zum Teil in der Literatur bereits beschriebenen Stoffe sollen als Insekticide und als Zwischenprodukte für die Herstellung anderer Terpen-Derivate benutzt werden.

### b) Rhodanierung mit nascierendem Rhodan.

Um Rhodanierungen mit freiem Rhodan schneller durchführen zu können und auch gegebenenfalls schwer angreifbare Stoffe zu rhodanieren, wurden in Lösung suspendierte Schwermetallrhodanide mit Halogenen (z. B. Bleirhodanid mit Jod) bei Gegenwart der zu rhodanierenden Stoffe umgesetzt<sup>29)</sup>. Praktisch bedeutsam wurde aber erst die Beobachtung, daß man auch aus gelösten anorganischen Rhodaniden mit Brom oder Chlor das Rhodan in Freiheit setzen kann, ohne daß der gleichzeitig vorhandene organische Stoff halogeniert wird<sup>30)</sup>. Dieses Verfahren wurde in Zusammenarbeit mit der *J. G. Farbenindustrie A.-G.* erweitert und auf zahlreiche Stoffe angewandt<sup>31)</sup>. Man konnte die Umsetzungen auch in Methylalkohol, Methylacetat, zweckmäßig bei Gegenwart von Chlor- oder Bromnatrium<sup>32)</sup>, ja sogar in wässriger Lösung durchführen.

Daß sich bei der Rhodanierung von aromatischen Aminen mit besetzter p-Stellung in saurer Lösung Thiazole bilden können, war nach den mit o-Amino-rhodaniden gemachten, bereits erwähnten Erfahrungen zu erwarten. Beispiele dafür sind in mehreren Patenten niedergelegt<sup>33)</sup>. Von den so erhaltenen neuen Stoffen können nur einige genannt werden: 2-Amino-6-äthoxy-benzthiazol aus p-Phenetidin, 2-Amino-6-carbäthoxy-benzthiazol aus Anaesthesia, 2-Amino-6-methyl-benzthiazol aus p-Toluidin, 2-Amino-6-rhodan-benzthiazol aus p-Rhodanillin, 2-Amino-6-chlor-benzthiazol aus p-Chloranilin, 2-Amino-4-methyl-6-chlor-benzthiazol aus 5-Chlor-o-toluidin, 2-Amino- $\alpha$ -naphthothiazol aus  $\alpha$ -Naphthylamin und 2-Amino- $\beta$ -naphthothiazol aus  $\beta$ -Naphthylamin.

Wie man die Rhodanierung mit nascierendem Rhodan in Kombinationsverfahren auswerten kann, zeigen das D. R. P. 495 879 und das Brit. Pat. 299 327. Hier werden primäre aromatische Amine mit freier p-Stellung unter Verwendung von Alkalirhodaniden und Halogen rhodaniert, worauf man durch Reduktion die Aminoarylmercaptoverbindungen herstellt und diese mit Chloressigsäure in die entsprechenden Aminoarylthioglykolsäuren überführt. Bei Ersatz der Amino-gruppe durch Halogen entstehen Halogenarylthioglykolsäuren, Zwischenprodukte für die Farbenfabrikation.

Die beschriebene Methode hat in der Folgezeit zahlreichen Forschern zur Herstellung von Rhodaniden gedient. Es sollen jedoch nur zwei Beispiele erwähnt werden, bei denen das nascierende Rhodan seine Überlegenheit gegenüber der Verwendung von Rhodanlösungen bewies. Während letztere auf Isopren und Dimethylbutadien nur langsam einwirken, konnten H. A. Bruson u. W. A. Calvert nach der Methode des D. R. P. 484 360 die entsprechenden Rhodanide in glatter Reaktion gewinnen<sup>35)</sup>. P. Pratesi erhielt das Rhodanpyrrol und daraus andere Schwefelabkömmlinge des Pyrrols<sup>36)</sup>. Folgende Beispiele der Rhodanierung zeigen die experimentellen Einzelheiten:

#### 1. Substitution: Thymolrhodanid<sup>37)</sup>.

15 g Thymol werden mit 35 g Natriumrhodanid · 2H<sub>2</sub>O in 150 cm<sup>3</sup> Methanol, gesättigt mit Natriumbromid, gelöst und bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 20 g Brom = 6,7 cm<sup>3</sup>, in 30 cm<sup>3</sup> der gleichen Lösung, unter mechanischem Rühren versetzt. Nach 1/2-stündigem Stehen fügt man die 6–8fache Menge Wasser zum Reaktionsgemisch, worauf das Thymolrhodanid sich erst ölig abscheidet. Nach 2ständigem Stehen in Eis ist es zu prächtigen Kri-

<sup>28)</sup> H. P. Kaufmann u. H. Barich, Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **287**, 1, 249 [1929].

<sup>29)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **38**, 139 [1928].

<sup>30)</sup> H. P. Kaufmann u. W. Oehring, Ber. dtsc. chem. Ges. **59**, 187 [1926]; D. R. P. 484 360; Amer. Pat. 1 790 097; Brit. Pat. 257 610.

<sup>31)</sup> Franz. Pat. 35 025, 620 799; Brit. Pat. 257 619, 295 295, 303 813; Schweiz. Pat. 122 990, 127 258, 141 451, 141 452, 141 458, 141 454, 141 455, 124 075; Ital. Pat. 330 838; Tschech. Pat. 80 984, 23 611, 92 358.

<sup>32)</sup> D. R. P. 491 225 u. 492 885, Zusätze zu D. R. P. 484 360; D. R. P. 493 025; Schweiz. Pat. 187 209; Amer. Pat. 1 785 678.

<sup>33)</sup> Amer. Pat. 1 787 318 u. 1 787 316 (H. P. Kaufmann u. M. Schnibert).

<sup>34)</sup> J. Amer. chem. Soc. **50**, 1736 [1928].

<sup>35)</sup> Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **16**, 443 [1922].

<sup>36)</sup> H. P. Kaufmann u. E. Weber, Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **287**, 201 [1929].

stallen erstarrt, die auf Ton getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle aus Ligroin umkristallisiert werden. Schöne weiße Kristalle vom Schmp. 105°. Ausbeute 95%.

#### 2. Addition: Styroldirhodanid<sup>38)</sup>.

Zu einer Lösung von 10 g Styrol in 50 g Eisessig (96%ig) fügt man eine solche von 20 g Natriumrhodanid in 200 g Eisessig. Unter Eiskühlung tropft man 1,6 g Brom im gleichen Lösungsmittel in die Mischung ein und gießt die klare Reaktionsflüssigkeit nach einigen Minuten in etwa die gleiche Menge Wasser, worauf sich das Styrolrhodanid erst ölig, bald aber erstarrnd, ausscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt es bei 101°.

#### 3. Umwandlung eines Rhodanids in alkalischer Lösung: Bis-Antipyryl-1-4,4'-disulfid<sup>39)</sup>.

Nachstehender Versuch läßt sich sogar in einem Experimentalvortrag in ganz kurzer Zeit durchführen:

19 Teile Antipyrin und 20 Teile Natriumrhodanid werden in 300 Teilen Eisessig aufgelöst. Dann läßt man 16 Teile Brom, im gleichen Lösungsmittel gelöst, langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch, welches das 4-Rhodan-antipyrin enthält, wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt, um das entsprechende Disulfid zu erhalten. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle in guter Ausbeute aus der gelblichen Lösung aus. Sie werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wird das Bis-(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolyl-4)-disulfid in sehr reiner Form erhalten. Es zeigt, ohne daß eine weitere Reinigung notwendig ist, den richtigen Schmp. von 256°.

#### 4. Umlagerung eines primär gebildeten o-Aminorhodanids in saurer Lösung: 2-Amino-6-carbäthoxy-benzthiazol<sup>40)</sup>.

4,95 g Anästhesin werden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig (96%ig) gelöst und mit 10 g Natriumrhodanid in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Unter starkem Rühren gibt man bei —5° tropfenweise 1,7 cm<sup>3</sup> Brom in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig zu. Das Reaktionsgemisch wird nach 1/2-stündigem Kochen mit Tierkohle versetzt und filtriert. Das beim Verdünnen und Neutralisieren mit Natriumcarbonat sich abscheidende 2-Amino-6-carbäthoxy-benzthiazol schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 241°. Ausbeute fast quantitativ.

Es gibt aber zahlreiche Fälle, bei denen Substitutionsreaktionen und Additionsreaktionen des Rhodans nicht durchzuführen sind. Während z. B. Anilin nach dem genannten Beispiel in nahezu theoretischer Ausbeute das p-Rhodanillin liefert, reagiert Acetanilid nicht. Diese Beobachtung<sup>41)</sup> wurde durch R. Q. Brewster u. J. B. Dains<sup>42)</sup> bestätigt. Auch mehrere Hydroxylgruppen in bestimmter Stellung können störend wirken. So konnte G. Maschek<sup>43)</sup> wohl Brenzcatechin rhodanieren, nicht aber Hydrochinon, Resorcin und Phloroglucin. Somit bestehen bisher keine Gesetzmäßigkeiten über die Möglichkeit, organische Verbindungen zu rhodanieren, und der Versuch muß von Fall zu Fall entscheiden.

#### c) Rhodanierungen mit freiem Rhodan, das mit Hilfe halogenabspaltender Verbindungen aus anorganischen Rhodaniden gebildet wurde.

Es liegt auf der Hand, daß man zur Umsetzung mit anorganischen Rhodaniden an Stelle von freien Halogenen auch solche Verbindungen benutzen kann, die Halogene leicht abspalten oder über intermediär gebildete zersetzbare Rhodanide freies Rhodan liefern. So verwandte O. Spengler<sup>44)</sup> Sulfurylchlorid zur Umsetzung mit Bleirhodanid in indifferenten Lösungsmitteln. Die filtrierte Lösung des Rhodans wurde wie üblich für präparative Zwecke herangezogen. Hier ist ein Vorteil gegenüber der Verwendung von Halogen schwer zu erkennen. Das gleiche gilt für die Benutzung von Ammoniumrhodanid und Chlorkalk in Eisessig nach S. A. Sabojev u. N. A. Kudrjawzew<sup>45)</sup>. R. Neu<sup>46)</sup> konnte aus Aryljodidchloriden und Bleirhodanid eine Rhodanlösung erhalten und mit ihrer Hilfe bekannte organische Rhodanide darstellen. M. M. Lichosherstow u. A. A. Petrow<sup>47)</sup> rhodanierten mit Chloramiden, und zwar Dichlorharstoff, Chloracetamid und Dichlorpentamethylentetramin bei Gegenwart von Ammoniumrhodanid in alkoholischer, essigsaurer und Acetonlösung. Chloracetamid soll im Sinne folgender Gleichungen wirken:

<sup>37)</sup> Amer. Pat. 1 790 097.

<sup>38)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsc. chem. Ges. **56**, 2514 [1923].

<sup>39)</sup> H. P. Kaufmann, W. Oehring u. A. Glauberg, Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **296**, 215 [1928].

<sup>40)</sup> H. P. Kaufmann u. E. Weber, Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **287**, 197 [1929].

<sup>41)</sup> J. Amer. chem. Soc. **58**, 1804 [1936].

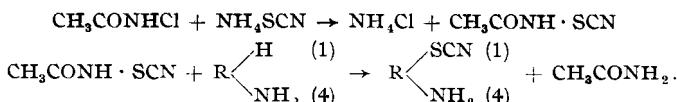
<sup>42)</sup> Mh. Chem. **63**, 216 [1933].

<sup>43)</sup> D. R. P. 439 604; Amer. Pat. 1 594 697; Brit. Pat. 240 420 (Agl.).

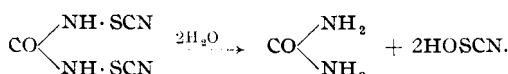
<sup>44)</sup> Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **5**, 1807 [1935].

<sup>45)</sup> Ber. dtsc. chem. Ges. **72**, 1505 [1939].

<sup>46)</sup> Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **8**, 183, 759 [1933], 5, 981 [1935].



Aus dem Referat dieser russischen Arbeit ist nicht zu ersehen, ob bei den benutzten Versuchsverhältnissen die Bildung von Hypochlorit aus Chloracetamid oder auch der unbeständigen unterrhodanigen Säure ( $\text{HOSCN}$ ) aus  $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{SCN}$  — durch Spuren von Wasser — ausgeschlossen ist. Das gleiche gilt für das Umsetzungsprodukt von Dichlorharnstoff mit Ammoniumrhodanid:

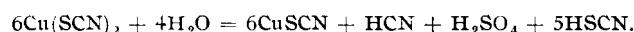


Die so freierwerdende unterrhodanige Säure könnte in Analogie zu Chlorierungen mit Hypochlorit rhodanierend wirken.

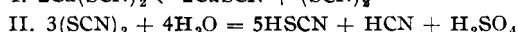
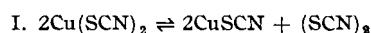
Die Verwendung saurer Lösungen ist mitunter nachteilig, wenn leicht veränderliche Rhodanide isoliert werden sollen. Ein Beispiel dafür geben die letztgenannten russischen Forscher. Sie schreiben dem Dirhodanbenzidin einen Zersetzungspunkt von  $250^\circ$  zu. R. Neu<sup>48)</sup> berichtet, daß sich dieser Stoff oberhalb  $365^\circ$  noch nicht zersetzt. Nach eigenen, noch nicht veröffentlichten, gemeinsam mit H. J. Büchmann angestellten Versuchen hat der genannte Stoff aber den Schmp.  $160,5^\circ$ . Bei den Umsetzungen der vorgenannten Forscher ist in der sauren Lösung das entsprechende Dithiazol-Derivat entstanden, das sich erst oberhalb  $300^\circ$  zersetzt.

### Das Kupferrhodanid-Verfahren.

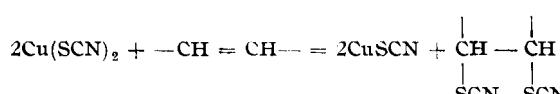
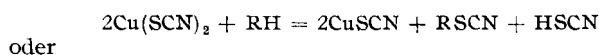
Die Umwandlung des schwarzen Cu(II)-rhodanids in das weiße Cu(I)-rhodanid wurde früher im Schrifttum wie folgt formuliert:



Nach den Erfahrungen mit Bleitetrarhodanid lag die Annahme nahe, daß primär freies Rhodan entsteht, das anschließend der Hydrolyse anheimfällt:



Zwar gelang es nicht, das nach I gebildete Rhodan präparativ zu isolieren, wohl aber konnte man es mit geeigneten Methoden abfangen und darauf eine neue Rhodanierungsmethode gründen<sup>49)</sup>, die als „Kupferrhodanid-Verfahren“ gekennzeichnet sei. Wenn an organischen Lösungsmitteln gespart werden soll, kann man die Umsetzung in einer Paste vornehmen; sie verläuft aber auch in wäßriger Lösung. Die praktische Verwendung wird weiter dadurch vereinfacht, daß man nicht nur von Kupfer(II)-rhodanid, sondern auch einem Gemisch von Kupfersulfat und Alkali- bzw. Ammoniumrhodanid ausgehen kann. Es läßt sich der zu rhodanierende Stoff mit Kupfersulfat zusammenbringen und erst dann das anorganische Rhodanid hinzufügen oder auch zunächst die organische Verbindung mit dem anorganischen Rhodanid vermischen, worauf man Kupfersulfat einröhrt. Die sich gemäß



abspielenden Vorgänge sind von dem Farbumschlag der Kupferrhodanide (schwarz in weiß) begleitet. Das Kupfer(I)-rhodanid läßt sich nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes von neuem benutzen. In besonderen Fällen (Schädlingsbekämpfung) kann auch das gesamte Reaktionsprodukt ohne weitere Behandlung verwandt werden. Schließlich gestattet das Kupferrhodanid-Verfahren, ohne Isolierung der organischen Rhodanide, die Gewinnung der Umsetzungsprodukte, z. B. der Disulfide und Thiazole. Das Verfahren sei an folgenden Beispielen des D. R. P. 579818 beschrieben:

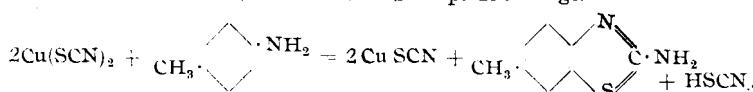
<sup>48)</sup> L. c.

<sup>49)</sup> H. P. Kaufmann u. K. Küchler Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 944 [1934]; D. R. P. 579818.

1. Eine Lösung von 7,1 Tl. β-Naphthylamin in 50 Tl. Essigester wird mit 20 Tl. Cuprirhodanid unter Umrühren versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, filtriert man ab, gießt in reichlich Wasser, trennt vom Essigester ab und neutralisiert mit Natriumcarbonat. Nach Aufnehmen mit Äther und Abdestillieren hinterbleiben 9,2 Tl. 1-Rhodan-naphthylamin-(2).

2. 25 Tl. Eruca-säure in 180 Tl. Eisessig werden mit 60 Tl. Cuprirhodanid durch längeres Erwärmen auf  $80^\circ$  zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abfiltrieren verdünnt man mit Wasser und äthert aus. Nach Waschen des Ätherrückstandes mit Ligroin hinterbleiben 20 Tl. 12,13-Dirhodan-behensäure.

3. Eine Lösung von 2 g p-Toluidin in 30 cm<sup>3</sup> Essigester wird mit 7 g Kupfer(II)-rhodanid unter Schütteln bis zur Entfärbung gelinde erwärmt. Nach Zugabe von Salzsäure wird der Ester verjagt, filtriert und der Rückstand mehrfach mit Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten fallen beim Neutralisieren mit Ammoniak 2,5 g 2-Amino-6-methyl-benzthiazol aus, das nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol den Schmp.  $134^\circ$  zeigt.

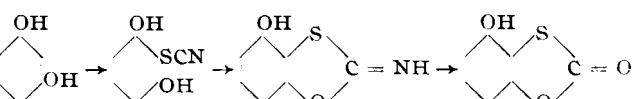


R. Q. Brewster u. F. B. Dains<sup>50)</sup> konnten das Kupferrhodanid-Verfahren zur Darstellung von einigen Thiazolen mit Erfolg verwenden. Dagegen trat keine Rhodanierung ein, wenn die Aminogruppe acetyliert war oder der  $-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ -Rest vorlag. Mono-alkylierte Amine, z. B. N-Äthyl-p-toluidin und disubstituierte Amine, wie 3-Nitro-4-methyl-anilin, ließen sich normal rhodanieren.

Obwohl die Kupferrhodanid-Methode bekannt und durch das D. R. P. 579818 geschützt ist, wurde späterhin die ganz gleiche Arbeitsweise im Ausland patentiert. So enthält das Brit. Pat. 513 473 vom 9. November 1939 das gleiche Verfahren<sup>51)</sup>. Hierin wird z. B. eine Lösung von Anilin und Natriumrhodanid in Wasser oder Alkohol bei  $60^\circ$  mit Kupfersulfat umgesetzt und durch heißes Wasser das p-Rhodan-anilin abgeschieden. Die erhaltenen Rhodanide sollen zur Herstellung von Farbstoffen, als Vulkanisationsbeschleuniger und als insekticide Mittel dienen. Auch das Franz. Pat. 852020<sup>52)</sup> bietet nichts Neues. Hier werden Polyoxy-Verbindungen mit Kupferrhodanid umgesetzt. Die erhaltenen Rhodanide erfahren die bereits geschilderte Umlagerung in Thioxol-Derivate. Sie werden in der genannten Patentschrift als Imino-thiocarbonate bezeichnet.

Z. B. werden zu einer Lösung von 11 g Resorcin und 50 g Kupfersulfat in 250 cm<sup>3</sup> Wasser 40 g Kaliumrhodanid in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Nach Neutralisation mit 50 cm<sup>3</sup> 2 n-Sodalösung entstehen 16 g des „Resorcin-iminothiocarbonats“ in Kristallen vom Schmp.  $149^\circ$ .

Der Vorgang ist so zu verstehen, daß sich primär das Rhodanderivat bildet, das den bereits erwähnten Ringschluß zu einem Iminothioxol vollzieht:



Gegenüber den früher erwähnten Versuchen von Maschek, Rhodanierung von mehrwertigen Phenolen mit der Alkalirhodanid-Halogen-Methode, zeigt das Kupferrhodanid-Verfahren hier eine deutliche Überlegenheit. Durch Erhitzen mit Säuren wird, wie schon bei o-Oxy-rhodaniden beschrieben, die Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzt, beim Verseifen tritt Aufspaltung unter Bildung des Sulfids des 2,4-Dioxy-benzols ein.

### Elektrolytische Rhodanierung.

Wie bereits erwähnt, entsteht durch Elektrolyse anorganischer Rhodanide zunächst freies Rhodan. Daß dieses organische Verbindungen angreift, zeigten H. Kerstein u. P. Hoffmann<sup>53)</sup> am Beispiel des Acetons. Mit K. Küchler wurden Anilin, Phenetidin, Toluidine und Naphthylamine elektrolytisch in Eisessig, Methanol und auch in verdünnt schwefelsaurer Lösung rhodaniert, unter Verwendung von Kupfer und Kohle als Anodenmaterial. Vorzüge gegenüber der Verwendung von anorganischen Rhodaniden und Halogenen waren nicht zu erkennen. Im Jahre 1936 wurde auf die elektrolytische Rhodanierung von Amino-4-oxy-aryl-Verbindungen bei Temperaturen unter  $5^\circ$  ein Patent erteilt<sup>54)</sup>, im Einspruchverfahren allerdings

<sup>50)</sup> J. Amer. chem. Soc. **58**, 1364 [1936].

<sup>51)</sup> Chem. Ztbl. **1940** I, 2066.

<sup>52)</sup> Ebenda **1940** II, 1360.

<sup>53)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 491 [1924].

<sup>54)</sup> Anmeldung R 31130.

zurückgezogen. Das entsprechende Franz. Pat. 702829 ist insofern erwähnenswert, als mit Kupferkathoden und rotierender Graphitanode gearbeitet wird und recht gute Ausbeuten angegeben sind. F. Fichter u. P. Schönnmann<sup>55)</sup> haben nach diesem Patent Rhodanierungen durchgeführt und z. B. bei der Herstellung von p-Rhodan-dimethylanilin eine Ausbeute von 63% erhalten. Steigerte man die angegebene Menge des Ammoniumrhodanids auf das Dreifache, so ließ sich eine 85%ige Ausbeute bei 82,8% Stroausbeute erreichen.

Eine Elektrolyse mit 21,5 g Dimethylanilin und 18,5 g Ammoniumrhodanid ergab mit 800 A/min 20 g (statt ber. 31,63 g) Rohprodukt, entsprechend 63,2% Stroausbeute. Eine Verbesserung wird erzielt durch Erhöhung der Rhodanidkonzentration; bei Anwendung von 37 g Ammoniumrhodanid (doppelte Menge) entstanden 24 g Rohprodukt entsprechend 75,9% Stroausbeute, bei Anwendung von 55,5 g Ammoniumrhodanid (dreifache Menge) 29 g, entsprechend 91,7% Stroausbeute; unverändertes Dimethylanilin ließ sich nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Rohprodukt ist schon recht rein, es gibt nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Kristallisieren aus Alkohol 90% richtig schmelzendes N,N-Dimethyl-4-rhodan-anilin. Die Stroausbeute beläuft sich bei diesen Versuchen auf nur 65%, weil ein Stromüberschuss angewandt wurde; wenn man die Rhodanidkonzentration gegenüber dem Patent verdreifacht, aber nicht viel mehr als die berechnete Strommenge durchsendet, so erhält man 85% Stroausbeute und 82,8% Stroausbeute.

Auch bei Diäthylanilin und Dimethyl-p-toluidin waren die Ausbeuten wesentlich besser, wenn man die Konzentration der Rhodanionen bis auf das 4fache der berechneten Menge erhöhte. Die in dem französischen Patent beschriebene elektrochemische Rhodanierung von Phenolen führten F. Fichter u. P. Schönnmann am Beispiel des Guajacols durch. Interessant ist, daß sie erfolglos versucht wurde mit Toluol, Anisol, Salicylsäure, Salicylsäuremethyllester und Anethol.

Die vorstehende Zusammenstellung organischer Rhodanierungsmethoden lehrt, daß es heute auf die verschiedenste

<sup>55)</sup> Helv. chim. Acta 19, 1411 [1936].

Weise möglich ist, organische Rhodanide mit guter Ausbeute zu gewinnen. Ihre technische Verwendung dürfte in dem Maße an Bedeutung gewinnen, in dem es gelingt, den Preis der benötigten anorganischen Rhodanide zu senken. Der von W. Gluud u. W. Klempf<sup>56)</sup> als möglich bezeichnete Preis von 10 Pf. pro kg Ammoniumrhodanid (in 30%iger Lösung) hat sich leider bisher noch nicht verwirklicht. Neuerdings bestehen aber Aussichten, anorganische Rhodanide als Nebenprodukte eines großtechnischen Verfahrens wohlfel zu gewinnen. Damit wäre für die Zukunft eine stärkere Heranziehung organischer Rhodanide für technische Zwecke zu erwarten. *Eingeg. 9. Dezember 1940. [A. G.]*

<sup>56)</sup> Diese Ztschr. 40, 659 [1927].

## ZUSCHRIFTEN

### Methode zum mikroskopischen Nachweis von Bakterien im Wein.

Der Nachweis von Krankheiten erzeugenden Mikroorganismen im Wein ist häufig dadurch erschwert, daß sie nur in geringer Konzentration vorliegen und sich auch beim Zentrifugieren nicht niederschlagen. Durch ein einfaches Mittel lassen sich die Bakterien mechanisch anreichern: Schüttelt man einen Teil Wein mit zwei Teilen Aceton, so bildet sich nach wenigen Sekunden bis Minuten ein dem Aluminiumhydroxyd ähnlicher Niederschlag, der sich beim Zentrifugieren absetzt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der weißgelbliche Niederschlag zwei- bis dreimal vorsichtig mit destilliertem Wasser abgespült, dann in wenig destilliertem Wasser suspendiert; ein Tropfen der Suspension wird auf dem Deckglas getrocknet und wie üblich gefärbt. Bei Anwendung der Ölimmersion sind die Bakterien mikroskopisch leicht erkennbar. Diese Methode, Bakterien mechanisch anzureichern, läßt sich vielleicht auch auf andere Gebiete (Medizin) ausdehnen.

G. Tscherwenoff, Widin, Bulgarien.

**Berichtigung.** In der Arbeit von Dr. E. F. Möller auf S. 205 des vorigen Jahrgangs, 14. Zeile von unten, muß es in Übereinstimmung mit Fußnote 13 heißen: R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

11. Februar 1941, Harnack-Haus, Berlin-Dahlem.

Prof. Dr. Zenneck, Leiter der ersten deutschen Ionosphärenstation am Herzogstand bei Kochel und Leiter der Zentralstelle für Ionosphärenforschung der deutschen Akademie für Luftfahrtforschung, München: *Neuere Ergebnisse der Ionosphärenforschung*.

Der Umstand, daß es in der Atmosphäre zwischen 50 und 500 km Schichten besonders starker Ionisierung gibt, ermöglicht die Ausmessung in der Höhe. Hierzu werden elektromagnetische Wellen senkrecht nach oben ausgesandt, die beim Auftreffen auf eine Schicht reflektiert und von einem in der Nähe des Senders gelegenen Empfänger registriert werden (Echomethode). In Abständen von rd. 100 km wurden so eine E-, eine F<sub>1</sub>- und eine F<sub>2</sub>-Schicht festgestellt. Die F<sub>2</sub>-Schicht ist besonders stark ionisiert, wie sich aus der Abhängigkeit der Reflexion von der Frequenz der Wellen ermitteln läßt. In den Wintermonaten vereinigen sich F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> zu einer einheitlichen F-Schicht, die am Tage auf etwa 250 km heruntersteht. Verursacht wird die Ionisation durch die Sonnenstrahlung, und zwar die UV-Lichtstrahlung, denn aus den Kurven der E-Schicht ergibt sich der tageszeitliche Verlauf der Ionisation als Funktion der Zenitdistanz der Sonne. Entsprechendes gilt für die Änderungen der Ionisation der E-Schicht bei Sonnenfinsternis und den Gang der Ionisation mit der 11jährigen Fleckenperiode. Die F-Schichten zeigen gewisse Abweichungen, die einerseits mit der viel geringeren Dichte bei den großen Höhen und andererseits mit sekundären Einflüssen wie Erwärmung und Expansion dieser höchsten Schichten zusammenhängen. Vorhanden sind im übrigen nur Sauerstoff und Stickstoff; Wasserstoff und Helium fehlen. Außer der UV-Strahlung ist noch eine Korpuskularstrahlung wirksam, deren Geschwindigkeit 1400—3000 km/s beträgt, sie benötigt also i. D. 26 h von der Sonne zur Erde. Die durch sie verursachte Ionisierung steht in engem Zusammenhang mit den Nordlichtern und erdmagnetischen Störungen. Ebenfalls auf Korpuskular-Strahlung beruht die sog. „abnormale“ E-Schicht, die in einer ganz unregelmäßig auftretenden Verstärkung der Ionisation der E-Schicht besteht. Sie tritt bevorzugt in höheren Breiten auf. Beziehungen zur Sonnenkorpuskularstrahlung sind bisher noch nicht festgestellt, vielleicht stammt diese Korpuskularstrahlung wie die Höhenstrahlung aus dem Weltraum. Zum Schluß wurde auf die Bedeutung dieser Erscheinungen für Funkentelegraphie und Flugnavigation hingewiesen.

### Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung am 27. Februar 1941.

Prof. Dr. J. Bartels: *Schwankungen der Sonnenstrahlung, erdmagnetisch verschlossen.*

Die Stärke der Sonnenstrahlung, wie wir sie als Licht und Wärme am Grunde der Lufthülle messen, schwankt mit dem täglichen und jährlichen Wechsel des Sonnenstandes, weil die Strahlung um so mehr geschwächt wird, je länger ihr Weg durch die Atmosphäre ist. Wenn man diese Strahlung aber in genügender Höhe messen könnte, wo nur noch wenig Luft sich über dem Beobachter befindet — also in 300 km Höhe — so würde man finden, daß Licht und Wärme der Sonne recht beständig sind. Sicherlich wird die Stärke der Strahlung Anfang Januar um  $\frac{1}{15}$  größer sein als Anfang Juli, weil nämlich die Erdbahn elliptisch ist und die Entfernung der Erde von der Sonne zu diesen Zeiten am kleinsten oder größten ist. Aber in der Wärme- und Lichtstrahlung der Sonne selbst, auf gleichmäßige Entfernung umgerechnet, haben die besten Messungen und Rechnungen bisher nur unsichere Anzeichen für Schwankungen gefunden, die mit steigender Meßgenauigkeit auf wenige Prozent geschrumpft sind.

Außer Licht und Wärme gibt es nun zwei Anteile der Sonnenstrahlung, die schon in großen Höhen von der Luft vollständig aufgefangen werden. Ihre Energie wird hauptsächlich dazu verbraucht, die Luftpoleküle in elektrisch geladene Teilchen, „Ionen“, aufzuspalten, weshalb man die höchsten Schichten der Atmosphäre auch als „Ionosphäre“ bezeichnet — heute so bedeutsam für die drahtlose Nachrichtenübermittlung. Es handelt sich um eine ultraviolette Wellenstrahlung W, die auf der Tagseite einfällt, und eine aus Teilchen (Partikeln) bestehende Strahlung P, die durch das Magnetfeld der Erde abgelenkt wird und auch die Nachtseite der Erde erreichen kann, wo sie in Polnähe Nord- und Südlicher hervorruft. Die Wirkung beider Strahlenarten läßt sich am Erdboden in erdmagnetischen Schwankungen verfolgen, W in den sonnen- und mondentagigen Variationen, P in den Störungen.

Im Gegensatz zur Licht- und Wärmestrahlung schwanken W und P sehr stark im Laufe der Zeit und zeigen enge Beziehungen zur Sonnentätigkeit. Aus den laufenden Aufzeichnungen der erdmagnetischen Observatorien lassen sich zuverlässige Maßzahlen für diese beiden Strahlenarten ableiten. Für die Jahre 1922—1939 werden Monatsmittel für W und P mitgeteilt. Für P war schon früher eine lange Reihe veröffentlicht, die bis 1834 zurückgeht, und die die engste statistische Beziehung zu den Sonnenfleckenzahlen zeigt, die bis dahin für irgendeine Erscheinung auf der Erde gefunden worden war. Es zeigte sich nun, daß die Reihe für die Wellen-