

eigene Leistung wohl besser beurteilen können als man selbst. Ich darf der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* und ihrem Vorstand ganz besonders herzlich dafür danken, daß sie mir heute diese große Auszeichnung verleiht! Herr *Ziegler*, Sie sagten schon, daß Inhaber der *Emil-Fischer-Medaille* zu sein für mich natürlich eine ganz besondere große Freude und Ehre ist. Ich habe jahrelang mit *Emil Fischer* – erst als Doktorand, dann als Assistent – zusammenarbeiten dürfen. Wenn ich heute der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* für diese Medaille danke, dann verdanke ich das in erster Linie *Emil Fischer*, durch den ich zu dem geführt wurde, was ich leisten konnte. Auch ich empfinde – das möchte ich ausdrücklich sagen – diese Ehrung nicht für mich allein, sondern für die große Zahl von tüchtigen Mitarbeitern, die an den Erfolgen, die errungen werden konnten, Anteil gehabt haben! – Ein jeder von uns, der das Glück hat, Doktoranden in die Wissenschaft der Chemie einzuführen, hat einen Arbeitskreis, dessen einziger Nachteil vielleicht ist, daß die jüngeren Mitarbeiter rasch, manchmal etwas zu rasch wechseln. Auf der anderen Seite liegt gerade in der Ausbildung als Doktorand das entscheidende Schwerpunkt der Chemikerausbildung an unseren deutschen Hochschulen.

Man darf sagen: Was der Student bis zum Beginn seiner Doktorarbeit lernt, ist letzten Endes Vorbereitung für den wichtigsten Teil seiner Ausbildung, für seine Doktorandenzeit. Es wäre ein schwerer Nachteil für diese Ausbildung und damit auch für die deutsche chemische Industrie, wenn in irgendwie größerem Umfang für den Chemiker die Doktorarbeit und die Doktorpromotion in Wegfall käme. Es würde das Niveau der Ausbildung erschreckend senken. Doktorandenzeit und Doktorpromotion gehören zum Studium der Chemiker an unseren deutschen Hochschulen und sind nicht wie in manchen anderen, vor allem geisteswissenschaftlichen Fächern, eine erfreuliche, aber entbehrliche Ergänzung.“

Prof. Dr. Dr. e. h. *Ziegler* verlas sodann den wesentlichen Abschnitt aus der Satzung der *Alfred-Stock-Gedächtnis-Stiftung*:

„Von der Stiftung sollen jährlich hervorragende selbständige wissenschaftlich-experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der anorganischen Chemie mit einer goldenen Gedenkmünze mit dem Bildnis *Alfred Stocks* ausgezeichnet werden.“

Die Auszeichnung wurde verliehen an Herrn Prof. Dr. rer. nat. *Walter Hieber*, München.

Die Verleihungsurkunde hat folgenden Wortlaut:

Die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* verleiht anlässlich ihrer Hauptversammlung in Köln am 26. 9. 1951

Herrn Prof. Dr. rer. nat. *Walter Hieber*

Direktor des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München, dem hervorragenden Forscher auf dem Gebiet der Komplexverbindungen, der mit meisterhafter Beherrschung der präparativen Methoden und tiefem Verständnis der theoretischen Probleme das Gebiet der Carbonyl- und Nitrosyl-Verbindungen ausgebaut und für Wissenschaft und Technik gleich wertvolle Ergebnisse erhalten hat, den

*Alfred-Stock-Gedächtnispreis*

Prof. Dr. *Hieber* dankte für die ihm zuteil gewordene Anerkennung und die Unterstützung seiner Arbeiten und seiner Mitarbeiter.

„Eine besondere Ehre ist es mir, daß die schöne Medaille Bild und Name des Meisters und Forschers, *Alfred Stock*, trägt, dessen Schöpfungen mir oft Leitstern auf meiner wissenschaftlichen Laufbahn gewesen sind. Ich kann mich zwar nicht zu seinen direkten Schülern rechnen, aber es war mir vergönnt, während meiner Heidelberger Zeit ihn manchmal in Karlsruhe zu besuchen, dort auf seinen Wunsch über unsere Arbeiten, besonders die gerade entdeckten Carbonylwasserstoffe, denen er größtes Interesse entgegenbrachte, vorzutragen und mit ihm darüber zu diskutieren, sowie durch Besichtigung seiner Apparate, gewissermaßen durch seine Hand, experimentelle Anregungen zu empfangen. Ich denke hier dieser Zeit mit besonderer Dankbarkeit auch an Herrn Direktor Dr. *Mittasch*, der unsere Arbeiten mit Nachdruck unterstützte und uns so die Aufklärung von Problemen ermöglichte, an die sonst wohl kaum heranzukommen gewesen wäre. Auch die nachdrückliche und regelmäßige Unterstützung von Seiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich hier mit warmem Dank hervorheben.“

Es folgte die Verleihung der *Joseph-König-Gedenkmünze*, zu der Prof. *Ziegler* folgender ausführte: „Die neuere Entwicklung der Lebensmittelchemie in Deutschland, die mit der Gründung des Reichsgesundheitsamtes zwischen 1870 und 1880 und der Schaffung des ersten deutschen Nahrungsmittelgesetzes um 1879 beginnt, ist ganz wesentlich durch den Altmeister *Joseph König* beeinflußt worden. Er hat, wie nur

wenige, dieser Wissenschaftsdisziplin Inhalt und Ziel und damit Anerkennung verschafft. *Joseph König*, 1843 in Westfalen geboren, war ein Schüler von *Justus von Liebig* und *Friedrich Wöhler*. Er leitete 40 Jahre die landwirtschaftliche Versuchsstation Münster in Westfalen. Sein eigentliches Lebenswerk war die Erforschung der chemischen Zusammensetzung unserer Lebensmittel und Futtermittel sowie die Schaffung von brauchbaren, exakten Verfahren zu deren Untersuchung. Sein in mehrfachen Auflagen erschienenes siebenbändiges Hauptwerk: „Die Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ ist das heute noch zuverlässigste Kompaktum von internationalem Rang. Es ist für den Lebensmittelchemiker wie für den Ernährungsphysiologen unentbehrlich. Seit 1899 auch ordentlicher Professor an der Universität Münster, baute *König* die Lebensmittelchemie immer stärker zu einem abgeschlossenen Sondergebiet der Chemie aus. Er starb 1930 im Alter von 87 Jahren als Geh. Regierungsrat, Professor, vielfacher Ehrendoktor und Ehrenmitglied vieler in- und ausländischer wissenschaftlicher Gesellschaften. 1934 setzte der damalige *Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker* diesem verdienstvollen Gelehrten durch die Stiftung der *Joseph-König-Gedenkmünze* für hervorragende Verdienste um die Lebensmittelchemie ein dauerndes Erinnerungszeichen. Bis 1945 wurden die besten Lebensmittelchemiker mit dieser Gedenkmünze ausgezeichnet. Ich muß mir versagen, hier alle Preisträger zu nennen, aber wir finden unter ihnen z. B. *Adolf Beythien*, *Wilhelm Fresenius*, *Adolf Juckenack* und *Josef Tillmanns*. Heute besteht der *Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker* in seiner alten Form nicht mehr. Er war schon früher in der *Deutschen Gesellschaft für Lebensmittel-, öffentliche und gerichtliche Chemie* aufgegangen. Die Berufsvereinigung der deutschen Lebensmittelchemiker ist seit 1946 mit der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* verschmolzen und lebt als deren Fachgruppe Lebensmittelchemie als erste und eine ihrer größten Fachgruppen weiter. Gern ist der Vorstand der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* dem Antrag seiner Fachgruppe Lebensmittelchemie gefolgt, diese Ehrung in den Kreis der von der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* zu vergebenden Auszeichnungen aufzunehmen, zum Zeichen der engen Verbundenheit der Nahrungsmittelchemiker mit der gesamten Chemie, deren selbständiges Fachgebiet sie ist und bleiben muß.

Bei der ersten Verleihung nach sechsjähriger Unterbrechung hätte die *Joseph-König-Gedenkmünze* an erster Stelle dem so außerordentlich verdienten Kollegen Prof. Dr. *Johann Grossfeld*, einem Schüler und Mitarbeiter von *Joseph König*, verliehen werden müssen. Er ist leider gegen Kriegsende verstorben. Ihm gebührt heute unser besonderes Gedenken, wenn wir die *Joseph-König-Gedenkmünze* erneut den Lebenden weißen. Der Vorstand der Fachgruppe Lebensmittel-Chemie und die Leiter der örtlichen Arbeitskreise haben durch einen aus ihrer Mitte gewählten Ausschuß dem Vorstand der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* vorgeschlagen und dieser hat den Vorschlag angenommen, die *Joseph-König-Gedenkmünze* 1951 an Herrn Prof. Dr. Dr. *Willibald Diemair*, Frankfurt-Main, zu verleihen.“

Die Urkunde hat folgenden Wortlaut:

Herrn Prof. Dr. Dr. *Willibald Diemair*, Frankfurt am Main, Leiter des Instituts für Lebensmittelchemie der Universität Frankfurt/Main und Direktor des Städtischen Lebensmitteluntersuchungsamtes Frankfurt am Main verleiht die *Gesellschaft Deutscher Chemiker* auf Vorschlag der Fachgruppe „Lebensmittelchemie“ anlässlich ihrer Hauptversammlung in Köln am 26. 9. 1951 für seine richtungweisenden Arbeiten zur Einführung moderner, biochemischer, chemischer und physikalisch-chemischer Erkenntnisse in Lebensmittelchemie und Analyse und für seine Untersuchungen über die Veränderungen von Lebensmitteln und deren Inhaltsbestandteilen, wie z. B. Vitamine, bei technologischen Prozessen, womit er für die empirisch arbeitende Industrie exakte wissenschaftliche Grundlagen schuf, die *Joseph-König-Gedenkmünze*

Prof. Dr. Dr. *Diemair* dankte sodann für die Auszeichnung und gedachte seiner früheren Lehrer, insbesondere Geheimrat Prof. Dr. *Hans Fischer*, Prof. Dr. *Benno Bleyer*, Geheimrat Prof. Dr. *Heinrich Wieland*, der Proff. *Lüers* und *Rüdiger*, die ihm die Wege in seine wissenschaftliche Arbeit und den inneren Impuls für Lehre und Forschung gegeben haben.

„Möge es mir gelingen, auch über den modernen entseelten Materialismus hinweg eine akademische Jugend heranzuziehen, die gewillt, aber auch fähig ist, am Werk unserer großen deutschen Chemiker mitzuarbeiten, in ihrem Sinne zu wirken und zu schaffen und im Geiste eines *Emil Fischer* zu forschen, der einmal sagte: „Nur wer sich bescheidenen und einfachen Sinnes an die Wunder der Natur heranwagt, darf einmal hoffen, ihre Schleier zu lüften!“

## Festvorträge und Fachvorträge

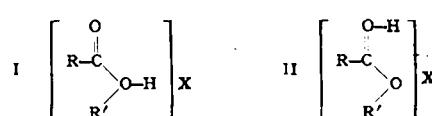
### Plenarvorträge am 26. September 1951

*H. KAUFFMANN*, Köln: *Kunstsätze Kölns.*

*H. MEERWEIN*, Marburg: *Über Oxoniumverbindungen der Säureester und Lactone.*

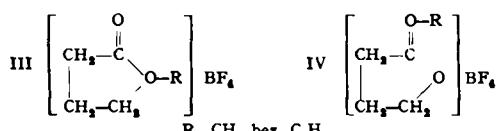
Seit den klassischen Untersuchungen von *Collie* und *Tickle* und A. v. *Baeyer* über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ist es bekannt, daß die Säureester und Lactone ebenso wie die Äther und andere sauerstoff-haltige organische Verbindungen basische Eigenschaften besitzen und sich mit Säuren und elektrophilen Metall- und Nichtmetallhalogeniden zu oxoniumsalzartigen Verbindungen vereinigen. Dagegen besitzt man keinerlei Anhaltspunkte dafür, welches der beiden Sauerstoffatome der

Säureester bzw. der Lactone das basischere ist, also das additionsfreudigere, unverbundene Elektronenpaar besitzt, ob also den Oxoniumsalzen der Säureester die Formeln I oder II zuzuschreiben sind.



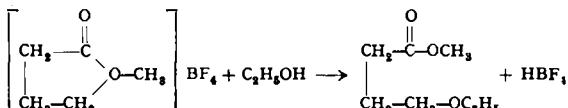
Durch Einwirkung von Trimethyl- bzw. Triäthyl-oxoniumfluoroborat auf Butyrolacton erhält man leicht vorzüglich kristallisierende tertiäre

Oxoniumsalze, für die die folgenden beiden Formeln zur Auswahl stehen:

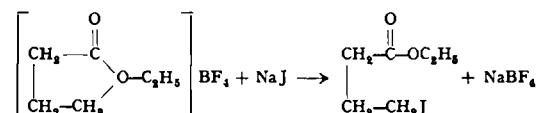


Durch Wasser werden die Salze momentan in Alkohol und Butyrolacton gespalten, was unter Berücksichtigung des Verhaltens der bereits früher beschriebenen (J. prakt. Chem. 147, 257), von den Ketonen abgeleiteten tertiären Oxoniumsalze für die Formel IV spricht. Dagegen sind die beiden folgenden Reaktionen einfacher mit der Formel III zu erklären.

1) Bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf das o-Methyl-butyrolacton-oxoniumfluoroborat entsteht in einer Ausbeute von 83% der Äthoxybuttersäure-methylester



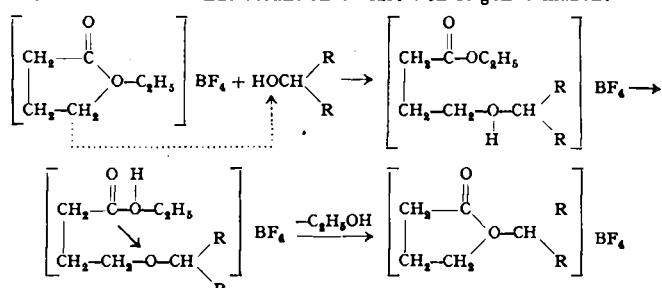
2) Mit Jodnatrium in Acetonitril-Lösung erhält man sehr glatt den  $\gamma$ -Jodbuttersäureester



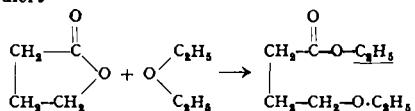
Unter Zugrundelegung der Formel IV hätte man bei der ersten Reaktion das Auftreten von Diäthyläther, bei der zweiten dasjenige von Jodäthyl erwarten sollen.

Die folgenden überraschenden Umsetzungen, die die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit der tertiären Oxoniumsalze erneut erkennen lassen, stehen mit der Formulierung III in gutem Einklang.

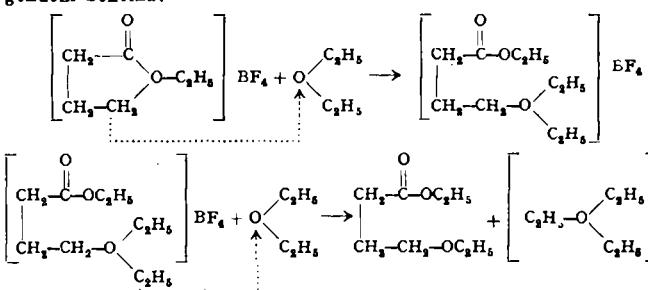
Bei der Einwirkung sekundärer Alkohole wird das o-Äthylbutyrolacton-oxoniumfluoroborat in fast momentan verlaufender Reaktion in neue Oxoniumsalze umgewandelt, in denen die Äthyl-Gruppe durch die dem angewandten Alkohol entsprechende sekundäre Alkygruppe ersetzt ist. Die auffallende Reaktion erklärt sich folgendermaßen:



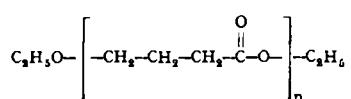
Eine Stütze für diese Auffassung liefert das Verhalten des O-Äthylbutyrolacton-oxoniumfluoroborats gegenüber Diäthyläther. Bei der Einwirkung von Triäthyl-oxoniumfluoroborat auf eine ätherische Lösung von Butyrolacton erhält man in einer Ausbeute von ca. 25% den  $\gamma$ -Äthoxybuttersäure-äthylester, d. h. es hat sich unter dem katalytischen Einfluß des Triäthyl-oxoniumfluoroborats eine Molekel Äther an das Butyrolacton addiert



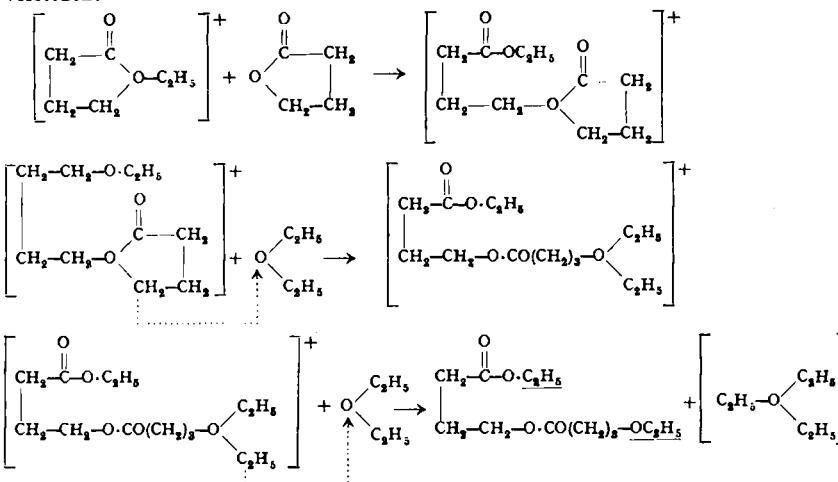
Die Erklärung für diese ungewöhnliche Reaktion ergibt sich aus folgendem Schema:



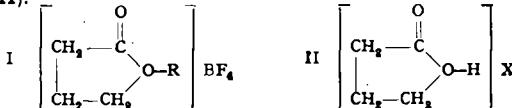
Neben dem  $\gamma$ -Äthoxy-buttersäureester erhält man in erheblicher Menge höhersiedende Produkte, die durch Anlagerung von 1 Mol. Äther an 2, 3 oder mehr Molekülen Butyrolacton entstanden sind. Sie stellen kettenförmige Polymerisationsprodukte des Butyrolactons dar, in denen an die Enden der Kette eine Molekel Äther addiert ist:



Ihre Entstehung ist an Hand des folgenden Formelschemas leicht zu verstehen:

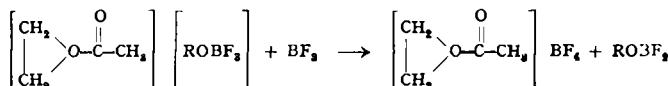


Die geschilderten Reaktionen sprechen dafür, daß in den O-Alkylbutyrolacton-oxoniumfluoroboraten die Alkylgruppe an das Äthersauerstoffatom gebunden ist (Formel I). Das gleiche gilt dann wahrscheinlich auch für das Proton in den Säureanlagerungsprodukten des Butyrolactons (Formel II).

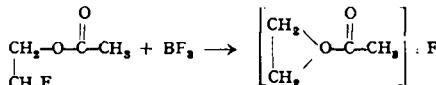


Von den Carbonsäureestern konnten bisher keine kristallinischen tertiären Oxoniumsalze erhalten werden. Dagegen beweisen die Umsetzungen der Anlagerungsprodukte von BF<sub>3</sub> an Essigsäuremethylester- und -äthylester, daß in ihnen das BF<sub>3</sub> gleichfalls an das Äthersauerstoffatom gebunden ist. Sie addieren sich an Äthylenoxyd und Epichlorhydrin in Form der Bruchstücke CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> und [ROBF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>:

Aus dem primär gebildeten Oxoniumsalz entsteht durch Disproportionierung oder durch Umsetzung mit einem zweiten Mol. BF<sub>3</sub> das auf-fallend beständige Acetyl-dimethylen-oxoniumfluoroborat:



Seine Konstitution folgt aus der weiteren sehr glatt verlaufenden Synthese



Das Oxoniumsalz wird durch Wasser sehr glatt in Glykolmonoacetat und HBF<sub>4</sub> gespalten. NaJ und HBr liefern quantitativ  $\beta$ -Jod- bzw.  $\beta$ -Brom-äthylacetat. Mit Alkohol entstehen nebeneinander das Acetat des Glykolmonoäthyläthers und Essigsäureäthylester. Mit Dimethylpyron erhält man unter ausschließlicher Ablösung der Acetylgruppe das Acetyl-dimethyl-pyriliumfluoroborat.

Diese Ergebnisse liefern die experimentelle Grundlage für das Verständnis der Wirkungsweise der Wasserstoffionen bei der Veresterung, der sauren Esterhydrolyse und der durch Säuren bewirkten Umesterung.

K. ALDER, Köln: *Ergebnisse und Probleme der Dien-Synthese*<sup>1</sup>.

Vortr. berichtete über die Entwicklung der Dien-Synthese und ihre Bedeutung für die chemische Forschung und die chemische Technik. Er teilte ferner eigene neue Ergebnisse mit.

G. F. HÜTTIG, Graz und R. KIEFFER, Reutte: *Pulvermetallurgie und ihre wissenschaftlichen Grundlagen*<sup>2</sup>.

Die Verwendung von Metallpulvern in Sinterwerkstoffen ist in den letzten Jahren auf etwa 3500 bis 4000 t pro Monat gestiegen. Bei der Erzeugung von Kupferpulver herrschen die Elektrolyse, bei derjenigen von Eisenpulver Reduktions- und zum Teil auch Zerstäubungsverfahren vor. Der Aufschwung der Titan- und Zirkonmetallurgie sowie die großtechnische Erzeugung von duktilem Vanadin und Uran bringen Fortschritte bei elektrothermischen Pulver-Herstellungsverfahren. — Bei der Erzeugung von hochschmelzenden Metallen ist einerseits die Erzeugung bis zu 100 kg großen Sinterblöcken, beispielsweise aus Molybdän, andererseits die Vervollkommenung der Lichtbogen-Schmelztechnik zu verzeichnen. Aus Molybdän-Pulver werden bereits mehrere hundert Kilo schwere Blöcke erschmolzen. Wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete des Oberflächenschutzes erlauben die Verwendung von Molybdän bei Temperaturen bis zu 1700° an Luft. Bei den Sinter-Hartmetallen setzen sich die WC-TiC-TaC-Legierungen auch in Europa verstärkt durch. Neben den Carbiden kommt den Boriden und Siliciden der Übergangselemente besonders als Hochtemperaturwerkstoffe steigende Bedeutung zu. Die Strukturen vieler neuer Borid- und Silicidphasen wurden ermittelt. Auf dem Gebiete poröser Sinterkörper, die als Fe-führungsbander und quecksilber-durchlässige Nickelnäpfchen für Zündkerzen im letzten Kriege eine bedeutende Rolle gespielt haben, zeigt sich neuerlich verstärkte industrielle Aktivität. Es wurden kürzlich Gleitlager mit großen i-<sup>2</sup>) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

Ölreserveräumen entwickelt. Der Ausstoß an gesinterten Magneten hat eine Erzeugung von 50 Monatstonnen auf der Welt überschritten. Es ist auch sintertechnisch möglich, an die Güterwerte geschmolzener, richtungsmagnetisierter Magnete heranzukommen. Die Erzeugung von gesinterten Teilen aus Sinterisen, Sinterstahl, Sinterbronze, hat in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. Die von Deutschland ausgegangene Entwicklung von Sinterstahl macht auch in Amerika erhebliche Fortschritte, insbesondere nach Richtung vergüteter oberflächengeschützter Kupfer-Eisen-Stähle. Abschließend wurden Arbeitsrichtungen der Grundlagenforschung besprochen, die von der Pulvermetallurgie angeregt wurden.

K. MOTHES, Gatersleben: *Chemische Physiologie der Pflanzen-Alkaloide<sup>3)</sup>.*

Erst in den letzten zehn Jahren ist es gelungen, das Rätsel um die Stellung der Alkaloide im pflanzlichen Stoffwechsel einer Lösung zuzuführen. Mit einer alten und einfachen Methode, dem Ppropfungsversuch, gelang es, die Wurzel als Hauptbildungssstätte von einer ganzen Reihe der bedeutsamsten Alkaloide nachzuweisen. Ppropft man Tollkirsche auf Tomatenwurzel, bleibt erstere fast alkaloidfrei; wächst Tomate auf Tollkirschenwurzel, wird jene hyoszyamin-führend in Stengel, Blatt, Blüte und Frucht. Ähnliches gilt für die Alkaloide des Tabaks, der Lupinen usw. Die Annahme, die Tomatenpflanze werde durch die Tollkirschenunterlage zu einer Umprägung ihres Stoffwechsels veranlaßt und befähigt, nun auch Hyoszyamin zu bilden, erwies sich als Irrtum. Die chemische Änderung der Tomate beruht auf dem Zustrom von Stoffwechselprodukten der artfremden Wurzel. Solche Stoffe können aber in dem neuartigen Milieu sekundäre Änderungen erfahren. So kann das aus der Wurzel aufsteigende Nikotin im Sproß zu Nornikotin umgewandelt, das aus einer Stechapfelwurzel in eine aufgepropfte Kartoffelknolle einwandernde Hyoszyamin darin abgebaut werden. Daß die Wurzel, bisher als ein Organ der Verankerung und der Stofsaufnahme betrachtet, auch ein Ort spezifischer chemischer Tätigkeit ist, überrascht und beleuchtet manche Abhängigkeiten der verschiedenen Pflanzenteile in neuartiger Weise. Der Sproß des Tabaks, der Tollkirsche, des Stechapfels kann zweifellos ohne Alkaloide leben. Da es alkaloid-freie Mutanten gibt, sind im allgemeinen diese Stoffe auch für die Wurzel entbehrlich. Sie sind Nebenprodukte des Stoffwechsels, Ausdruck einer unvollkommenen stofflichen Ökonomie. Das schließt keineswegs aus, daß sie hier und da im Zuge der Phylogenie besondere Funktionen erlangen können. Der bevorzugte Ort der Alkaloid-Bildung ist das sich teilende, wachsende Gewebe der Wurzel. Wahrscheinlich spielt dabei das Phänomen einer aeroben Gärung eine besondere Rolle. Im Grunde sind es Produkte eines hydrierenden Stoffwechsels. Der Sproß ist nicht völlig unfähig, Alkaloide zu bilden. Seine Lebensbedingungen verhindern aber, die in ihm schlummernde chemische Qualität zu entfalten. Alkaloide stehen wohl mit dem Aminosäurestoffwechsel in Beziehung, sind aber nicht generell Produkte eines Eiweißabbaus oder einer Aminosäuren-Umwandlung. Im übrigen sind sie physiologisch nicht einheitlich. Die Solanine verhalten sich ganz anders als die übrigen Nachtschattengewächsalkaloide und haben engste Beziehungen zu den Saponinen. Auch die methylierten Purine stellen eine Sondergruppe dar. Das Studium der gegenseitigen Beeinflussung der Ppropfpartner lehrt uns weiter, daß die Alkaloide nur besonders auffällige, aber nicht die einzigen Wurzelstoffe sind, die dem Sproß weitergegeben werden. Vieles ist verborgen. Wir analysieren nur das, was sich durch Menge oder Wirkung verrät. So gehen mannigfache Wirkungen von der Unterlage auf das Ppropfreis aus, die sich besonders im Entwicklungsgang äußern. Sie können auch über Samen und Keimling in die nächste Generation hinein spürbar sein. Es handelt sich aber offenbar in allen von uns studierten Fällen nicht um eine erbliche Änderung, sondern um modifikative, also entwicklungsphysiologische und schnell abklingende Wirkungen. Daß solche aktive Substanzen wie Alkaloide, in einen artfremden Sproß durch Ppropfung eingebracht, auch Mutationen hervorrufen können, ist sehr wahrscheinlich.

Am 27. September 1951

O. WAHL, Leverkusen: *Der heutige Stand der Farbenphotographie<sup>4)</sup>.*

Die meisten der zahlreichen farbenphotographischen Verfahren haben sich in der Praxis gar nicht oder nur auf Sondergebieten durchsetzen können. Das gilt besonders für die Verfahren mit additiver Bildwiedergabe. Auch die subtraktiven Verfahren, soweit sie von größerer und steigender praktischer Bedeutung sind, beschränken sich auf wenige bewährte Verfahrenstypen:

- 1) Verfahren der Dreifarbenphotographie und
- 2) Mehrschichtenverfahren.

Zu der ersten Gruppe zählen die bekannten Farbdruckverfahren, gekennzeichnet durch die relativ komplizierte Aufnahme- und Verarbeitungstechnik:

3 separate Aufnahmen hinter Auszugsfiltern (Blau, Grün, Rot) auf Schwarz-Weiß-Material, Überführung der Auszugsnegative auf photomechanischem Wege in Klischees, Einfärbung in den Teilbildfarben (Gelb, Purpur, Lilagrün) und Vereinigung zum Gesamtbild durch Übereinanderdrucken.

Ihre Anwendung ist beschränkt auf Gebiete mit hoher Auflageziffer, z. B. auf die Illustrations- und Reprotechnik. Eine spezielle Ausführungsform für die Kinefilm ist das amerikanische Technicolor-Verfahren.

Zur zweiten Gruppe gehören die neueren Mehrschichten-Farb-Verfahren mit chromogener Entwicklung. Die Komplikation der Farbwiedergabe ist in den Aufbau der Materialien verlegt, die Anwendungs- und Verarbeitungs-Technik ist relativ einfach, so daß die Konkurrenzfähigkeit

<sup>3)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>4)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.; vgl. auch diese Ztschr. 62, 274 [1951].

keit mit der Schwarz-Weiß-Photographie auf allen Gebieten gegeben ist:

Die drei Teilbild-Emulsionen sind auf gemeinsamem Schichtträger zu einem einzigen photographischen Element vereinigt. An Stelle der Farbtrennung durch Auszugsfilter tritt die selektive Farbempfindlichkeit der Schichten. Die Entwicklung der latenten Bilder zu den Silberbildern ist gekoppelt mit einer Farbstoffsynthese, indem der oxydierte Diaminentwickler mit anwesenden Kupplersubstanzen reagiert. Die Erfolge der modernen Mehrschichten-Farbenphotographie beruhen auf den Fortschritten der Halogen Silber-Emulsionstechnik, auf dem Ausbau der Chemie der Cyanfarbstoffe (Sensibilisatoren) und dem Ausbau der Chemie der Farbkuppler und Entwickler. Die Wiedergabe der Helligkeits- und Farbwerte im Bilde ist letzten Endes abhängig von den chemischen und optischen Eigenschaften der Bildfarbstoffe. Die von der theoretischen Forderung abweichende Lichtabsorption der Bildfarbstoffe führt zwangsläufig zur Verfälschung der Bildwerte, besonders beim Negativ-Positiv-Prozeß. Unter den angewandten Korrekturmäßigkeiten sind die der farbigen Masken am interessantesten, wobei während der chromogenen Entwicklung aus farbigen Kupplersubstanzen andersfarbige Bildfarbstoffe entstehen.

W. FISCHER, Hannover: *Über Fortschritte und Probleme der analytischen Chemie<sup>5)</sup>.*

Es wird an ausgewählten Beispielen der analytischen Chemie gezeigt, welche Fortschritte erzielt worden sind und in welche Richtung die wichtigsten derzeitigen Entwicklungslinien dieser Disziplin weisen.

Es werden u. a. besprochen: Fällungen und Trennungen, Verwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse, elektrolytische und potentiometrische Verfahren (z. B. Elektrolyse bei konstantem Kathodenpotential), Kolorimetrie, Emissions- und Absorptions-Spektralanalyse (einschl. Spektralphotometrie, „Quantometer“, Flammenspektrometrie), Massenspektrometrie, Gasanalyse, Chromatographie mit Adsorbentien und Ionen austauschern, Verwendung von radioaktiven Isotopen. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren, ihre Leistungsfähigkeit und ihre Eignung für bestimmte Aufgabenbereiche werden diskutiert. Es ergibt sich in großen Zügen folgendes: Je weitergehend ein Verfahren automatisiert ist, desto größer die Analysengeschwindigkeit, desto geringer die Betriebskosten, aber desto größer die Anschaffungskosten der Apparatur und desto kleiner der Anwendungsbereich. So wird trotz der erstaunlichen Fortschritte der physikalischen Methoden die rein chemische Analyse auch in Zukunft für viele Zwecke ihre unverminderte Bedeutung beibehalten. – Als Sondergebiete werden u. a. Spurenanalyse, Ultramikroanalyse, „statistische“ Analyse und die Probleme der Probenahme erwähnt.

Nach Bedeutung, Leistung und Umfang darf die analytische Chemie heute beanspruchen, als selbständige Disziplin innerhalb der Chemie zu gelten. Sie wird den ihr in Zukunft gestellten Aufgaben nur gerecht werden können, wenn sie sich auch als reine Wissenschaft betätigt, d. h. wenn grundlegende und systematische Forschung auf dem Gebiet der analytischen Chemie betrieben werden. Daraus ergeben sich bestimmte Forderungen für die Pflege der analytischen Chemie an den Hochschulen, für die Organisation von Gemeinschaftsarbeiten und für die Ausbildung des Nachwuchses.

Am 28. September 1951

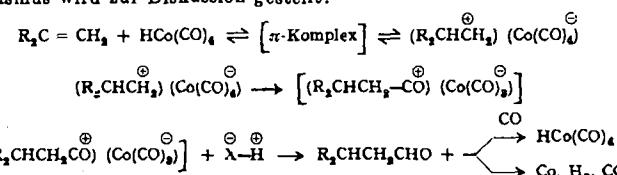
E. MÜLLER, Eichtersheim: *Wesen und Bedeutung freier Radikale<sup>6)</sup>.*

Vortr. gab eine ausführliche Übersicht über die bisher auf diesem Gebiet erhaltenen Ergebnisse und ihre Bedeutung für die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie und die chemische Technik.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten: *Über die Aldehyd-Reaktion von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff und verwandte Umsetzungen<sup>7)</sup>.*

Unter Aldehyd-Reaktion wird die katalytische Anlagerung von CO und H<sub>2</sub> an olefinische Doppelbindungen verstanden. Die Bezeichnung „Oxo-Synthese“ hierfür sollte zumindest im wissenschaftlichen Schrifttum unterbleiben, weil diese Reaktion – außer beim Äthylen – nur Aldehyde, nicht jedoch auch Ketone liefert<sup>8)</sup>. Auch liefert die Hydrierung der Aldehyde primäre Alkohole und nicht etwa Oxo-Alkohole.

Diese Hochdruck-Reaktion wurde 1938 auf Grund von Mikrobestimmungen des Propion-aldehyds vorausgesagt, welcher sich aus Nebenreaktion bei der Normaldruck-Fischer-Tropsch-Synthese an Kobalt-Kontakten bildet, wenn dem Synthesegas Äthylen zugesetzt wird. Experimentelle Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Reaktion nicht über Radikale, sondern über Krypto-Ionen verläuft, wobei HCo(CO)<sub>4</sub> als der eigentliche Katalysator anzusehen ist. Folgender Mechanismus wird zur Diskussion gestellt:



Die einstufige Alkohol-Synthese aus Olefin, Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol ist zwar möglich, aber bis heute ohne technische Bedeutung, weil die gleichzeitige Olefin-Hydrierung noch nicht unterdrückt werden konnte. Die Aldehyd-Reaktion kann technisch auf sehr verschiedene Art und Weise durchgeführt werden, weil der Katalysator auf mindestens 7 verschiedene Arten angewandt werden kann, teils in Form von metallischem Kobalt, teils als

<sup>5)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>6)</sup> O. Roelen, diese Ztschr. 60, 213 [1948].

<sup>7)</sup> gestrichen.

Lösungen von Kobalt-Verbindungen, teils als Kobalt-carbonyle in Dampfform. Die Aldehyd-Synthese wird heute an mindestens 16 verschiedenen Stellen des In- und Auslandes in Laboratorien und Versuchsanlagen bearbeitet und in zwei Anlagen technisch durchgeführt. Weitere Großanlagen sind im Bau.

#### G. KORTÜM, Tübingen: *Ordnungszustände in Flüssigkeitsgemischen<sup>9)</sup>.*

Der Zustand von Flüssigkeiten ist gegenüber den nahezu ideal geordneten Zuständen kristallisierter Stoffe dadurch charakterisiert, daß er eine Nah- bzw. Nachbarschaftsordnung aufweist im Gegensatz zur Fernordnung fester Körper. Daher ist für das Verständnis des flüssigen Zustandes der Übergang Ordnung  $\rightleftharpoons$  Unordnung besonders wichtig, woraus hervorgeht, daß hier Entropie-Betrachtungen eine Rolle spielen müssen. Ferner ist es charakteristisch, daß über den Zustand von Gemischen mehr Aussagen möglich sind als über den Zustand reiner Flüssigkeiten, weil die Untersuchung von makroskopischen Eigenschaften und von Mischungseffekten als Funktion des Molenbruches recht gute Einblicke in die Flüssigkeitsstruktur ermöglicht. Man ist noch sehr weitgehend auf derartige indirekte Methoden angewiesen, weil direkte Untersuchungen des Ordnungszustandes, etwa durch Beobachtung von Röntgen-Interferenzen, bisher noch keine sicheren Schlüsse zulassen.

Um das sehr verwinkelte Gebiet der Mischungen zu übersehen, hat man eine Systematik der Mischphasen eingeführt, indem man zur Charakterisierung gewisser Grenztypen von Mischungen die thermodynamischen Mischungseffekte heranzieht. Man unterscheidet so ideale, reguläre, athermische und irreguläre Mischungen, je nach den gemachten Voraussetzungen über die Mischungswärmen und Mischungsentropien.

Während die Thermodynamik die Mischungseffekte beschreiben und quantitativ durch die Zustandsfunktionen darstellen kann, vermag sie über die Gründe für Abweichungen vom idealen Verhalten nichts auszusagen. Hier müssen zusätzliche molekular-theoretische Überlegungen angestellt werden, mit deren Hilfe sich die Abweichungen von den idealen Gesetzen deuten und nach Möglichkeit auch quantitativ erfassen lassen. Die hierfür entwickelten teils experimentellen, teils statistischen Methoden werden an einzelnen Beispielen demonstriert.

#### Einzelvorträge

Am 27. September 1951

**L. HORNER und G. PODSCHUS, Frankfurt/M.: Zur Existenz von Durchgangsradikalen (vorgetr. von L. Horner).**

Es wurde früher gefunden, daß Diarylperoxyde in Gegenwart von tertiären Aminen in Radikale zerfallen, welche durch ihre Fähigkeit, Polymerisation auszulösen sowie durch die Autoxydation der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnten (Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950]; 573, 35 [1951]).

Elementares Chlor bzw. unterchlorige Säure, welche auch formal eine enge Verwandtschaft mit den Peroxyden aufweisen, reagieren mit Trimethylamin ebenfalls unter Erzeugung von Radikalen (Chlor-Atomen). Diese können als Keim einer Polymerisation wirken und z. B. Acrylnitril in Polyacrylnitril überführen. In Abwesenheit eines geeigneten Monomeren erfolgt über Zwischenstufen zunächst die Substitution von Wasserstoff in Nachbarstellung zum Stickstoff durch Chlor und anschließend Zerfall in Aldehyd und sekundäres Amin. (Oxydative Entalkylierung)

Gemischt aliphatisch-aromatische tertiäre Amine (z. B. Dimethyl-anilin) vermögen Chlor bzw. unterchlorige Säure nicht zum Zerfall in nachweisbare Radikale anzuregen (keine Polymerisation). Vielmehr tritt sofort ein Linbau von Chlor in den aromatischen Kern ein. Die Reihenfolge der Substitution ist eine Funktion der Protonenbeweglichkeit in den Zwischenstufen und geschieht in der Reihenfolge: 4,2,7,6,8. Zur Definition „Durchgangsradikals“ s. diese Ztschr. 62, 360 [1950].

Farbstofftyp der Merocyanine besonders glatt beim Erhitzen von Cyanin mit Oxonol-Komponenten in Formamid. Selbst Komponenten, die allein kein Trimethincyanin bzw. Oxonol liefern, eignen sich hier. Der primäre Angriff des Formamids erfolgt jeweils an der aktivierteren der beiden Komponenten; daneben entstehen die Merocyanine auch aus vorgesbildetem Trimethincyanin und Oxonol durch gegenseitige Verdrängung einer Farbstoffhälfte.

Aussprache:

**O. Riester, Leverkusen:** Im A. P. 2487881 von E. B. Knott sind derartige Synthesen u. a. mit Formamid als Brückebildner beschrieben. Auch die Herstellung der Zwischenprodukte (Hemicyanine) gelingt mit Formamid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. **Vortr.:** Dieses Patent ist mir unbekannt. **W. Retter, Leverkusen:** Die Proportionierungen der geschilderten Art liegen auch bei Kondensationsprodukten aromatischer Aldehyde mit Methylphenyl-pyrazolonen vor. Kondensiert man im Verhältnis 1 : 1, erhält man rote Methine, im Verhältnis 1 : 2 entstehen farblose Dipyrazolonyl-phenylmethane. Letztere disproportionieren sich mit einem weiteren Mol Aldehyd wieder zu 2 Mol roter Methine. Aus den Methinen können auch durch Kondensation mit einem anderen Pyrazolon-Derivat unsymmetrische Dipyrazolonyl-methane erhalten werden.

**H. BREDERECK, Stuttgart: Synthesen in der Purinreihe<sup>10)</sup>.**

**V. WOLF, Hamburg: Über substituierte Propargylamine.**

Als erste hatten Paal, Hermann und Heupel durch Umsatz von Propargylamin mit Alkyhalogeniden sekundäre Propargylamine dargestellt. In der BASF wurden später aus Alkylol-diaminen und Acetylenen tertiäre dialkyl-substituierte Propargylamine gewonnen. Die zweite Methode wurde jetzt auf sekundäre aliphatische und sekundäre aromatische und tertiäre aliphatisch-aromatische Propargylamine ausgedehnt, während die von der BASF hergestellten Verbindungen durch Synthese auf einem anderen Wege bestätigt wurden. Erstmals wurden sekundäre aromatische und auch tertiäre aromatische Propargylamine mit 2 Propargyl-Resten dargestellt. Die Fähigkeit dieser Verbindungen, mit Schwermetallsalzen die typischen Acetylen-Verbindungen zu geben, ist unterschiedlich und wechselt stark mit dem Charakter der Substituenten am Stickstoff. Die Halogenaddition an die Dreifachbindung verläuft unterschiedlich. Bei sekundärem Propargylamin werden unter Halogenwasserstoff-Entwicklung Substanzen mit einem oder drei Halogenatomen gebildet, was vermutlich einen Ringschluß bedeutet. Wird die Imino-Gruppe durch Acylierung geschützt, so erhält man Polymerisate, und zwar von Chlor zum Jod in zunehmendem Maße. Hier kann die noch eine Doppelbindung tragende Di-Halogen-Verbindung isoliert werden. Die Halogenadditionsprodukte werden unter alkalischen und sauren Bedingungen und mit Silberoxyd versetzt und die Folgeprodukte als p-Nitro-phenylhydrazone beschrieben. In Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff wird dabei ein unterschiedliches Verhalten festgestellt. Die Stabilität von Propargylaminen allgemein bei Additionen verschiedener Art an die Dreifachbindung wird weiter untersucht.

**K. BRAND, Marburg/Lahn: Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze und die bathochrome Wirkung der Methylmercapto-Gruppe<sup>11)</sup>.**

Die bathochromen Wirkungen der Methylmercapto- und der Dimethylaminogruppe gleichen einander sehr, aber erstere hat eine viel geringere Neigung zur Eigensalzbildung als letztere. Die Lösungen der 2-Methylmercapto-, der 2,2'-Di(methylmercapto)- und der 2,2',2''-Tri(methyl-mercapto)-triphenylcarboniumsalze sehen gelbstichig grün aus, die der 4-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze rotviolett, die der 4,4'-Di(methylmercapto)-triphenylcarboniumsalze grünstichig blau und die der 4,4'',4'''-Tri(methylmercapto)-triphenylcarboniumsalze blauviolett. Die beiden zuletzt genannten farbigen Lösungen zeigen mit hin die gleiche Farbe und nahezu das gleiche Absorptionsspektrum wie Malachitgrün ( $4,4' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) und Kristallviolett ( $4,4',4''' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Aber im Gegensatz zum Malachitgrün und Kristallviolett sind die diesen entsprechenden Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze nur sehr wenig beständig gegen Hydrolyse<sup>12)</sup>. Gemeinsam mit Erich Goeres, Reinhard Hebernehl, Walter Rössel † und Johannes Thomas wurden zahlreiche Triphenylcarbinole dargestellt, welche neben Methylmercapto-Gruppen noch andere auxochrome Gruppen enthalten.

Die farbigen Lösungen einiger dieser Carbinole in Säuren und deren leichte hydrolytische Spaltung wurden gezeigt. Ferner wurden die Absorptionskurven der halochromen Abkömmlinge der Carbinole projiziert, sowie über die Beständigkeit der halochromen Lösungen gegen 96 proz. Alkohol sowie über die Leitfähigkeit einiger Carbinole und Triarylmethylchloride in flüssigem Schwefeldioxyd berichtet.

**WALTER FRANKE und H. MEISTER, Marl: Über die Umsetzung von Diacetylen mit Formaldehyd.**

Diacetylen<sup>13)</sup> setzt sich mit Paraformaldehyd in Äther in Gegenwart von Ätzkali praktisch quantitativ zu Hexadiindiol um<sup>14)</sup>; die Reppe-Synthese mit Formalin-Lösung gelingt hier nicht mit Cu-acetylid, sondern nur mit Ag-acetylid<sup>15)</sup>.

Es wurde gefunden, daß sich Diacetylen mit Paraformaldehyd oder Formalin-Lösung auch umsetzt, wenn man in wäßrig-alkoholischer Lösung arbeitet<sup>16)</sup>. In Gegenwart von mindestens molaren Mengen Ätzkali erhält man bei 25° mit 80% Ausbeute Hexadiindiol; beim Arbeiten mit katalytischen Mengen Alkali bei 50–70° erhält man jedoch neben Hexadiindiol beträchtliche Mengen Nebenprodukte. Isoliert wurde nach der

<sup>10)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>11)</sup> Die Versuche wurden seinerzeit im Chemischen und im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Gießen ausgeführt.

<sup>12)</sup> S. z. B. K. Brand, O. Stallmann, W. Groebe und H. Stein, J. prakt. Chem. [2] 109, 1–40 [1924] u. dieses Ztschr. 35, 321 [1922].

<sup>13)</sup> P. Baumann, Angew. Chem. B 20, 257 [1948]; F. Zobel, a. a. O. S. 260.

<sup>14)</sup> Franke und Weissbach, Schw. P. 233566 (I.G.).

<sup>15)</sup> Franke und Weissbach, DRP.-Anmeldung J 72678 (I.G.).

<sup>16)</sup> Meister und Franke, DP.-Anmeldung C 2112 IV d/12 o.