

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 Flüssigkeitsgemischen⁹⁾.*

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. Dimethylanilin) 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].

Aussprache:

R. Pummerer, Erlangen: Die andere Reaktionsweise des Dimethylanilins gegenüber Trimethylamin mit Chlor ist wohl schon damit begründbar, daß das einsame Elektronenpaar des Dimethylanilins mit den π -Elektronen des Benzolkernes gekoppelt ist.

S. HÜNIG, Marburg: *Formamid als Methinbrückenbildner⁹⁾.*

Mit Hilfe energiereicher Ameisensäure-Derivate lassen sich bekanntlich reaktive Methylen-Gruppen durch Methin-Brücken verknüpfen. Es wurde nun gefunden, daß auch Formamid bei genügender Reaktivität der Methylen-Gruppen glatt die Brücke zu schlagen vermag. Besonders Trimethineyanine, Oxonole und Merocyanine lassen sich so gewinnen. Da Formamid zugleich als Lösungsmittel dient, ergeben sich viele Vorteile; vor allem werden die Farbstoffe fast stets in wohl ausgebildeten Kristallen sofort rein erhalten. Die Ausbeuten hängen stark von der Reaktivität der Methylen-Gruppe sowie der Beständigkeit von Komponenten und gebildeten Farbstoffen unter den Reaktionsbedingungen ab. Aus N-Äthyl-2-methyl-benzthiazoliumsalzen entsteht bis 65% Thiazolpurpur, während die β -Naphthothiazol- und Chinolin-Derivate weniger symmetrisches Trimethineyanin liefern. Acetamid u. a. reagieren praktisch nicht, dagegen Dimethylformamid, wenn auch schwächer. Daraus folgt, daß die Primärreaktion an der Formyl-Gruppe einsetzt. Zwischenstoffe lassen sich nicht fassen. Entsprechend liefern Komponenten wie N-Äthylrhodanin, Pyrazolone u. a. in glatter Form die symmetrischen Oxonole. Lediglich bei Barbitur- und Thiobarbitursäure bleibt die Reaktion quantitativ auf der Stufe der Aminomethylen-Verbindung stehen. Das symmetrische Oxonol wird hier in unreiner Form mit Dimethylformamid erhalten. Überraschenderweise bildet sich der unsymmetrische

⁹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 473, 474 im Druck.

Farbstofftyp der Merocyanine besonders glatt beim Erhitzen von Cyanin mit Oxonol-Komponenten in Formamid. Selbst Komponenten, die allein kein Trimethineyanin 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 Trimethineyanin 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 Purinreihe¹⁰⁾.*

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 verseift 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-Gruppe¹¹⁾.*

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 Hydrolyse¹²⁾. 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 bathochromen Abkömmlinge der Carbinole projiziert, sowie über die Beständigkeit der bathochromen 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.*

Diacetylen¹³⁾ setzt sich mit Paraformaldehyd in Äther in Gegenwart von Ätzkali praktisch quantitativ zu Hexadiindiol um¹⁴⁾; die Reppe-Synthese mit Formalin-Lösung gelingt hier nicht mit Cu-acetylid, sondern nur mit Ag-acetylid¹⁵⁾.

Es wurde gefunden, daß sich Diacetylen mit Paraformaldehyd oder Formalin-Lösung auch umsetzt, wenn man in wäßrig-alkoholischer Lösung arbeitet¹⁶⁾. 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

¹⁰⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

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

¹²⁾ 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].

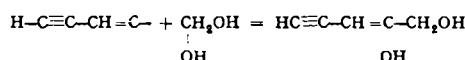
¹³⁾ P. Baumann, Angew. Chem. B 20, 257 [1948]; F. Zobel, a. a. O. S. 260.

¹⁴⁾ Franke und Weissbach, Schw. P. 233566 (I.G.).

¹⁵⁾ Franke und Weissbach, DRP.-Anmeldung J 72678 (I.G.).

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

Hydrierung Hexantriol-1,2,6 sowie Pentandiol-1,2. Diese Stoffe können aus der Umsetzung von Formaldehydhydrat mit einer Isoform des Diacetylen entstanden sein:



F. WEYGAND, Heidelberg: ¹⁴C-Folinsäure, ¹⁴C-Guanin, p-⁸²Bromphenylhydrazin, 5-⁸²Bromuracil.

Aus ¹⁴C-Methanol wurde über ¹⁴C-Formaldehyd durch Kondensation mit Acetaldehyd Acrolein-3-¹⁴C gewonnen. Dieses wurde in Acroleindibromid übergeführt und mit ihm der Verlauf der Folinsäure-Synthese studiert. Es ergab sich, daß die CH₂Br-Gruppe die Methylen-Brücke der Folinsäure liefert. – Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das die Gewinnung von Guanin-8-¹⁴C aus 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und ¹⁴C-Ameisensäure gestattet, ohne daß eine isotopische Verdünnung bei der Synthese erfolgt. Mit diesem Guanin konnte gezeigt werden, daß *Lactobacillus leichmannii* 313 Guanin in Adenin verwandelt. – Mit radioaktivem p-⁸²Rromphenylhydrazin wurden Austauschreaktionen an Zuckerosazonen ausgeführt, aus denen sich Ergebnisse über die Ringweite der Osazone ableiten lassen. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, daß bei der Osoziazol-Bildung aus Glukose-p-bromphenylosazon der an C₁ haftende Phenylhydrazinrest das abgespaltene p-Bromanilin liefert. – Mit 5-⁸²Bromuracil konnte gezeigt werden, daß dieses von *Streptococcus faecalis R* aufgenommen wird und daß vermutlich diese Verbindung in Thymonukleinsäure an Stelle von Thymin eingehaut wird.

H. FINK, Köln: Vitaminbilanzen bei der Hefegärung und ihre physiologische Bedeutung.

WILHELM FRANKE, Köln: Über purinoxydierende Fermente aus Schimmelpilzen.

Es war beobachtet worden, daß eine Reihe von Schimmelpilzen der Gattungen *Mucor*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* und *Alternaria* auf Harnsäure als einziger N-Quelle gutes Wachstum zeigten. Im Gegensatz zu älteren Befunden von Brunel (1939) an *Asp. niger* gelang es, in Wasserextrakten der Mycelien – in den meisten Fällen auch, wenn diese auf Nitrat gezüchtet worden waren – eine lösliche Uricase nachzuweisen. Die Eigenschaften des Enzyms wurden in zwei Fällen, an *Asp. fumigatus* und an *Alt. tenuis*, näher untersucht. Durch Ammoniumsulfat-Fällung wurde einstweilen eine etwa 20-fache Anreicherung der Rohextrakte erzielt. Die Enzyme von beiderlei Herkunft zeigten sehr ähnliche Eigenschaften, doch wird bei *Aspergillus* pro Harnsäuremoleköl 1 Atom O, bei *Alternaria* eine Moleköl O₂ aufgenommen. Beide Enzymtypen kommen auch anderweit bei Schimmelpilzen vor. Es handelt sich um typische Dehydrogenasen. Bei Vergiftung der gleichzeitig anwesenden Katalase (z. B. mit Hydroxylamin) kann Hydroperoxyd als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. O₂ kann aber auch durch andere Acceptor (Methylenblau, Indophenole) ersetzt werden, was für die tierische Uricase bisher nicht beobachtet worden war. Wie die letztere zeigt auch das Pilzenzym Empfindlichkeit gegen Blausäure. Der Respirationsquotient ist beim *Aspergillus*-Enzym durchweg ca. 2, beim *Alternaria*-Enzym fällt er während der Reaktion bis auf etwa 1 ab. Das erstere liefert fast quantitativ Allantoin (neben CO₂) als Reaktionsprodukt, ähnlich dem tierischen Ferment. Die tiefergehende Wirkung des *Alternaria*-Enzyms ist noch nicht restlos geklärt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß der Abbau auch hier über Allantoin, das vom Enzym nur wenig langsamer als Harnsäure oxydiert wird, verläuft. Die geringe Umsatzgeschwindigkeit der Allantoinäure im Vergleich zu Allantoin macht es andererseits unwahrscheinlich, daß dessen Oxydation über eine primäre Ringöffnung erfolgt. Nach den letzten Versuchen liefert die Allantoinoxydation kein CO₂, wohl aber eine Moleköl NH₃. Dies spricht für die Bildung von Oxonsäure, die als solche – ebenso wie Allantoin und Uroxansäure – schon lange als Produkt der rein chemischen Harnsäureoxydation in alkalischer Lösung bekannt ist.

Aussprache:

H. Albers, Mainz: Kann im sauren pH-Instabilitäts-Gebiet der Uricase Coferment-Dissoziation nachgewiesen werden? Vortr.: Eine solche Dissoziation ist noch nicht genauer untersucht, ist aber unwahrscheinlich, da die Aktivitätsminderung im schwach sauren Gebiet – im Gegensatz zu den Phosphatasen – schon in kurzer Zeit (15 min) eintritt. Wir halten eine Proteindenaturierung für wahrscheinlicher. O. Hoffmann-Ostenhof, Wien: Sprechen irgendwelche Befunde für eine Beteiligung, also eine Kopplung, des Cytochromsystems an die Purinoxydation bei den genannten Schimmelpilzen *in vivo*? Vortr.: Das ist noch nicht untersucht. Die Rolle des Cytochromsystems in Schimmelpilzen ist auch noch nicht völlig geklärt; nach Tamiya (1929) scheint es in *Aspergillus* nur in jungem Myzel dem Hauptweg der O₂-Übertragung darzustellen, um später wahrscheinlich von Flavinsystemen abgelöst zu werden.

K. R. DIETRICH, Berlin-Dahlem: Fortschritte auf dem Gebiet des Aufschließens und enzymatischen Verzuckerns von stärkehaltigen Rohstoffen für die Erzeugung von Äthylalkohol.

Es werden die neuen kontinuierlichen Verfahren zum Aufschließen und enzymatischen Verzuckern stärkehaltiger Rohstoffe für die Erzeugung von Äthylalkohol beschrieben. Sodann wird über eine vom Vortr. gefundene, verfahrenstechnische Lösung für die kontinuierliche enzymatische Verzuckerung berichtet, die im wesentlichen darin besteht, daß die zu verzuckernden Stoffe bei dem Unterdruck von etwa 0,2 ata in einem verhältnismäßig kleinen Reaktionsbehälter mit zwei Einsatzbehältern stufenweise, aber fortlaufend zunächst durch Verdampfungskühlung auf die Temperatur von 55°–62° C gebracht, dann mit dem jeweiligen Verzuckerungsmittel innig vermischt und schließlich innerhalb von etwa 2 min bis zu dem Endverzuckerungsgrad von etwa 70% verzuckert werden; die einzelnen Vorgänge werden durch Turbomischer unterstützt. Die üblichen Systeme von Schlangenrohren (Dämpf- und Ver-

zuckerungsschlangen) werden für die Kontinuität des Produktionsflusses nicht für erforderlich gehalten. Zur Betriebsvereinfachung bei dem Dämpfen des Gutes unter 10 atü und bei etwa 180° C ist nach Versuchen des Vortr. ein kleiner Druckbehälter mit Düsenerhitzer zu verwenden.

H. HELLMANN, Tübingen: Aminosäure-Synthesen mit Hilfe der Mannich-Reaktion.

Formaminomalonester, Formaldehyd und Piperidin setzen sich glatt zur tertiären Mannich-Base Piperidinomethyl-formamino-malonester um, welche in siedendem Xylool in Gegenwart von NaOH mit unsubstituiertem Indol sowie mit Malonester kondensiert werden kann; Totalhydrolyse der Kondensationsprodukte führt zu dl-Tryptophan bzw. dl-Glutaminsäure (Gesamtausbeute 72 bzw. 76%). Versuche zur Kondensation von Piperidinomethyl-formamino-malonester mit Oxindol- bzw. Dioxindol-Derivaten mit dem Ziel, Oxindol-alanin und Dioxindol-alanin zu synthetisieren (beide Aminosäuren kommen als Tryptophan-Metaboliten in Betracht), lieferten überraschende Ergebnisse: Während mit Oxindol und dessen Derivaten weder eine normale Mannich-Reaktion noch eine Kondensation mit der Piperidinesterbase erreicht werden konnte, tritt zwischen Dibenzoyl-dioxindol und Piperidinomethyl-formamino-malonester an Stelle einer Kondensation stets ein Austausch der Mannich-Gruppierung (Austausch von Dialkylaminomethyl gegen Wasserstoff) ein.

Dieser Austausch trat auch stets in umgekehrter Richtung ein, d. h. zwischen den Mannich-Basen von Dibenzoyl-dioxindol und Formamino-malonester und er wurde immer bei der erwähnten Tryptophan-Synthese beobachtet, wenn NaOH als Kondensationsmittel im Ansatz fehlte.

Aussprache:
F. Dengel, Mannheim: Wieviel NaOH wird bei der Kondensation des Indols mit Piperidinomethyl-formamino-malonester benötigt? Vortr.: Katalytische Mengen genügen.

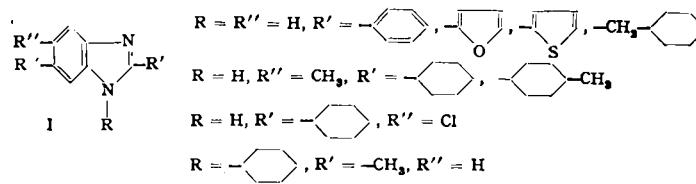
D. JERCHEL, Mainz: Benzimidazole und ihre Wirkung gegenüber Mikroorganismen sowie als Antihistaminica.

Zur Untersuchung der antimykotischen Wirkung wurde eine Reihe von 2-Stellung substituierten Benzimidazolen (I) dargestellt. Mit Vorteil kam dabei die Umsetzung von 1,2-Diaminobenzolen mit Aldehyden, deren Bisulfit-Verbindungen oder Acetalen durch kurzes Erhitzen in Nitrobenzol als Lösungs- und Dehydrierungsmittel bei dessen Siedepunkt zur Anwendung. Einige bei Kulturen von pathogenen Hautpilzen außerordentlich wirksame Verbindungen (II) wurden aufgefunden.

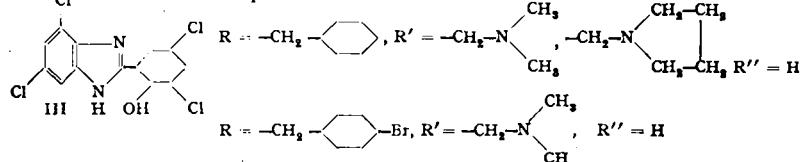
Chlorierte und eine Oxygruppe tragende Benzimidazole (z. B. III) sind sehr gute Hemmstoffe gegenüber Staphylokokken.

Bei Abwandlung der Konstitution der substituierten Benzimidazole, unter Berücksichtigung bisher bei anderen Verbindungsklassen gewonnener Erfahrungen, erhält man wirksame Antihistaminica (IV).

Beispiele für II:



Beispiele für IV:



R. BARTUNEK, Oberbruch: Über die Abhängigkeit der Cellulose-xanthogenat-Bildung von der Struktur der Natriumhydroxyd-Lösung.

Bei 20% übersteigender NaOH-Konzentration wird die Reaktion von CS₂ sowohl mit Natroncellulose zu Cellulosexanthogenat als auch mit NaOH zu Natriumtrithiocarbonat stark gehemmt. Wenn CS₂ im wäßrigen Medium hauptsächlich nur über die Lösungssphase reagiert, müßte die Löslichkeit des CS₂ in Natronlaugen den Ablauf beider Reaktionen mitbestimmen. Das für CS₂-Lösung in Natronlaugen verfügbare Wasser („disponibles Wasser“) kann wegen der gleichzeitigen Umsetzung nur schwer direkt, wohl aber durch Titration der Laugen mit inertem Modellflüssigkeiten (Diäthyläther, Butanol u. a.) unter starkem Schütteln oder Röhren, evtl. Schall- und Ultraschall-Einwirkung bestimmt werden, wobei die Flüssigkeiten mit fettlöslichen, wasserunlöslichen Farbstoffen (z. B. Sudan VII) als „Indikatoren“ intensiv gefärbt werden; ein Überschuß an gefärbter Titrierflüssigkeit gibt die ganzen Dispersion eine farbige Tönung. Bei etwa 24 bzw. 31%iger Konzentration verschwindet die normale Löslichkeit von organischen Flüssigkeiten bzw. Gasen (Stickstoff) in Natronlaugen, da dann alles Wasser in den Laugen zu Hydraten (NaOH · 7 H₂O bzw. 5 H₂O) gebunden ist; von da an ist die Cellulosexanthogenat- bzw. Trithiocarbonat-Reaktion stark gehemmt. Da die Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen z. B. 20–22 proz. Natronlauge und CS₂ sehr stark von der Flüssigkeitsbewegung abhängt, kann man die Bewegungs-Intensität durch Titration des in bestimmter Zeit umgesetzten NaOH (in % des Gesamt-NaOH) für verschiedene Apparate und Arbeitsweisen zahlenmäßig festlegen. – Die bei diesen Arbeiten benutzte Anschauungsweise und die dabei entwickelten Methoden können – außer auf dem Cellulosegebiet – auch in anderen Bereichen der Chemie von Interesse sein.

Aussprache:
E. Trommsdorff, Darmstadt: Haben oberflächenaktive Stoffe eine Wirkung auf den Ablauf der Xanthogenatbildung? Vortr.: Die Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen ist nur von geringer Wirkung.

K. WALLENFELS, Tutzing (Obb.): *Enzymatische Synthese von Oligosacchariden durch Gruppenübertragung mit Hydrolasen*¹⁷⁾.

G. F. HÜTTIG, Graz: *Über Salz-Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind.*

Alle Ammoniakate, deren Zersetzungdruck größer ist als derjenige des flüssigen NH_3 , sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig. Diese Instabilität ist aber in jenem Gebiete nicht zwangsläufig notwendig, wo der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Ammoniak-Phase zu bestehen aufhört, also oberhalb der bei 130°C liegenden kritischen Temperatur des NH_3 . Um die dasselbst bestehenden Verhältnisse experimentell zu prüfen, wurde nach dem Prinzip des Tensi-Eudiometers eine Versuchsanordnung verwendet, welche gestattet, bei Temperaturen bis zu 250°C Drücke bis zu 200 Atm. zu messen. Auf diese Weise wurden außer den bereits bekannten Ammoniakaten des FeCl_2 , NiCl_2 und MnCl_2 auch noch Existenzgebiete des FeCl_2 mit 7 und 8 NH_3 , des NiCl_2 mit 7, 9 und 10 NH_3 und des MnCl_2 mit 7, 8, 10, 11 und 12 NH_3 erfaßt.

Aussprache:

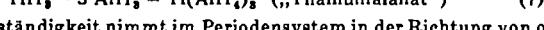
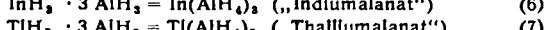
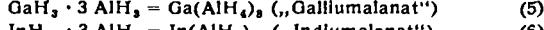
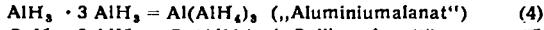
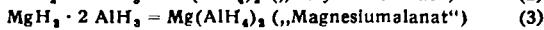
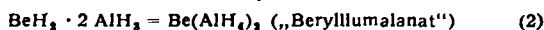
A. Simon, Dresden: Zweifellos sind die Ammoniakate im überkritischen Gebiete des NH_3 auch räumlich anders an das Zentralelement fixiert als die schon bekannten. Wurden die Valenzisobaren gezeichnet, welche Schalenunterschiede ergeben sich für diese Verbindungen und welche kalorischen Unterschiede bestehen in der Bindung? Vortr.: Wir haben die Valenzisobaren nicht gezeichnet. Ich nehme an, daß die über 6 NH_3 hinausgehende Anlagerung in einer zweiten Schale eintritt.

E. WIBERG, München (gemeinsam mit R. Bauer, H. Goeltzer, W. Henle, M. Schmidt und R. Usón): *Zur Kenntnis von Hydriden und Mischhydiden des Berylliums, Magnesiums, Aluminiums, Galliums, Indiums, Thalliums und weiterer Metalle.*

Durch Umsetzung von Metallchloriden MeCl_n mit Lithiumaluminumwasserstoff $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlH}_4$ in ätherischer Lösung lassen sich in einfacher Weise Mischhydide des Typus $\text{MeH}_n \cdot n\text{AlH}_3 = \text{Me}(\text{AlH}_4)_n$ („*Alanate*“) gewinnen:

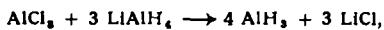


Es gelang so u. a., die in der 2. und 3. Hauptgruppe des Periodensystems noch fehlenden Wasserstoffverbindungen des Berylliums, Magnesiums, Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums in Form solcher – größtenteils ätherlöslicher – Mischhydride zu isolieren:



Ihre Beständigkeit nimmt im Periodensystem in der Richtung von oben nach unten ab. So zerfällt beispielsweise Thalliumalanat (7) bereits unterhalb -115°C , Indiumalanat (6) oberhalb -40°C und Galliumalanat (5) oberhalb $+35^\circ\text{C}$ gemäß $\text{MeH}_n \cdot 3 \text{AlH}_3 \rightarrow \text{Me} + 3/2 \text{H}_2 + 3 \text{AlH}_3$, während Aluminumalanat (4) bis $+100^\circ\text{C}$ beständig ist. Auch Zwischenstufen der Umsetzung (1), wie $\text{InCl}_2(\text{AlH}_4)_2$ (Zers. oberhalb $+100^\circ\text{C}$) und $\text{TiCl}(\text{AlH}_4)_2$ (Zers. oberhalb -95°C) sind faßbar. Ebenso sind bei Ersatz von Lithiumalanat LiAlH_3 durch Lithiumgallium LiGaH_4 Mischhydide des Typus $\text{MeH}_n \cdot n\text{GaH}_3 = \text{Me}(\text{GaH}_3)_n$ („*Gallanate*“), wie Thalliumgallium $\text{TIH}_3 \cdot 3 \text{GaH}_3 = \text{TI}(\text{GaH}_3)_3$ (Zers. oberhalb -90°C) gewinnbar. Die Ausscheidung von festem, polymerem Aluminiumwasserstoff (AlH_3) aus den ätherischen Lösungen von Aluminumalanat (ätherlösliche Form des Aluminiumwasserstoffs) kann durch Zusatz von Aluminiumchlorid verhindert werden, das zur Bildung einer beständigen, ätherlöslichen Additionsverbindung $\text{AlH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ (wasserklare, farblose Flüssigkeit) Veranlassung gibt.

Die Darstellung von Reinhydriden der obengenannten Metalle ist auf verschiedenen Wegen erreichbar. So kann z. B. der Mg-Wasserstoff außer durch die schon früher berichtete Pyrolyse von Mg-Dialkylen und Hydrierung von Mg-Dialkylen mit Diboran¹⁸⁾ u. a. durch direkte Synthese gewonnen werden: $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_3$. Aluminiumwasserstoff läßt sich u. a. durch elektrische Durchladung eines Aluminiummethyl-Wasserstoff-Gemisches: $\text{AlR}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{AlH}_3 + 3 \text{RH}$ oder durch Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Lithiumalanat:



Galliumwasserstoff auf analogem Wege aus Galliummethyl bzw. Galliumchlorid gewinnen.

Die gewonnenen Verbindungen zeigen abgestufte Reduktions- und Hydrierungswirkungen und sind daher wie Lithiumalanat LiAlH_4 wertvolle Hilfsmittel für Synthesen in der anorganischen und organischen Chemie. Dies gilt auch für weitere neu entdeckte Hydride und Mischhydride wie Zinkwasserstoff, Cadmiumwasserstoff, Quecksilberwasserstoff, Eisenwasserstoff, Zinnaluminiumwasserstoff oder Titanaluminiumwasserstoff, deren Bearbeitung sich teilweise noch im Gang befindet.

R. JUZA mit F. WAGENKNECHT, Heidelberg: *Zur Kenntnis der ferromagnetischen Mn_4N -Phase.*

Das Auftreten der ferromagnetischen Phase Mn_4N gibt die Möglichkeit, das System Mangan-Stickstoff magnetisch zu untersuchen. Es werden Messungen des Curie-Punktes und der Magnetisierungs-Intensität von Präparaten verschiedenen Stickstoff-Gehaltes, die bei 400, 600, 800 bzw. 1000°C hergestellt und getempert worden waren, mitgeteilt. Die Untersuchungen gestatten es, Phasengrenzen in dem System

¹⁷⁾ Erscheint als Zuschrift in dieser Ztschr.

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 149 [1951].

Mangan-Stickstoff zu bestimmen. Die ferromagnetische ϵ -Phase (Mn_4N) verbreitert mit steigender Temperatur ihr Phasengebiet wesentlich nach kleineren Stickstoffwerten. Angaben über die stickstoff-arme δ -Phase, die nur bei hohen Temperaturen beständig ist, ergeben sich ebenfalls aus den thermomagnetischen Untersuchungen. Die Abhängigkeit des Curie-Punktes von der Zusammensetzung und der Temperatur der Herstellung der Präparate wird angegeben.

Weitere Untersuchungen betreffen Mn_4N -Phasen, in denen das Mangan zum Teil durch Kupfer ersetzt ist, ferner Oxonitride des Mangans, diese Präparate sind Mn_4N -Phasen, in denen der Stickstoff zum Teil durch Sauerstoff ersetzt ist. Der Verlauf der Curie-Temperaturen, der Sättigungsmagnetisierung und der Gitterkonstanten wird angegeben und diskutiert. In der Mn_4N -Phase liegen neben Ferromagnetismus starke antiferromagnetische Bindungen vor. Durch den Sauerstoff-Einbau nehmen diese noch zu. Durch den Kupfereinbau wird zunächst unter Auffüllung der 3d-Schale des Mangans dessen ferromagnetisches Moment erniedrigt. Bei weiterem Einbau gehen antiferromagnetische Bindungen unter Ausbildung von Atombindungen mit parallelem Spin auf.

Aussprache:

G. Zerbes, Porz-Urbach: War es möglich, Permeabilitäten an Ringkernen der Mn_4N -Phase zu messen? Vortr.: Nein, denn die Substanzmengen, die zur Verfügung standen, waren zu klein.

P. EHRLICH, Hannover: *Über Titantrifluorid.*

Titantrifluorid konnte dargestellt werden: 1) durch Reduktion von Ammoniumhexafluorotitanat mit Wasserstoff, 2) durch Drucksynthese aus Titan und Titantetrafluorid, 3) durch Behandeln von Titan bzw. hydriertem Titanpulver mit Fluorwasserstoff und 4) durch Umsetzung von Titantrichlorid oder -tribromid mit Fluorwasserstoff. Man erhält eine dunkelblaue (gelegentlich etwas rotstichige) Substanz, die bei kurzem Erhitzen an Luft bis 300°C stabil ist. Unter Luftausschluß beginnt die Verbindung bei 900°C zu sublimieren. Gegen chemische Agentien ist sie sehr resistent.

Titantrifluorid scheint in einer dem ReO_3 -Typ verwandten Struktur zu kristallisieren. Drehkristallaufnahmen sind jedoch nur mit einer acht-fach größeren rhomboedrischen Zelle ($a = 7.72 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ$) zu vereinbaren, in der die acht Titan-Ionen dann allerdings keine gleichwertigen Lagen einnehmen können.

R. C. MEHROTRA, London: *Adsorptions-Indikatoren.*

Vortr. berichtete über Untersuchungen an Fällungsindikatoren, wie sie bei der Titration von Silber, Blei, Thallium und Halogenen verwendet werden, und ging insbes. auf die Verwendung von Bromphenolblau ein. Er nimmt an, daß bei der Fällung Chelate gebildet werden.

H. BODE, Hamburg: *Einwirkung von Fluor auf Alkalihalogenide und Alkalihalogenate.*

Bei der Einwirkung von elementarem Fluor auf die Halogenide des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums entstehen fluoraktive Stoffe. Bei der gewichtsmäßigen Verfolgung der Reaktion ergibt sich, daß in den ersten Minuten ein Austausch von Chlor durch Fluor stattfindet, dann wird in einer ebenfalls nur wenige Minuten dauernden Reaktion weiteres Fluor angelagert. Die Grenzformel der entstehenden Verbindungen ist MeF_4 . Die thermische Zersetzung führt beim RbF_3 ohne Zwischenstufe auf RbF . Die Stoffe sind diamagnetisch, zersetzen Wasser unter Sauerstoff-Entwicklung, machen aus KJ-Lösung Jod frei, geben mit Nickelsalzen $\text{Me}_2[\text{NiF}_6]$. Der Reaktionsverlauf führt zu der Annahme, daß primär ein instabiles RbF gebildet wird, das mit dem RbCl gleichräumig ist und in das ohne starke Aufweitungsarbeit das zusätzliche Fluor eingelagert wird. Deshalb wurden auch die noch großräumigeren Chlorate untersucht. Fluoraktive Stoffe konnten bisher nicht gefaßt werden. Als gasförmige Reaktionsprodukte werden je nach Temperatur Cl_2 , Cl_2O_6 , ClO_3F und mindestens noch ein weiterer Chlor, Fluor und Sauerstoff enthaltender Stoff beobachtet. Die Eigenschaften des neu aufgefundenen ClO_3F werden kurz beschrieben.

Aussprache:

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: 1) Hat die dem RbF_3 entsprechende Cs -Verbindung die analoge Zusammensetzung und wenn ja, nimmt die Stabilität von der Rb_2 - zur Cs_2 -Verbindung zu? Vortr.: CsF_3 zersetzt sich bei 300°C noch nicht, höhere Temperaturen hält der Korundiegel nicht aus. 2) Inwieweit ist RbF_3 mit den Fluorkomplexen der Elemente der 5. Gruppe etwa RbSbF_6 verflochten und mit welchem Ergebnis? Vortr.: RbF_3 scheint sich in RbSbF_6 isomorph bis zu 25% einzulagern, wie andererseits im RbF_3 20 bis 25% RbSbF_6 röntgenographisch nicht zu erkennen sind.

H. SCHÄFER, Stuttgart: *Über die Existenz der gasförmigen Chloride CoCl_3 und NiCl_3 (nach Untersuchungen mit K. Krehl und K. Elzel).*

Entropiebetrachtungen führen zu der Vermutung, daß gasförmiges CoCl_3 und gasförmiges NiCl_3 bei höherer Temperatur eine erhebliche Stabilität besitzen könnten.

Messungen mit der Mitführungsmethode haben ergeben, daß die Flüchtigkeit des CoCl_3 bei Temperaturen um 800°C im Chlorstrom erheblich größer ist als mit Chlorwasserstoff oder Stickstoff als Trägergas. Daraus folgt, daß in Chlor-Atmosphäre ein Teil des Kobalts als höheres Chlorid verflüchtigt wird. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dieses höhere Chlorid als CoCl_4 anzusprechen. Die Bildungswärme und die Entropie des gasförmigen CoCl_3 wurden aus den Meßresultaten abgeleitet.

Wie Versuche zeigten, ist Nickelmetall in Gegenwart von NiCl_3 -Dampf bereits bei 1000°C flüchtig. Da beim Arbeiten mit Nickel letzte Spuren von Wasserstoff nur schwer völlig auszuschließen sind, so hat man für den beobachteten Nickel-Transport zwei verschiedene, reversible Vorgänge zu diskutieren:

die Subchlorid-Bildung $\text{Ni}_{\text{fest}} + \text{NiCl}_3\text{gas} \rightleftharpoons 2 \text{NiCl}_1\text{gas}$
und das Reduktionsgleichgewicht $\text{NiCl}_3\text{gas} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{HCl}$.

Erhitzt man die Sulfide, Selenide und Telluride von Aluminium, Gallium und Indium mit äquimolaren Mengen der Sulfide, Selenide und Telluride des einwertigen Kupfers und Silbers in evakuierten Quarzbömbchen auf Temperaturen bis zu 1000°C, so erhält man ternäre Verbindungen der Zusammensetzung $M_1M_2^{II}X_2$ mit Chalkopyritstruktur ($CuFeS_2$). Vom Thallium konnte bisher nur die Verbindung $CuTlS_2$ hergestellt werden, ebenfalls mit Chalkopyritstruktur. $AgInS_2$ ist dimorph: Die Tieftemperaturmodifikation hat Chalkopyritstruktur, die Hochtemperaturmodifikation Wurtzitstruktur, oder eine dem Wurtzit sehr ähnliche Struktur. Sämtliche Verbindungen haben also ein Zinkblendeähnliches Gitter, das in Richtung der c-Achse gestaucht ist. Die tetragonale Verzerrung (Stanchung) des Gitters ist am größten bei den ternären Sulfiden, sowie bei den Verbindungen, die Silber enthalten. Der Homogenitätsbereich der Verbindungen liegt im wesentlichen bei der stöchiometrischen Zusammensetzung $M_1M_2^{II}X_2$. Einige Verbindungen haben einen breiteren Homogenitätsbereich zu kleineren Kupfer- und Silberchalkogenidgehalten, was in kleiner werdenden Gitterkonstanten zum Ausdruck kommt. Die Bildung der Zinkblendeähnlichen Chalkopyritstruktur bei diesen Verbindungen wird mit der großen Neigung der B-Gruppenelemente zur tetraedrischen Koordination gegenüber den Chalkogenen erklärt. Daß beim $AgInS_2$ neben der Chalkopyritstruktur bei höheren Temperaturen die Wurtzitstruktur auftritt, läßt sich mit einer geringeren Polarisationswirkung des Silbers und Indiums auf den Schwefel, besonders bei höheren Temperaturen, erklären. Die chemische Beständigkeit der ternären Verbindungen ist größer als die der dreiwertigen Chalkogenide, besonders bei den Aluminium-Verbindungen.

E. JENCKEL und E. KLEIN, Aachen: Über die Rückprallelastizität hochmolekularer Stoffe und ihre theoretische Behandlung (vorgetr. von E. Klein).

Es werden experimentelle Ergebnisse über die Messung der Rückprallelastizität in Abhängigkeit von der Temperatur (-60 bis +200°C) an verschiedenen Hochpolymeren mitgeteilt (Polystyrol vernetzt und unvernetzt, Polymethacrylsäureester, Polyvinylchlorid).

Die Kurven, Rücksprunghöhe gegen Temperatur, ergeben Maxima der mechanischen Dämpfung; ihr Verlauf ist von chemischer Konstitution, Vernetzungsgrad und Weichmacherzusatz abhängig. Die theoretische Behandlung wird unter Zugrundelegung der Maxwell'schen Theorie auf mechanische Schwingung plastisch-elastischer Körper zurückgeführt.

Eine quantitative Deutung und Auswertung der experimentellen Ergebnisse ist möglich.

K. CRUSE, Aachen: Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten aus Leitfähigkeitsmessungen, untersucht an Alkylammonium-halogenomerkuren in Acetonitril.

Die übliche potentiometrische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten ist bei Quecksilber-Verbindungen schwierig, da infolge Disproportionierung stets Quecksilber(I)-Ionen anwesend sind und mehrere Komplexsalze nebeneinander vorliegen. Es wird daher die Bestimmung der Konstanten aus Leitfähigkeitsdaten vorgenommen, deren Auswertung zwar nicht minder kompliziert ist, die jedoch neben den Konstanten einen anschaulichen Überblick über die Existenzbereiche der verschiedenen Komplexsalze in ihrer starken Abhängigkeit von der Absolutkonzentration des gelösten Gemisches liefern.

A. WINKEL, Rendsburg-Büdelsdorf: Die Bestimmung der Oberflächengröße feinteiliger Magnesiumoxyd-Pulver.

Die direkte Ausmessung der Oberflächengröße von feinteiligen Stauben mit unregelmäßiger Gestalt und ungleichzeitigem Kornaufbau ist sehr schwierig. Zur Beurteilung der Oberflächenausdehnung muß man sich daher meist mit indirekten Meßverfahren, etwa der Pestimmung der Absorption von Farbstoffen oder von radioaktiven Stoffen, begnügen.

Bei einem feinteiligen, durch Verbrennung von Magnesium-Band erhaltenen Staub konnten die Teilchengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche durch Ausmessung elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt werden, da die Teilchen durchweg eine regelmäßige kubische Gestalt besaßen. Es ergab sich eine spezifische Oberfläche von $1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Ein anderes durch Glühen eines besonderen Magnesiumcarbonat-Präparates erhaltenes Magnesiumoxyd-Pulver war gleichfalls regelmäßig aufgebaut und konnte daher auch nach dem gleichen Verfahren ausgemessen werden. Es war wesentlich feinteiliger und besaß eine spezifische Oberfläche von $8,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$.

An diesen beiden Präparaten wurde die Kinetik der Magnesiumhydroxyd-Bildung beim Aufschämmen in Wasser gemessen. Unter gleichen Bedingungen ergab sich für den Anfang der Umsetzung ein Verhältnis für die Umsetzungs geschwindigkeit beider Pulver von 1:8,2. Das entspricht etwa dem Verhältnis der direkt angemessenen spezifischen Oberflächen (1:6,3).

Als zweites Vergleichsverfahren wurde die Absorption von Rhodamin G in alkoholischer Lösung verwendet. Die maximal von den beiden Präparaten aufgenommenen Farbstoffmengen verhalten sich wie 1:6.

Die Übereinstimmung war hier also noch besser als bei der Messung der Hydroxyd-Bildung. Es konnte errechnet werden, daß die maximale Absorption von Rhodamin G zu einer vollständigen monomolekularen Besetzung der Oberfläche mit Farbstoffmolekülen führt.

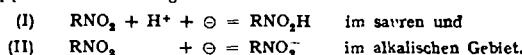
J. MATTNER, Berlin: Die Wirkung von Katalysatoren bei der alkalischen Hydrolyse von Acetpersäure.

Die in dieser Ztschr.¹⁹⁾ gemachten Ausführungen wurden dahin ergänzt, daß die vermutete direkte Zersetzung von Acetpersäure in verdünnter Natronlauge nachgewiesen werden konnte. Sie verläuft nach dem Schema 1) $CH_3COOOH \rightarrow CH_3COOH + \frac{1}{2} O_2$. Kupferhydroxyd ist schon in Mengen von Bruchteilen eines γ/cm^3 ein sehr wirksamer Katalysator. Die Katalyse ist homogen.

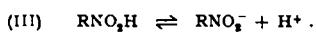
Die Unwirksamkeit von MnO_2 als Katalysator der Reaktion 2) $CH_3COOOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O + O_2$ gibt Anlaß zu Zweifeln an der Richtigkeit des H_2O_2 -Zersetzungsmechanismus, wonach die Zersetzung des H_2O_2 auf abwechselnder Reduktion und Oxydation des Mn IV bzw. Mn II beruhen soll. Die Persäure müßte sich dann nämlich an der Oxydation des vom H_2O_2 gebildeten Mn-II beteiligen. Es wäre also Beschleunigung der Reaktion 2) zu erwarten.

L. HOLLECK, Freiburg i. Br.: Über den Primärprozeß bei der kathodischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen und den Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Elektrodenreaktionen.

Wie sich durch Arbeiten mit H. J. Exner (Heyrovsky-Festschrift, sowie Z. Elektrochem. i. Druck) zeigen ließ, beeinflussen oberflächenaktive Zusätze zu Lösungen aromatischer Nitroverbindungen beachtlich den Reduktionsprozeß an der Hg-Tropfkathode. Insbes. im alkalischen Gebiet ergeben sich Deformationen der polarographischen Stromspannungskurven, aus denen in Verbindung mit der pH -Abhängigkeit des Reduktionspotentials als potentialbestimmende Primärvorgänge für die Nitro-Gruppenreduktion folgen:



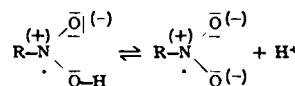
Die beiden Primärprodukte werden nach der Dissoziationsreaktion (III) als im Gleichgewicht stehend befunden:



Aus den Grenzkurven, die bei ausreichendem Zusatz oberflächenaktiver Stoffe (Methylcellulose, Campher u. a.) bei verschiedenen pH -Werten im alkalischen Gebiet erhalten werden, wird die Gleichgewichtskonstante K_{III} ermittelt

$$K_{III} = \frac{[RNO_2^-][H^+]}{[RNO_2H]} \approx 2 \cdot 10^{-9}.$$

Der intermediär entstehende, potential-bestimmende Stoff, mit Radikalcharakter, ist als Ammeniumverbindung anzusprechen und durch folgende Strukturformel beschreibbar:



Ein weiteres Dimerisierungsgleichgewicht wird angenommen.

W. BRECKHEIMER, Berlin: Das Potential der aktiven Eisen-Wasserstoff-Elektrode.

Die bekannte Abhängigkeit des Potentiales einer aktiven Eisen-Elektrode vom pH -Wert der Lösung läßt sich auf Grund eingehender Versuche am einfachsten so erklären, daß man sie als Wasserstoff-Potential einer Eisen-Wasserstoff-Legierung auffaßt. Messungen haben ergeben, daß man die Potentiale rechnerisch wiedergeben kann, wenn man die Annahme zugrunde legt, daß es sich um eine ideale feste Lösung von Wasserstoff und Eisen handele. Bei höheren pH -Zahlen erhält man Potentiale, die von der Konzentration der Eisen(II)-ionen gesetzmäßig abhängen, wobei die Höhe dieser Potentiale und die pH -Grenze, wo dieser gesetzmäßige Zusammenhang beginnt, vom Anion abhängig ist. Diese Untersuchungen haben zu einer schärferen Fassung der Anschauung über die Wasserstoff-Überspannung und die Tafelsche Beziehung geführt.

R. POHLMAN, Zürich: Läßt sich Ultraschall in der Chemie nutzend einsetzen? (vorgetr. von W. Lehtfeldt).

Im Ultraschall haben wir eine Energieform vor uns, die gut steuerbar zur Erzielung mannigfacher erwünschter Effekte in der Chemie verwendet werden kann. Fast immer ist seine Wirkung beschleunigend, und man nennt ihn daher auch „physikalischen Katalysator“. Dieser Effekt beruht in vielen Fällen auf einer höchst intensiven mechanischen Durchmischung, einer Vergrößerung der Kontaktfläche, falls ein Emulgierzvgang nicht lösbarere Komponenten einsetzt, oft auch auf einer wesentlich erhöhten Benetzbarkeit, falls es sich um die Reaktion von festen Körpern, Pulvern und Flüssigkeiten handelt. Molekulare Bindungen können gelöst, zumindest jedoch fein disperse Festanteile bis zu kolloidalen Dimensionen hinab abgebaut werden, Konglomerationen können getrennt werden u. a. m.

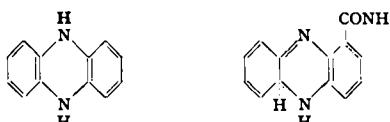
Am 28. September 1951

L. BIRKOFER, Heidelberg: Beitrag zur Konstitutionsaufklärung von hydrierten Phenazin-Derivaten.

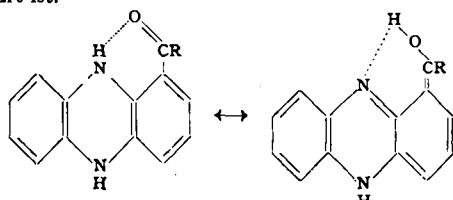
Im Gegensatz zu Phenazin (I), das eine farblose Dihydroverbindung bildet, geht das Phenazin-1-carbonsäureamid (II) beim Hydrieren in eine orange Dihydrostufe über. Kögl schloß aus der Verschiedenfarbigkeit, daß zum Unterschied von Dihydrophenazin, wo beide H-Atome in

¹⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 3, 368 [1951].

9,10-Stellung sitzen, beim Dihydrophenazincarbonamid eine =C=N-Gruppierung in 9,11- oder 10,13-Stellung hydriert ist und Polyenstruktur vorliegt.



Nach unseren Untersuchungen bilden außer I auch l-Methylphenazin (III) und l-Phenazylcarbinol (IV) farblose Dihydro-Verbindungen, während Phenazin-l-carbonsäure (V) und Phenazin-l-carbonsäureester (VI) orange Dihydro-Verbindungen liefern. Es wurden die Mono- und Diacetyl-Verbindungen von den hydrierten Phenazin-Derivaten hergestellt. Die Bildung von Diacetyl-Derivaten beweist, daß beide H-Atome auch in den orangen Verbindungen in 9,10-Stellung sitzen oder zumindest bei der Acetylierung eine Protonenwanderung eintritt. Die Absorptionsspektren von Dihydro-II, -V und -VI sprechen gegen eine Polyenstruktur. Während die Absorptionsspektren von allen untersuchten, nicht hydrierten Phenazin-Derivaten untereinander übereinstimmen, unterscheiden sich die Absorptionsspektren von Diacetyl-dihydro-I, -III und -IV wesentlich von den Spektren von Diacetyl-dihydro-II, -V und -VI. Wenn der Farbunterschied der Dihydro-phenazine durch die verschiedene Stellung der H-Atome bedingt wäre, so dürften sich die Diacetyl-dihydro-Verbindungen, bei denen ohne Zweifel die beiden Acetyle an den N-Atomen sitzen, im Absorptionsspektrum ebensowenig voneinander unterscheiden wie die nichthydrierten Phenazine. Es ist vielmehr an einen Einfluß des in 1-Stellung stehenden Substituenten auf die Farbe zu denken. Die Dihydro-phenazine mit dem Substituenten -COR, wobei R z. B. NH₂, OH oder OCH₃ ist, können in den o-chinoiden Zustand übergehen, womit die Farbigkeit erklärt ist.



W. TREIBS (gemeinsam mit *G. Leichsenring, O. Holbe und R. Meier*), Leipzig: *Synthesen mit Dicarbonsäuren*.

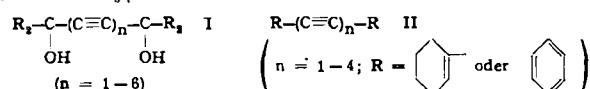
Die Bedingungen der Chlorierung und Bromierung von Dicarbon-säuren, vor allem von Adipinsäure, zu Mono- und Dihalogensäuren wurden untersucht. Aus der Monochlor-adipinsäure wurde die Oxyadipin-säure und die Dihydromuconsäure, aus der Dichloradipinsäure ganz ent-sprechend die Dioxyadipinsäure und die Muconsäure gewonnen. Die Oxysäuren wurden in die Antipoden gespalten. Die Mono- und Dibrom-adipinsäureester konnten nach *Reformatski* nunmehr nicht nur, wie be-reits früher beschrieben, mit Aldehyden, sondern auch mit Ketonen, ins-besondere Ringketonen, umgesetzt werden. Aus dem Monobromadipin-säureester wurde über den Cyanadipinsäureester der Cyclopentanon-2,5-dicarbonsäureester dargestellt, der für Synthesen geeignet ist. Die Ha-logen-adipinsäureester lassen sich mit Natrium-malonsäureester und mit Natriumacetessigester kondensieren.

Einige Dicarbonsäureester wurden der Oxalessigester-kondensation zu Estern von Tri- und Tetracarbonsäureestern unterworfen.

Die meisten aus Adipinsäure und ihren Halogenierungsprodukten dargestellten Derivate sind Cyclisierungsreaktionen zugänglich.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Über Polyacetylen-Verbindungen^{21).}

Da die Polyacetylenverbindungen im Gegensatz zu den Polyenen noch wenig untersucht waren, wurden eine Reihe von „Polyinen“ dargestellt und untersucht. Es wurden Diole und Kohlenwasserstoffe hergestellt vom Typ:



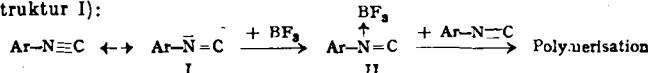
Die Substanzen werden mit zunehmender Zahl von konjugierten C=C-Bindungen immer unbeständiger. Besonders im Licht ist eine ausgesprochene Neigung zum Übergang in eine energieärmere polymere Form zu beobachten, während gegenüber Sauerstoff eine größere Beständigkeit als bei den Polyenen festzustellen ist. Die Messung der Absorptionspektren im UV ergab einige interessante Gesetzmäßigkeiten. Alle Verbindungen besitzen zwei Bandengruppen, von denen die erste besonders bei den Diolen vom Typ I außerordentlich hohe Extinktionen aufweist. Die Hauptabsorption ist gegenüber den Polyenen beträchtlich ins Kurzwellige verschoben. Die Absorptionsbanden zeigen in ihrer Lage eine Abhängigkeit von der Zahl der Dreifachbindungen, die einem ähnlichen „Wurzelgesetz“ wie bei den Polyenen gehorcht. Deutungsmöglichkeiten für das besondere Verhalten der Polyyne werden diskutiert.

F. KLAGES, München: *Neuartige Umsetzungen komplexer Isonitril-Verbindungen.*

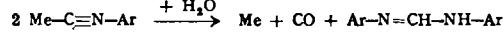
Die Komplexbildung ist mit einer weitgehenden Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Isonitrilmolekel verbunden. Doch lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen, sondern man beobachtet von Fall zu Fall sehr verschiedenartige Reaktionsmöglichkeiten.

²¹⁾ Erscheint ausführlich in den Chem. Ber..

Im einzelnen wurden die folgenden vier Umsetzungen aufgefunden:
 1) Die bisher nicht aufgeklärte Labilität der Nickeltetraisonitrile in Lösung wurde auf eine Autoxydation zurückgeführt. Unter Luftabschluß hergestellte Lösungen waren monatelang beständig. 2) Im Gegensatz zu dieser Stabilisierung der Isonitrilmoleköl gegen Polymerisationsreaktionen durch die Komplexbildung, bewirkt BF_3 eine starke Erhöhung der Polymerisationsneigung, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß BF_3 keine Komplexbildung zum Kohlenstoff ausbilden kann und die Isonitrilmoleköl daher am Stickstoff angreift (in der aktiven Struktur I):



Der hierbei entstehende Komplex II wirkt dann als Polymerisationskeim. 3) Phenylacetlenido-tri-p-toluisonitril-kupfer-I ($\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{C}$)₃Cu—C≡C—Ar erleidet in wässrigem Pyridin bereits bei Zimmertemperatur eine Hydrolyse der Isonitrilreste unter Bildung von Kohlenoxyd und Di-p-tolyl-formamidin:



Es wurde gezeigt, daß die Formamidin-Bildung nicht über freies p-Toluidin als Zwischenprodukt erfolgt sein kann, sondern eng mit der Kohlenoxydentwicklung gekuppelt ist. Ferner ließ sich die Reaktion auch im Sinne einer durch Kupfer(I)-phenylacetylenid katalysierten Isonitrilihydrolyse durchführen. 4.) SO_3 -Dioxan oxydiert p-Toluisonitril bei -10° zu einem Gemisch von Di-p-tolyl-oxamid (50% d. Th.) und p-Tolyl-isocyanat (5% d. Th.). Es wurde gezeigt, daß letztere nicht als Zwischenprodukt bei der Oxamsynthese fungieren kann.

F. CRAMER, Heidelberg: Einschlußverbindungen von Cyclodextrinen und die Jod-Reaktion der Stärke.

Die Schardinger-Dextreine können als Cycloglucane mit relativ großen Hohlräumen innerhalb der Moleköl Einschlußverbindungen bilden. Die Einschlußverbindungen mit leicht polarisierbaren Molekülen zeigen charakteristische Änderungen der Eigenschaften der eingeschlossenen Molekülen im Sinne einer Lockerung der Elektronensysteme. Eingeschlossene Farbstoffe verschieben ihre Absorptionsmaxima nach längeren Wellen, z. B. erscheinen Anthocyane stärker blau.

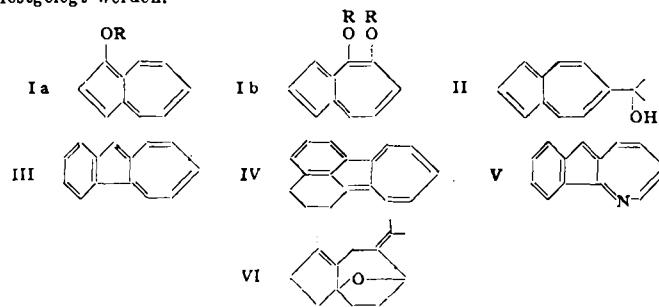
Jod tritt in Kanaleinschluß-Verbindungen in einer neuen Modifikation auf, in der die einzelnen Jodmoleküle in einer linearen J_x -Kette aufgehen. Die einzelnen Jodatome haben einen Abstand von 3,06 Å. Für diese Jod-Modifikation ist die intensiv blaue Farbe charakteristisch. Ausgehend vom α -Dextrin-Jodaddukt wurden einige der blauen Jodaddukte organischer Verbindungen untersucht.

Einschlußverbindungen der Cyclodextrine sind auch schon in Lösung vorhanden, da die molekularen Hohlräume von vornherein vorgebildet sind im Gegensatz zu den meisten anderen Einschlußverbindungen, die erst beim Zusammentreten der Molekülen zum Kristallgitter entstehen.

W. Treibs, Miltiz b. Leozie: Azulene bilden mit Cellulose Addukte charakteristischer Oberflächenfarben. A. Kurneligg, Solingen-Ohlies: Hinweis auf weitere Verbindungen mit blauer Jodfarbe: Kaliumacetat und basisches Lanthanacetat. — Nur Hydratcellulose, nicht native Cellulose wird mit Jod blau.

W. TREIBS (gemeinsam mit *H. M. Barchet, A. Stein, G. Bach und W. Kirchhoff*), Leipzig: *Neuere analytische und synthetische Untersuchungen auf dem Azulen-Gebiet.*

Die von uns zuerst synthetisch dargestellten Alkoxy-azulene (Formel Ia und Ib) zeigen gegenüber dem Grundazulen keine Verschiebung der Absorptionsbanden. Aus dem Azulen-carbonsäureester der Buchner-Synthese des Hydrindens wurde durch Grignard-Reaktion das wasserlösliche Methoxyethyl-azulen (Formel II) dargestellt. Einige Derivate des 1,2-Benzazulens (Formel III) wurden gewonnen. Aus Tetrahydrofluoranthen wurden Derivate des ersten tetracyclischen Azulens (Formel IV) dargestellt. 4-Azafluoren wurde in das erste Azaazulen (Formel V) nach Buchner mittels Diazessigesters übergeführt. Azulene lassen sich leicht diazotieren. Die entsprechenden Azo-Verbindungen sind sehr beständig und zeigen Indikatoreigenschaften. Die HCl-Addukte verschiedener Azulene eignen sich zu ihrer bequemen Herstellung. Die Konstitution des Germacrols (Formel VI), eines natürlich vorkommenden azulen-bildenden Sesquiterpenoxyds, konnte festgelegt werden.



R. FUGMANN, Hamburg: *Crataegolsäure, ein neues Triterpenoid*
vom α -Amyrintypus.

Die „Crataegolsäure“ ($C_{19}H_{40}O_4$) ist eine 2,19-Dioxy- Δ 13,(18)-ursen-28-Monocarbonsäure. Bei der Acetylierung entstehen eine an C_1 monoacetylierte Acetysäure und ein Acetylacton, bei dem die OH-Gruppe an C_{19} und die Carboxyl-Gruppe (C_{28}) Lactonbildung eingegangen sind. Die

Lage der Doppelbindung ergibt sich aus der Oxydation zu einer Entriessäure mit den Ketogruppen an C₅, C₁₂, C₁₈, weiterhin aus dem Verhalten der Crataegolsäure bei der Epimerisierung und Decarboxylierung sowie auf Grund anderer Reaktionen und Überlegungen.

Die Substanz gehört zur Gruppe der α -Amyrine, bei denen bisher die Doppelbindung in 12,13 vermutet wurde. Es wird eine neue Strukturformel für die α -Amyrine aufgestellt, nach der die Doppelbindung wie bei der Crataegolsäure in 13,18 liegt. Eine Diskussion der bisher am α -Amyrin durchgeführten Reaktionen zeigt, daß die neue Formel eine befriedigendere Deutung des bis heute vorliegenden Beobachtungsmaterials bietet als die alte Formel.

Aussprache:

R. Bauereis, Karlsruhe: Das früher als Crataegussäure oder Crataegus-laktone bezeichnete Produkt stellt offenbar ein Gemisch von Triterpen-Derivaten dar, was von Schindler erstmals richtig erkannt wurde. Der von Ullsperger daraus isolierte Körper A und von Schindler als Crataegus-a-Sapogenin bezeichnete Stoff ist nach unseren Untersuchungen identisch mit Ursolsäure. Daneben konnte von Schindler auch Oleansäure nachgewiesen und isoliert werden. Für die Konstitutionsermittlung der α -Reihe der Triterpene dürfte Ursolsäure geeigneter sein, da sie sich leichter kristallisiert lässt und wie die Oleansäure, das Gegenstück der β -Reihe, eine Mono-oxyacarbonsäure ist. Vortr.: Entspr. Versuche an der Ursolsäure sind in Angriff genommen.

H. KOCH und A. COENEN, Mülheim/Ruhr: Über die katalytische Aromatisierung einheitlicher Paraffine und Olefine (vorgetr. von H. Koch).

Die Aromatisierungsversuche wurden unter möglichster Ausschaltung von Spaltreaktionen durchgeführt, was sich durch Verwendung von nach besonderen Verfahren hergestellten hochaktiven Katalysatoren erreichen ließ.

Bei der Umsetzung der C₆-bis C₉-Paraffine bei 400° fanden sich im Produkt neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen jeweils etwa 10% Olefine, und zwar im untersuchten Bereich unabhängig von der Verweilzeit. Bei sehr kurzer Berührungszeit konnte eine nahezu ausschließliche Dehydrierung der Paraffine zu den entsprechenden Olefinen erzielt werden.

Für die Normalparaffine ergab sich unter gleichen Versuchsbedingungen eine lineare Zunahme der Aromatisierung mit steigender C-Zahl, innerhalb der verschiedenen C-Zahlbereiche stieg die Aromatisierbarkeit in der Reihenfolge: Normal-Paraffin → Iso-Paraffin → Normalolefin → Iso-Olefin → Cycloparaffin. Ein im Vacuum (10 Torr) durchgeführter Versuch ergab eine mehrfach höhere Aromatenausbeute als bei Atmosphärendruck. Die Verwendung von Kohlendioxyd als Trägergas hatte eine Verschlechterung des Umsatzes zur Folge.

Aussprache:

K. Peters, Wien: Das Abklingen der Katalysatoren hätte sich durch Arbeiten in Wasserstoff-Atmosphäre verringern bzw. verhindern lassen. Offenbar wird die Dehydrierung entgegen den Erwartungen, die man an das Massenwirkungsgesetz knüpfen kann, begünstigt, wenn eine mit Wasserstoff bedeckte Katalysatoroberfläche vorhanden ist, und gleichzeitig wird damit die Polymerisation der gebildeten Olefine zu Hochpolymeren, die den Kontakt unwirksam machen, verhindert. Die Angaben stützen sich auf Versuche, die etwa 1940 bei der IG. in Ludwigshafen und neuerdings an der TH. in Wien mit reinem n-Heptan ausgeführt worden sind. H. Bahr, Mülheim/Ruhr: Neue amerikanische Literatur über Hydroforming betont die lange Lebensdauer der Kontakte. Diese Verfahren arbeiten unter H-Druck. Es scheint also eine Bestätigung der von Prof. Peters, Wien, soeben gebrachten Erklärung über die Wirkung von H₂ (bei Dehydrierung!) unter Druck vorzuliegen.

H. KÖLBEL und F. ENGELHARDT, Gewerkschaft Rheinpreußen, Homburg/Niederrhein: Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Wasser und Kohlendioxyd.

In der von den Verfassern vor einigen Jahren gefundenen Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Wasser und Kohlendioxyd über Katalysatoren z. B. aus der 8. Gruppe des periodischen Systems wird ein neuer, wissenschaftlich sowie technisch und wirtschaftlich interessanter Weg zur Herstellung dieser Produkte gesehen.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen verläuft nach der Bruttogleichung $(3 \text{ CO})_n + (\text{H}_2\text{O})_n = (-\text{CH}_2-)_n + (2 \text{ CO}_2)_n$

Durch Überleiten eines solchen Wasserdampf-Kohlendioxyd-Gemisches über die erwähnten Katalysatoren konnten im Temperaturbereich von 150–300° C in einer Stufe bereits 215 g Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen je 1 Normalkubikmeter CO erhalten werden. Hierbei werden über 93% des eingesetzten Kohlendioxyds umgesetzt. Die Synthese verläuft sowohl bei gewöhnlichem als auch bei erhöhtem Druck. Die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte wird durch Anwendung von Druck begünstigt.

Die gebildeten Kohlenwasserstoffe bestehen aus ungesättigten und gesättigten Aliphaten, deren Molekulgröße sich von Methan bis zu festen Paraffinen erstreckt. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen aus Alkoholen, Aldehyden, Säuren u. a.

Neben Kohlendioxyd können mit Erfolg auch kohlendioxydhaltige technische Gase wie z. B. Generatorgas und Gichtgas für die Synthese verwendet werden²²⁾.

H. MACHEMER, Mannheim: Über die Guerbet'sche Reaktion und ihre technische Bedeutung.

Es wird über den Mechanismus der Gueretschen Reaktion berichtet und der Nachweis geführt, daß diese auf einer Dehydrierung primärer Alkohole zu Aldehyden beruht und nicht auf einer Abspaltung von Alkalihydriden in der ersten Stufe der Reaktion.

Die Ausbeute an dimolekularen Alkoholen wurde durch Anwendung eines besonderen Kondensationsverfahrens und Auswahl geeigneter Katalysatoren bis auf 80% gesteigert (Betriebsansätze). Es wird auf

²²⁾ Die vorgetragenen Arbeiten sind Gegenstand von Patentanmeldungen.

die Beziehung der Gueretschen Alkohole zu den sog. „Isobutylen“ und den Alkoholen der „Oxyl-Synthese“ (Ruhrchemie) hingewiesen und auf die Bedeutung der Kettenverzweigung in der hydrophoben Gruppe synthetischer Waschmittel auf Basis Alkylsulfate.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Die umfassenden Ergebnisse vom Vortr. bestätigen und verfeinern den von uns 1949 und von Weizmann, Bergmann und Sulzberger 1950 angegebenen Chemismus der Guerbet-Reaktion, der durch eine Dehydrierung eingeleitet wird. Die von uns nachgewiesene thermische Spaltung von trockenen Alkoholen zu Aldehyden und NaH sollte die Möglichkeit dieser Primärreaktion belegen; in alkoholischer Lösung tritt natürlich kein NaH auf, und bei der Guerbet-Reaktion dienen die ungesättigten Kondensationsprodukte als H-Acceptoren.

H. MALLISON, Bochum: Blick in das Kolloidsystem des Steinkohle-teers.

Nur etwa 10% des Steinkohle-teers verlassen die Teerdestillation in Gestalt der bekannten Reinprodukte; der Rest sind Teeröle und Pech. Der Teer ist ein Kolloidsystem; in einem ölichen Medium sind Teerharze gelöst, gequollen und kolloidal verteilt. Der kolloidale Aufbau wird an dem Beispiel eines präparierten Teers (Straßenteer T 40/70 nach DIN 1995) erörtert. Die Aufteilung des Teers in fünf Spaltanteile (3 Teerharze und 2 Ölfraktionen) wird geschildert. Es ergibt sich, daß ein solcher präparierter Teer zu je etwa 1/5 aus niedrigmolekularen Teerölen (n-Ole), mittelmolekularen Teerölen (m-Ole) und Teerharzen (H + M + N) zusammengesetzt ist. Bei der Destillation des Teers bis auf Brikettpech, Ep. 67°, destilliert etwa 1/5 des Teers in Gestalt eines Gemisches von n-Olen und m-Olen ab. Der zurückbleibende Teer wird um so dickflüssiger und teerharzreicher, je weiter man die Destillation treibt. Das Brikettpech ist als ein Teer hoher Viscosität anzusehen, der sich hälftig aus Teerharzen und Teerölen zusammensetzt. Eine scharfe Trennung der n-Ole und m-Ole findet bei der Destillation nicht statt. Der Teer ist ein gegen Temperatur-einfluße empfindliches System. Wegen dieser Empfindlichkeit tritt bei der Destillation bis 350° sowohl ein Abbau polymerer Harze, als auch eine Neubildung und Weiterbildung von Teerharzen ein. Dies läßt sich durch Viscositätsbestimmungen rege tierierter Teere aus geschonten und beanspruchten Teeren erweisen. Das Pech, das man bei der Destillation bis 350° als Rückstand bekommt, ist nicht in der gleichen Beschaffenheit vorher im Teer vorhanden gewesen.

F. ZINNECKE, Leverkusen: Die Ausgestaltung des Kjeldahlverfahrens zu einer allgemein anwendbaren Stickstoff-Bestimmungsmethode^{22a)}.

Es ist allgemein bekannt, daß die Stickstoff-Bestimmungsmethode nach Kjeldahl bei einer ganzen Reihe von stickstoff-haltigen Substanzen zu niedrige Werte gibt.

Auf Grund der Erkenntnis, daß der fehlende Stickstoff beim Aufschluß nach Kjeldahl in elementarer Form entweicht, wurde eine Apparatur geschaffen, die es erlaubt, diesen gasförmigen Stickstoff zu messen. Der Aufschluß geht in einer geschlossenen Apparatur in einer Kohlen-säureatmosphäre vor sich. Die neben dem Kohlendioxyd auftretenden Gase wie Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd werden durch geeignete Mittel unbeschädigt gemacht. Der Stickstoff wird in einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer unter Absorption des Kohlendioxydes aufgefangen und gemessen. Außerdem wird der beim Aufschluß in die Ammoniak-Form übergeführte Stickstoff in üblicher Weise nach dem Alkalischmachen der Aufschlußlösung überdestilliert und titriert. Die Summe beider Stickstoff-Formen ergibt den Gesamtstickstoff.

Auf Grund der erhaltenen Resultate können bestimmte Voraussagen gemacht werden, bei welchen Stickstoff-Verbindungen elementarer Stickstoff auftritt und bei welchen nur Ammoniak gebildet wird. Es ergibt sich ein Hilfsmittel, die Stellung der Stickstoffatome in heterocyclischen Verbindungen zu erforschen.

Um die Bestimmung des Stickstoffs in zwei verschiedenen Formen (als Ammoniak und als gasförmiger Stickstoff) entbehrlich zu machen, wurde ein zweites Verfahren in der Form geschaffen, daß unter Verwendung des gleichen Apparates der Aufschluß in Gegenwart von Platinmohr vorgenommen wird. Dieses wandelt während des Aufschlusses das gebildete Ammonsulfat in elementaren Stickstoff um, der im Azotometer gemessen wird. Man kann also von der alkalischen Destillation ganz absehen. Die Analysenzeit wird durch diese Vereinfachung erheblich herabgesetzt.

Aussprache:

G. Bahn, Mülheim/Ruhr: Ist bekannt, wieviel Stickstoff bei der Bestimmung des Kohlenstickstoffs z. B. in Braunkohlen, in elementarer Form verloren geht? Vortr.: Darüber haben wir noch keine Versuche angestellt. Wir haben uns zunächst mit der systematischen Untersuchung definierter N-Verbindungen befaßt.

H. SCHMITZ, Frankfurt/M.: Farbindikatoren zur Feststellung pflanzenschädlicher Abgase chemischer Werke.

Es wird über Versuche und Erfahrungen mit einer Methode berichtet, die das Auftreten von Abgasen chemischer Fabriken, vor allem Chlor, Nitrose und Schwefeldioxyd, in pflanzenschädigenden Konzentrationen auf einfache Weise zu registrieren gestattet. Der Nachweis der Gase wird mit Hilfe von Kontrolluhren^{22b)} durchgeführt, welche mit verschiedenen Reagenzien imprägnierte Papiere enthalten. Aus der Intensität des entstandenen Farbeindruckes läßt sich die Konzentration des Gases innerhalb gewisser Bereiche abschätzen.

R. RIEMSCHEIDER, Berlin: Über das δ -Hexachlor-cyclohexan^{22c)}.

Von mehreren hochhalogenierten Cyclohexanen ist eine Konfigurationsbestimmung vorgenommen worden, bevor man einen chemischen Konstitutionsbeweis für die Stellung der Halogenatome geführt hat.

^{22a)} Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

^{22b)} Nach R. Kraus, Z. analyt. Chem., 112, 1 [1938].

^{22c)} Vgl. Anz. Schädlingskunde 24, 143 [1931] u. Z. Naturforsch. (i. Druck).

Die 1.2.3.4.5.6-Stellung der Cl-Atome des δ-Hexachlor-cyclohexans vom Fp 139° (I) ließ sich bestätigen 1) durch Erhitzen von I mit Zink in Methanol (\rightarrow Benzol), 2) durch Chlorierung zu 1.1.2.2.3.4.5.6- und 1.1.2.3.4.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan, 3) durch Nachweis der 3 isomeren Trichlorbenzole in dem bei der Einwirkung von Alkali auf I entstehenden Produkt. Für die peeeeee-Konfiguration von I werden mehrere Beweise angeführt (direkte und indirekte Chlorierung). Die Konstitution des in diesem Zusammenhang verwendeten, aus I hergestellten Pentachlor-cyclohexens (II) konnte sichergestellt werden durch Oxydation, Zinkstaubbehandlung (\rightarrow Chlorbenzol), Alkalieinwirkung (\rightarrow nur 1.2.4- und 1.3.5-Trichlorbenzol), Bromierung und Chlorierung. — Aus II können sauerstoff-haltige Chlor-Verbindungen hergestellt werden. Diese Untersuchungen haben Interesse für das Problem der Geruchsstoffe techn. HCH-Präparate. Nach Ansicht des Vortr. sind vor allem sauerstoff-haltige Chlor-Verbindungen für den penetranten Geruch der techn. Produkte mitverantwortlich zu machen²⁴⁾. Diese Hypothese wird z. Zt. von uns experimentell geprüft.

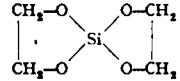
H. KREBS, Bonn: *Die katalytische Darstellung schwarzen Phosphors²⁵⁾.*

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: *Ansolvosäuren und Solvosäuren in flüssigem Ammoniak.*

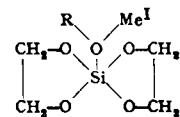
Gewisse Ortho-ester und Metallalkoholate, die in alkoholischer Lösung Säurefunktion besitzen, zeigen auch in flüssigem Ammoniak die Eigenschaft von Ansolvosäuren, indem sie mit dem basen-analogen Kaliumamid unter Bildung von Alkoxoamidosalzen reagieren. Ortho-borsäure-methylester gibt mit flüssigem Ammoniak zunächst eine Additionsverbindung (RO_2BNH_3), die sich mit Kaliumamid zu (RO_2BNH_2K) umsetzt. Aluminiummethylat liefert mit Ammoniak keine Anlagerungsverbindung, reagiert jedoch mit Kaliumamid unter Bildung von (RO_2AlNH_2K). In analoger Weise gibt Titanalkoholat [$(RO_4)_2Ti(NH_2)_2K_2$]. Sowohl $Al(OR)_4$, als auch $Ti(OR)_4$ erleiden in flüssigem Ammoniak selbst bei erhöhter Temperatur (100° C) keine Ammonolyse im Gegensatz zu $Sn(OR)_4$, das in (RO_2SnNH_2) übergeht. Dagegen erweist sich $Si(OR)_4$ wieder als resistent gegenüber flüssigem Ammoniak. Mit Kaliumamid umgesetzt, entsteht das Alkoxosalz [$Si(OR)_4K$] und außerdem eine stickstoff-haltige Si-Verbindung, deren Zusammensetzung mit der Formel $[(RO_2Si)_2N]K$ im Einklang steht. Von den untersuchten Alkoxo-Verbindungen lässt sich allein vom $B(OR)_3$ ein Ammoniakat isolieren, das als Solvosäure zu betrachten ist. Diese reagiert mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak sofort unter Wasserstoffentwicklung. Analog verhält sich $Si(OR)_4$, obwohl das entsprechende Additionsammoniakat nicht beständig und daher nicht isolierbar ist. Im Gegensatz hierzu reagieren $Al(OR)_4$ und $Ti(OR)_4$ nicht mit Kalium in flüssigem Ammoniak.

Aussprache:

H. Meerwein, Marburg: *Der Kieselsäurediglykolester*

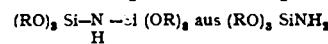


ist eine ausgesprochene Ansolvosäure, die in alkoholischer Lösung sauer reagiert und charakteristische Salze mit koordinativ fünfwertigem Silicium der Formel



liefert.

Auch die Kieselsäureester einwertiger Alkohole addieren, wie durch die Menthoninversionsmethode nachgewiesen wurde, Alkalialkoholate. G. Riedacker, Rostock: *Die Bildung der Verbindung*



lässt sich durch Abspaltung von NH_3 aus $2(RO_2Si-NH_3^+ + H^+)$ im Ammoniensystem erklären, genau so wie in H_2O aus $2-Si-OH$ -Gruppen sehr leicht die Gruppe $\cdots Si-O-Si \cdots$ entsteht.

A. WEISS und U. HOFMANN, Regensburg: *Reaktionen im Innern des Schichtgitters von Batavit (vorgetr. von U. Hofmann).*

Batavit ist ein dem Vermiculit verwandtes Mineral, das aber kein Eisen enthält und farblose, bis zu 2 cm große Kristallplättchen bildet. Wie Vermiculit und Montmorillonit besitzt der Batavit ein innerkristallines Quellvermögen und austauschfähige Kationen. Durch Drehkristallaufnahmen und mit Hilfe der großen Zahl der beobachtbaren (001)-Interferenzen lässt sich jeder innerkristalline Vorgang genauer ermitteln als bei Montmorillonit. Mit steigendem Wasserdampfdruck verläuft die innerkristalline Quellung über mehrere, scharf gegeneinander abgegrenzte Stufen. Das für den Übergang von einer Stufe zur nächsten charakteristische sehr schmale Dampfdruckintervall ist von der Art der austauschfähigen Kationen abhängig. Aus Batavit lassen sich Membranelektroden mit nur 10^4 Ohm Widerstand herstellen, die das pH von Lösungen mit nicht zu kleinen Anionen reversibel messen lassen.

Zwischen den Silicatschichten des Batavits lässt sich an Stelle der austauschfähigen Kationen Eiweiß einlagern, wobei globuläres Eiweiß (Pepsin, Humanalbumin) ähnlich der Spreitung in Schichten eingelagert wird. Ersetzt man die austauschfähigen Kationen durch Co, so färben diese den Kristall rosa. In durch Ni grün gefärbten Kristallen lässt sich mit Dimethylglyoxim-Lösung im Innern der Kristalle zwischen den Silicatschichten Nickeldimethylglyoxim aussäubern, wodurch die Kristalle leuchtend rot gefärbt werden. Dabei zeigt der Schichtabstand, daß der Nickelkomplex, wie bekannt, flach und nicht tetraedrisch gebaut ist.

²⁴⁾ 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 748.

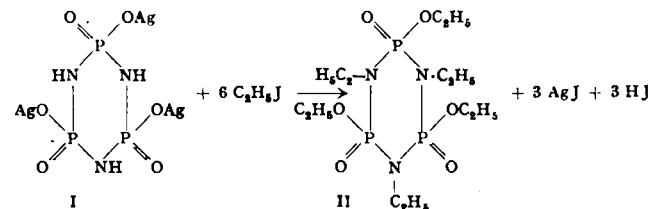
²⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 312 [1951].

Aussprache:

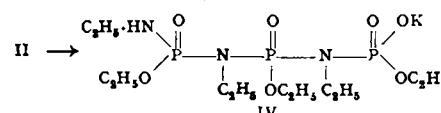
W. Graßmann, Regensburg: Die Untersuchungen zeigen, daß Ionenaustauschsorptionen auch mit Eiweiß stattfinden können, was bisher zweifelhaft war. Daß Eiweißmolekeln zu sehr dünnen Schichten entfaltet werden können, ist aus Spreitungs-Versuchen bekannt. Es sollte geprüft werden, ob nach dem Eluieren das native Eiweiß wieder regeneriert wird. Luise Holzapfel, Berlin-Dahlem: Amine können nach Versuchen von Krüger und Oberlies an Silicat-Oberflächen wie Asbest, Tonen usw. leicht oxydiert werden. Es wäre daher interessant, ob die eingelagerten Eiweißschichten ohne Denaturierung und Stickstoff-Verlust wiederzugewinnen sind. W. Krings, Rheinfeld/Bd.: Bei der Spreitung der Eiweißmolekeln wurde erwähnt, daß dazu die Wasserstoff-Brücken in der NH-CO-Gruppe des Eiweißes gelöst werden müßten. Es ist wohl sicher, daß dann neue Wasserstoff-Brücken zu den O-Atomen des Silicat-Gerüstes gebildet werden. Die freie Energie dieser Neubildung mag den Vorgang erleichtern oder gar ermöglichen. P. W. Schenk: Zur Frage des sauren Charakters des gebundenen Wassers an Silicatoberflächen liegen Messungen an synthetischen Katalysatoren vor mit Hilfe der Rohrzuckerinversion, direkter Titration u. a., aus denen hervorgeht, daß „Acidität“ und katalytische Wirksamkeit parallel gehenden²⁶⁾. H. Meerwein, Marburg: Kann etwas über die Größe der Polarisation der eingelagerten Wassermoleküle ausgesagt werden? Es wird darauf hingewiesen, daß die Aluminiumsilicate ebenso wie die Iso- und Heteropolysäuren sehr starke Säuren sind, die z. B. Phenol zu Camphen isomerisieren. Es wird ferner auf die Bildung von Borneol bei der Einwirkung von Perphosphorsäure auf Phenol hingewiesen. U. Hofmann: Die Konzentrations- und Raumverhältnisse in dem Innern der Batavit- und Montmorillonit-Kristalle sind so verschieden von dem Zustand einer homogenen Lösung, daß die Frage nach der Säurestärke weder experimentell noch theoretisch in einfacher Weise beantwortbar sein dürfte.

R. RÄTZ, Berlin: Über die Äthylester der tri- und tetrameren N-Äthyl-metaphosphimsäure und den der Triphosphornitrilsäure (gemeinsam bearb. mit M. Hess).

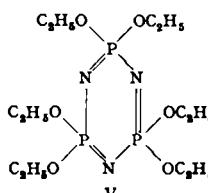
Die große Reaktionsfähigkeit der tetrameren Metaphosphorsäure-ester²⁸⁾ ließ es wünschenswert erscheinen, das Reaktionsverhalten der ähnlich gebauten Metaphosphimsäureester (RO_2PONH_2) zu untersuchen. Die Reaktion zwischen Trisilber-trimetaphosphimat (I) und Äthyljodid führt jedoch zum Triäthylester der Tri-N-äthyl-trimetaphosphimsäure.



In gleicher Weise reagiert das ebenfalls ringförmig gebaute Silbersalz der Tetrametaphosphimsäure unter Bildung des entsprechenden tetrameren N-Äthyl-metaphosphimsäureesters. Die Konstitution beider Verbindungen wurde durch trockene Alkalidestillation bewiesen; bei der 95% des in den Estern enthaltenen Stickstoffs als Äthylamin auftreten. Im Gegensatz zum tetrameren Ester (III) tritt die trimere Verbindung in zwei polymorphen Modifikationen, einer ölichen und einer bei 74,5° schmelzenden Form, auf. Während ca. 2 n-salzaure Lösungen der Ester II und III beim Sieden innerhalb kurzer Zeit quantitativ in freie Monophosphorsäure und Äthylaminhydrochlorid übergeführt werden, gelingt es, bei der kristallinen Form des Esters II durch Erhitzen seiner wäßrig-alkalischen Lösung den Phosphorstickstoffring zu sprengen. Unter Aufnahme von einem Mol Kaliumhydroxyd entsteht (IV):



Der bei der Reaktion zwischen Triphosphornitrilchlorid und Natriumalkoholat gebildete Triäthylester der trimeren Phosphornitrilsäure (V)



unterscheidet sich vollständig von dem mit ihm isomeren Ester II. Bei der trockenen Alkalidestillation wird der im Ester V enthaltene Stickstoff quantitativ als Ammoniak abgespalten. Bei ca. 100° C geht V unter Diäthyläther-Abspaltung in ein hochmolekulares Produkt über.

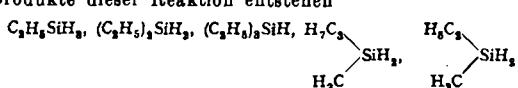
G. FRITZ, Marburg: *Bildung siliciumorganischer Verbindungen durch Umsetzungen mit Siliciumwasserstoff.*

Die thermische Bildung von Siliciumwasserstoff-Radikalen und Wasserstoff-Atom kann eine Reaktion mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung reaktionsfähiger siliciumorganischer Verbindungen ermöglichen. Die Reaktion müßte bei Temperaturen beginnen, bei denen der Zerfall der Siliciumwasserstoff-Verbindungen eintritt. Der Ablauf der Reaktion muß in der Druckänderung der Gasmischung zum Ausdruck kommen.

²⁶⁾ Vgl. W. G. Frankenburg u. Mitarb. in: Advances in Catalysis, Bd. 3; Acad. Press Inc. New York.

²⁷⁾ R. Rätz und E. Thilo, Liebigs Ann. Chem. 173—189 [1951].

Bei 400° C ist die thermische Zersetzung von SiH_4 an der starken Druckzunahme deutlich zu erkennen. Kohlenwasserstoffe zeigen unter den gleichen Bedingungen keine Druckänderung. Mischungen aus Äthylen und SiH_4 geben bei der gleichen Temperatur einen deutlichen Druckabfall. Auch andere Silicium-Verbindungen mit Si-H und Si-Si-Bindungen, wie Siloxane, zeigen mit Äthylen die gleiche Erscheinung. Als Primärprodukte dieser Reaktion entstehen



die auch in Form ihrer Ester RSi(OR)_2 , usw. identifiziert wurden. Es treten also auch Verbindungen mit verändertem Kohlenstoffrest am Silicium auf, z. B. $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{SiH}_2 \end{array}$. Diese Erscheinung kann auf den Einfluß entstehender Wasserstoffatome zurückgeführt werden. Durch Verlängerung der Reaktionszeit entstehen bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen schwerflüchtige und öltartige Stoffe siliciumorganischer Natur. Es bildet sich ein gelbes, festes Produkt, das als $[\text{SiCH}]_n$ erkannt wurde.

Umsetzungen der erwähnten Siliciumwasserstoff-Verbindungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, führen auch zu siliciumorganischen Verbindungen.

Reaktionen zwischen Vinylchlorid und SiH_4 verlaufen ähnlich wie zwischen Äthylen und SiH_4 . Das am Kohlenstoff stehende Chloratom befindet sich in den gebildeten Reaktionsprodukten am Silicium. Verlängerung der Reaktionszeit bewirkt Bildung von öligen, teilweise lackartigen siliciumorganischen Verbindungen. Auch hier entsteht ein gelbes, festes Produkt der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{ClR}]_n$.

Umsetzungen zwischen SiH_4 und Äthylenoxyd bzw. Aceton führen zu Alkoxy silanen der Art $\text{H}_5\text{C}_2\text{OSiH}_3, \text{H}_2\text{C}_2\text{OSiH}_3$, die in Form der entsprechenden Ester isoliert wurden.

Die Untersuchungen dieser Reaktionen, vor allem die quantitativen, sind noch nicht abgeschlossen. Es besteht u. a. die Absicht festzustellen, ob der thermische Zerfall des Siliciumwasserstoffs geschwindigkeitsbestimmend ist für die Primärreaktion.

S. NITZSCHE, Burghausen-Obb.: Neuere Reaktionen der SiH -Bindung.

Die anionische Polarisierung des Wasserstoffs in der SiH -Bindung erlaubt einige Reaktionen, die in der Kohlenstoffchemie nicht bekannt sind. Dort ist die Tendenz des Wasserstoffs als Proton abgespalten zu werden, bevorzugt und Negativierung bewirkt oft nur die Erleichterung der Radikalbildung. Nur bei Aldehyden, bes. Formaldehyd, sowie bei der Ameisensäure ist eine stärkere Anionisierung anzunehmen. Bei der Umsetzung von Siliciumchloroform mit Acetylen konnten wir über die bekannten Ergebnisse hinaus feststellen, daß die Reaktion auch zu kohlenstoff-reicherem Verbindungen führt und mehrere Acetylen-Moleküle addiert werden können. Diese ist die gleiche Erscheinung, wie sie bei der Umsetzung von Aldehyden mit ungesättigten Verbindungen bekannt ist.

Völlig neu ist unsere Feststellung, daß die SiH -Bindung durch Katalysatoren so aktiviert werden kann, daß sie mit organischen Verbindungen, die Wasserstoff als Proton abgeben können, Wasserstoff entwickelt, wobei sich vollkommen definierte siliciumorganische Verbindungen bilden. Es entstehen mit organischen Verbindungen des Typs HOR oder HO-CO-R unter Wasserstoffentwicklung Silicium-Verbindungen mit den Gruppierungen SiOR bzw. Si-O-CO-R . Untersuchungen mit Verbindungen, die eine direkte CH-Acidität zeigen, sind im Gange, jedoch scheinen in jenen Fällen, wo das Ausweichen nach einer Enolform möglich ist, diese Derivate zu entstehen. Als Katalysatoren kommen basische Verbindungen und Ansolvosäuren in Frage. Im ersten Falle wird also im negativen, komplexen Anion der Wasserstoff noch reaktionsfähiger. Im anderen Fall wird die Ansolvosäure die Azidität der organischen Komponente so steigern, daß von dieser Seite die Reaktion ermöglicht wird. Die Reaktion ist sehr varierbar sowohl in Bezug auf Alkohol und Säurekomponente, wie auch Si-Verbindung und hat technisches Interesse. Silicium-Verbindungen mit der Gruppierung SiH , besonders die Typen RSiHCl_2 und $\text{RSiH}(\text{OR})_2$, sind leicht darstellbar und dementsprechend auch Siloxane, die die Gruppierung SiH in verschiedener Häufigkeit besitzen. In allen diesen Fällen ist es sehr leicht möglich, Alkohole und Säure-Derivate jener Verbindungen herzustellen, wobei der Eintritt des Substituenten genau lokalisiert ist. Die Reaktion hat den Vorteil, daß sie sehr glatt verläuft und an der Gasentwicklung die Reaktion genau verfolgt werden kann und keinerlei störende Nebenprodukte entstehen. Besonders wichtig ist, daß auch höher molekulare Alkohole und Säuren verwendet werden können. Die so erhaltenen Silicium sind in Wachs, Paraffin usw. löslich. Ebenfalls bedeutungsvoll ist die Reaktion für die Lack- und Harzfabrication. Es können nämlich auch mehrwertige Alkohole und die verschiedensten Säuren umgesetzt werden und es ist u. a. z. B. möglich, diese Produkte zu „siliconhaltigen“ Alkydharzen, die bereits als Sylkide im Handel sind, zu verarbeiten. Diese Kondensate sind mit den üblichen Alkydharzen verträglich und verbessern die letzteren.

Aussprache:

G. Fritz, Marburg/Lahn: Die Veresterung von Si-H-Bindungen an Siloxanen wurde bereits 1926 mit Ammoniak und CH_3OH ausgeführt und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si-O-Si(OCH}_3)_2$ erhalten.

U. WANNAGAT, Aachen: Zur Kenntnis des Schwefelheptoxyds.

Die recht unvollständigen Angaben Berthelots aus dem Jahre 1878 über Bildung und Eigenschaften eines Schwefelheptoxyds ließen es wünschenswert erscheinen, diesen Stoff eingehender zu untersuchen. Läßt man auf ein äquivalentes Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff

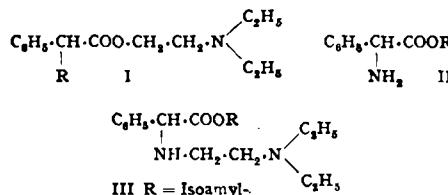
in einem abgeschlossenen Raum, der keine gefüllten Teile enthalten darf, stillle elektrische Entladungen einwirken, so bildet sich ein festes, farbloses Reaktionsprodukt der Formel S_2O_7 . Die Umsetzung vollzieht sich am günstigsten bei Drucken unterhalb $1/2$ atm. und läuft nicht quantitativ ab, es stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein. Das gebildete Schwefelheptoxid zerlegt sich mit Wasser unter Sauerstoff- und Ozon-Entwicklung, aus KJ-Lösung wird sofort Jod in Freiheit gesetzt, stark saure Titanyl-Lösungen werden zu gelben Peroxytitanyl-Lösungen oxidiert, beim Aufnehmen mit gesättigter Kaliumsulfat-Lösung entsteht $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Die Oxydationswirkungen gegenüber Anilin, Mn^{2+} , TiO^{2+} und $[\text{Cu}(\text{OH})]^{2-}$ sind von denen des SO_4^{2-} verschieden. Auch die Unlöslichkeit gegenüber konz. Schwefelsäure und der außerordentlich niedrige Dammsdruck bei 0° sprechen dafür, daß es sich beim S_2O_7 um kein Gemisch oder keine additionelle Verbindung von SO_3 und SO_4 handelt, sondern um ein polymeres Gebilde der angenäherten Struktur $-\text{O}-(\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{O})_x-\text{SO}_2-$. Die Angaben Berthelots über das S_2O_7 konnten in einigen Punkten bestätigt, in andern berichtigt und ergänzt werden.

W. R. SWINNE, Heidelberg: Das Periodische System im Lichte der Kernforschung.

Am 29. September 1951

H. ARNOLD, Brackwede: Beziehungen zwischen Konstitution und spasmolytischer Wirkung bei den Estern α -substituierter Phenyl-essigsäuren.

Unter den vom Atropin abgeleiteten Verbindungen weisen die Diäthyl-aminoäthanol-Ester α -substituierter Phenylessigsäuren der allgemeinen Form I, in denen R die Phenyl-, Cyclohexyl-, n-Propyl- oder Thienyl-Gruppe darstellt, besonders gute spasmolytische Eigenschaften auf. Systematische Untersuchungen mit aliphatischen Estern der α -Amino-phenylessigsäure (II) ergaben, daß die Alkylierung der Aminogruppe mit basischen Alkylresten, z. B. dem Diäthylaminoäthyl-Rest $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]$, zu Substanzen mit starker muskulärer und ausgesprockener anticholinergischer Wirkung führt:



In der homologen Esterreihe lag der α -[N-(β -diäthylaminoäthyl)]-amino-phenylessigsäure-isooamylester (III) mit dem Atropinwert 1:7 und dem Papaverinwert 1:1 wirkungsähnlich an der Spitze. Weitere durch Variation der basischen N-Alkylgruppe erhaltene Abkömmlinge erwiesen sich als schwächer wirksam. Rremerkenswert ist, daß in beiden Serien (I und III) die wirksamsten Vertreter die Diäthylaminoäthyl-Gruppe enthalten, die einerseits über eine Esterbindung, andererseits über ein α -ständiges Stickstoffatom mit der zugrunde liegenden Phenylessigsäure verknüpft ist. Die Verlagerung der basischen Funktion von dem Alkoholin den Säureestern hat eine Erhöhung der Esterstabilität zur Folge, die sich besonders auf die Haltbarkeit der mineralsauren Salze in wässriger Lösung günstig auswirkt. Eine formelmäßige Zusammenstellung der wichtigsten auf der Basis der Phenylessigsäure aufgebauten Spasmolytika ermöglicht es, unter Einbeziehung der pharmakologischen Daten strukturchemische Einflüsse auf die spasmolytische Wirkung zu studieren. Formelmäßig stellen die Verbindungen vom Typus III mit der Äthylendiamin-Gruppierung einen Übergang zu den Antihistaminen dar, ohne jedoch deren spezifische Wirkung in ausreichendem Maße zu besitzen.

F. LYNNEN, München: Die biologische Bedeutung der Acylmercaptan-Bindung²⁷.

Es ist eine der wichtigsten Erkenntnisse der modernen Stoffwechsellehre, daß die lebende Zelle die chemische Energie von Atmung und Gärung in Verbindungen mit sog. „energiereicher Bindung“ konserviert und in dieser Form für ihre Zwecke nutzbar macht. Während alle bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse Derivate der Phosphorsäure waren, konnte nunmehr in der Acyl-S-Bindung ein neuer Typus einer solchen Bindung aufgefunden werden. Er wurde entdeckt bei Untersuchungen über die „aktivierte Essigsäure“, jenes im Knotenpunkt von Dissimilation und Assimilation stehenden Derivats der Essigsäure, das sich aus Hefe isolieren und als S-Acetylverbindung des Coenzymes A von Lipmann identifizieren ließ. Aus Messungen, die in Zusammenarbeit mit J. R. Stern und S. Ochoa, Universität New-York, ausgeführt wurden, folgt für die Energie der RCOA-S-CO-CH_3 -Bindung ein $\Delta F = -13 \text{ Kcal/Mol}$ ($\text{pH } 7$), welcher Betrag bei der Hydrolyse zu Mercaptan und Acetat in Freiheit gesetzt wird.

Von der aus Hefe isolierten Verbindung ausgehend ließen sich unter Einsatz spezifischer Fermentproteine Acetyl-sulfanilamid (Synthese einer Säureamid-Bindung), Acetyl-cholin (Synthese einer Ester-Bindung) und Citronensäure (Aldolkondensation) aufbauen. Die Biosynthese von Acetyl-saure wird besprochen und im Anschluß daran ein Schema für den biologischen Auf- und Abbau der Fettsäuren entwickelt.

Neben diesen Umsetzungen, bei denen die an Schwefel in energiereicher Form gebundene Acetylgruppe direkt für endogene Biosynthesen Verwendung findet, kann in der Zelle Acylmercaptan-Bindungsenergie auch in Phosphat-Bindungsenergie (ATP) übergeführt werden und umgekehrt.

²⁷) Vgl. diese Ztschr. 63, 47 [1951].

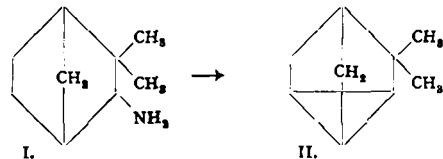
G. HENSEKE, Greifswald: Osonhydrazone, eine neue Verbindungs-klasse der Zucker^{29).}

W. STUMPF, Heidelberg: Gewinnung und Eigenschaften löslicher Lignine.

S. BECKMANN, Stuttgart-Hohenheim: Umlagerungen der Apocamphan-Abkömmlinge (gemeinsam mit R. Bamberg).

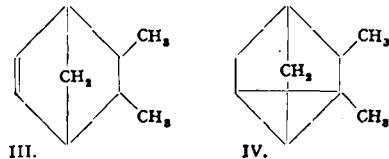
Es sind in der Bicycloheptan-Reihe Umlagerungen bekannt geworden, die nicht auf das Retropinakolin-Schema zurückgeführt werden können und die sich formal als 2,6-Verschiebungen interpretieren lassen.

Bei der Umsetzung des Camphenylamins (I) mit HNO_3 wurde das Apocyclen (II) unter den Reaktionsprodukten aufgefunden. Als Hauptprodukt erhält man dabei das Isoapoborneol (Iso- α -fenchocamphorol), dessen Entstehung auf Wagnersche Umlagerung zurückgeführt werden kann, ferner Camphenilol sowie Iso- β -fenchocamphorol, dessen Bildung durch Retropinakolin-Umlagerung nicht möglich ist, wohl aber über das Apocyclen.



Apocyclen wird aber als Zwischenprodukt nicht anzunehmen sein, denn unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erweist es sich als stabil und wird höchstens nur spurenweise hydratisiert.

Ein weiterer Fall einer 2,6-Verschiebung wurde bei der Hydratation des trans-Parasantens (IV), eines neuen, durch Diensynthese zugänglich gewordenen Apoterpens, beobachtet. Mit Ameisensäure bildet es fast ausschließlich α -Santenol, mit Eisessig-Schweifelsäure daneben ohne Umlagerung 2,3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5), während mit HCl in Äther die Reaktion ohne Umlagerung eintritt.



Das hier als tricyclische Zwischenstufe in Frage kommende, bisher unbekannte Cyclosanten (IV), wurde synthetisiert und hydratisiert. Es entsteht dabei α -Santenol. – Beim Behandeln des Parasantens mit KHCO_3 bleibt es praktisch unverändert, es entsteht höchstens spurenweise Cyclosanten, dagegen kein Santen.

W. RIED, Frankfurt/M.: Substituenteneinfluß auf die Photomutation der o-Nitro-azomethine.

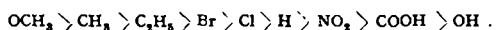
Es wurde beobachtet, daß der zeitliche Verlauf der Verfärbung der o-Nitro-benzalazomethine im Licht weitgehend von der Substitution abhängt. Es wurden im Anil-Rest verschiedene substituierte o-Nitro-azomethine synthetisiert und unter gleichen Bedingungen auf dem zeitlichen Ablauf ihrer Verfärbung im Licht untersucht.

Die Reaktion läuft nach der ersten Ordnung ab. Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt:

1) Substituiert man o-Nitro-benzyliden-anilin mit Substituenten erster Ordnung, so tritt bei Substitution in 4-Stellung die stärkste Beschleunigung der Verfärbung ein, in 2-Stellung ist sie geringer, in 3-Stellung am geringsten.

2) Substituenten zweiter Ordnung bringen eine starke Hemmung der Verfärbung gegenüber der unsubstituierten Vergleichssubstanz (o-Nitro-benzalaniin). Die relativ größte Lichtempfindlichkeit besteht bei Substitution zweiter Ordnung in 3-Stellung, in 4-Stellung ist sie geringer, in 2-Stellung am geringsten.

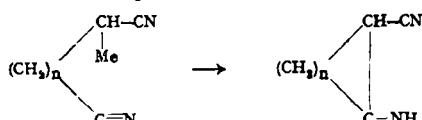
3) Die Substitution in 4-Stellung ergibt folgende Reihenfolge hinsichtlich der Beeinflussung der Verfärbung:



Treten mehrere Substituenten in die Molekel ein, dann überlagern sich die Effekte und es tritt eine Bremsung der Verfärbung ein. Auch diese Verbindungen gehorchen dem empirischen Zeitgesetz.

H.-J. NITZSCHKE, Berlin-Charlottenburg: Über eine Erweiterung des Ziegler-Ringschlußverfahrens.

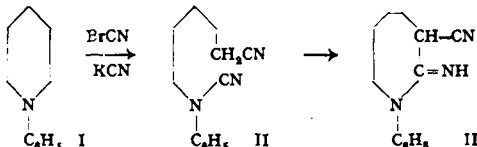
Das Ringschlußverfahren von Ziegler beruht darauf, daß Dinitrile durch die Alkalimetallverbindung eines sekundären, aliphatisch-aromatischen Amins in α -Stellung metalliert werden, wonach sich an die entstandene Metallverbindung die zweite Nitrit-Gruppe addiert:



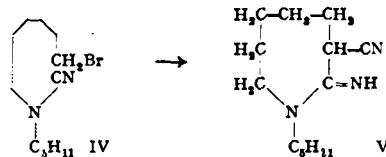
Gemeinsam mit G. Faerber (Dissert. TU. Berlin 1951) konnte nun gezeigt werden, daß auch Dinitrile mit einer am N gebundenen CN-Gruppe die Ringschlußreaktion eingehen. So entsteht z. B. aus N-[ω -Cyanamyl]-

²⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 355 [1951].

N-cyananilin (II), welches aus N-Phenylpiperidin (I) durch Ringspaltung mit Bromcyan nach v. Braun und Ersatz des endständigen Bromatoms durch die CN-Gruppe erhältlich ist, unter Einwirkung von Li-Methylanilin das 1-Phenyl-2-imino-3-cyano-hexamethylenimin (III), womit aus einem heterocyclischen Sechsring über sein Spaltprodukt ein 7-gliedriger Ring gewonnen wurde:



Die N-gebundene CN-Gruppe ist also stabil genug, den Bedingungen der Ringschlußreaktion nach Ziegler zu widerstehen. Ebenso konnte, allerdings in etwas schlechterer Ausbeute, das Spaltprodukt, des siebengliedrigen Ringes, N-[ω -Bromhexyl]-N-cyan-isooamylamin (IV), aus N-Isoamylhexamethylenimin gewonnen, in den 8-gliedrigen Ring, 1-Isoamyl-2-imino-3-cyanoazacyclooctan (V) übergeführt werden:



Die entstandenen Verbindungen, die als cyclische Amidine aufgefaßt werden können, sind basisch und enthalten eine recht stabile Imino-Gruppe.

J. GOERDELER, Bonn: N-Halogen-Amidine.

N-Halogen-amidine $\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}-\text{NHal}$ der aromatischen Reihe sind von Bougault und Robin (1920) erstmals beschrieben worden.

Zur Darstellung wurde im allgemeinen die von Bougault und Robin angegebene Methode benutzt, die in der Einwirkung von wässrigem Hypohalogenid auf die Lösung der Amidinsalze besteht.

Wie bei allen N-Halogenverbindungen zeigt sich hinsichtlich der Stabilität ein starker Abfall vom Chlor- zum Jodderivat. Erheblichen Einfluß übt auch der der Amidingruppe anhängende Rest aus.

Die Stabilität der halogenierten Benzamidine wird beeinträchtigt durch Substitutionen des Wasserstoffs durch CH_3 -Gruppen an den N-Atomen.

Kernsubstitution in p-Stellung durch CH_3 oder OCH_3 scheint ohne besonderen Einfluß zu sein.

Das N-Chlor-formamidin geht beim Liegen an der Luft in eine weiße Kristallmasse über, die im wesentlichen aus Formoguanamin besteht.

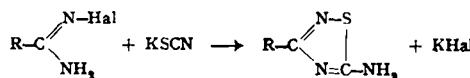
Bei den Umsetzungen aller dieser Verbindungen muß die größere Elektronenaffinität des Stickstoffs im Vergleich zum Kohlenstoff berücksichtigt werden, die u. U. das anhängende Halogen als positives Ion reagieren läßt.

Der Austausch von Halogen gegen Wasserstoff geht leicht vor sich. Er ist häufig eine unerwünschte Nebenreaktion, nützlich dagegen bei der Analyse der Körper, die jodometrisch geschehen kann.

Es ist möglich, Halogen gegen den Cyan-Rest auszuwechseln.

Ein Austausch gegen Cyanat gelang nicht.

Dagegen reagiert Rhodanid leicht und unter sehr milden Bedingungen. Die Synthese führt, vermutlich über eine offene Form, zu 5-Amino-1,2,4-thiodiazolen:



F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Neue Methoden zur Spaltung racemischer Carbonyl-Verbindungen.

Bisher wurden racemische Carbonyl-Verbindungen meist dadurch gespalten, daß man sie mit einem optisch-aktiven Carbonyl-Reagens umsetzte. Ein neues solches Reagens wurde jetzt in dem Tartramsäurehydrazid gefunden, das mit einer Reihe von Ketonen gut kristallisierte Hydrazone bildet. Ein grundsätzlich anderer Weg zur Spaltung verläuft analog dem zur Spaltung von Alkoholen, nämlich Umsetzung der Carbonyl-Verbindung mit Reagentien, die noch eine freie Carboxyl-Gruppe tragen; diese wird nach der Kupplung zur Salzbildung mit optisch aktiven Basen verwandt. – Versuche, Hydrazinokohlenäsäure darzustellen, schlugen fehl, wohl aber gelang es, mit dem von Weibel als Carbonyl-Reagens eingeführten p-Carboxyphenylhydrazin über die Brucin- und Strychninsalze optisch aktive Aldehyde zu erhalten. Sehr aussichtsreich erscheinen Versuche mit der Hydrazinoxalsäure, deren rationelle Darstellung zur Zeit untersucht wird.

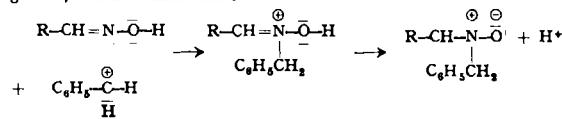
F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Neue Methode zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen.

Nach einem Überblick über die bisherigen Versuche und Ergebnisse, Verbindungen herzustellen, in denen Fluor unmittelbar an Stickstoff in organischen Verbindungen gebunden ist, wird ein Verfahren geschildert, das es gestattet, 1 und 2 Mol Fluor mittels HgF_2 an die CN-Dreifachbindung der Nitrit-Gruppe anzulagern. Hierdurch entstehen Verbindungen vom Typ $\text{R}-\text{CF}=\text{NF}$ und RCF_2-NF_2 . Falls $\text{R} = \text{CHR}'_2$, oder noch

wasserstoff-reicher ist, können durch HF-Abspaltung noch weitere Verbindungen gebildet werden. Die Fluorierungsmethode ist nicht auf die Anlagerung an die Nitril-Gruppe beschränkt, sondern auf alle ungesättigten Systeme anwendbar.

F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Über den Mechanismus der Bildung von Äthern aliphatischer Aldoxime.

Aliphatische Aldoxime geben bei der Reaktion mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumalkoholat fast ausschließlich die N-Benzyläther, deren Konstitution durch Abbau und Synthese bewiesen werden kann. O-Benzyläther sind nur durch Umsetzung der Aldehyde mit O-Benzyl-hydroxylamin zugänglich. Die festen Natriumsalze der Aldoxime, deren Darstellung beschrieben wird, reagieren nicht mit Benzylchlorid, die Folgerungen, die sich daraus für den möglichen Bildungsmechanismus der Äther ergeben, werden diskutiert:

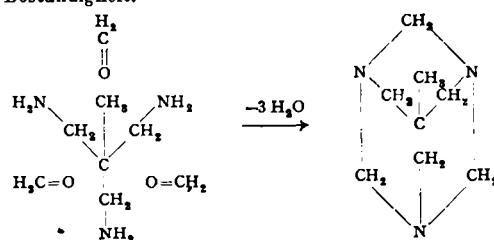


F. NERDEL und G. KRESSE, Berlin-Charlottenburg: Einfluß von Substituenten am Benzolkern auf den Drehwert optisch-aktiver organischer Verbindungen.

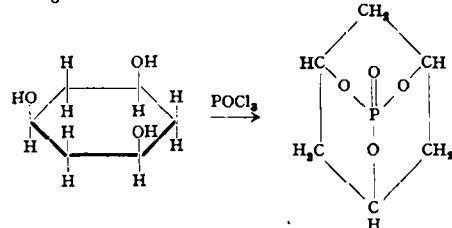
Polare Gruppen besitzen starken und charakteristischen Einfluß auf den Drehwert optisch-aktiver organischer Verbindungen. Für vergleichende Untersuchungen geeignet sind Moleküle, die gleichen räumlichen Bau, aber übersehbar verschiedene Elektronenstruktur besitzen, also vor allem Stoffe mit einem Asymmetriezentrum und einer kernsubstituierten Phenylgruppe, wie sie früher von *Haller*, dann besonders von *Betti*, *Rule* und von *Singh* untersucht worden sind. Hier kann die Veränderung der Elektronenstruktur aus den bei den einzelnen Substituenten verschiedenen artigen induktiven und mesomeren Effekten abgelesen werden. Andererseits sind die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Drehungsbeitrag einer Gruppe und ihrer Elektronenstruktur implizit in den von *W. Kuhn* gegebenen Beziehungen zwischen Absorption und Drehung enthalten, spezielle Aussagen können als Postulate aus dem Vergleich des vorliegenden Materials gewonnen werden. Eine erste Bestätigung erfahren diese Aussagen durch eigene Versuche an Benzalverbindungen des 3-Methylcyclohexanons.

H. STETTER (mit W. Böckmann und K. H. Steinacker), Bonn:
Über neue Ringsysteme mit Urotropin-Struktur.

Die Darstellung nahm ihren Ausgang vom Pentaglycerin, dessen Darstellung verbessert wurde. Durch Kondensation des Pentaglycerintritosylesters oder des 1,1,1-Tri-(brommethyl)-äthans mit Phthalimidkalium und Verseifung des Kondensationsproduktes konnte das 1,1,1-Tri-(aminomethyl)-äthan erhalten werden. Dieses Triamin reagiert mit Formaldehyd unter Bildung des 1-Methyl-3,5,7-triazatricyclo (3,3,1,1³)-decan. Diese so erhaltene Verbindung weist große Ähnlichkeit mit dem Urotropin auf, unterscheidet sich aber von diesem durch eine wesentlich größere Beständigkeit.



Ein weiteres Ringsystem mit Urotropin-Struktur wurde ausgehend von Phloroglucit dargestellt, als die α -Form des Phloroglucits mit POCl_3 in Pyridin umgesetzt wurde. Auf Grund der Analysenergebnisse kommt dem erhaltenen Phosphorsäure-ester Urotropin-Struktur zu. In der gleichen Weise reagiert PCl_3 zum entsprechenden Phosphorigsäureester. Da nur die *cis*-Form des Phloroglucits aus sterischen Gründen zur Bildung eines derartigen Esters befähigt ist, ist hierdurch bewiesen, daß es sich bei dem α -Isomeren um die *cis*-Form handelt. Das β -Isomere muß dann aber *trans*-Konfiguration besitzen.



H. W. WANZLICK, Berlin: Zur Kenntnis der Selendioxyd-Oxydationen

Mit Hilfe von Selendioxyd gelingen bekanntlich 3 spez. Oxydations- bzw. Dehydrierungs-Reaktionen:

- Acetanhydrid**

$$\begin{array}{ccc} \text{1. R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}' & \longrightarrow & \text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}' \\ \text{2. R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}' & \longrightarrow & \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}' \\ \hline & \xrightarrow{\text{Acetanhydrid}} & \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{R}' \\ & & (\text{„Acetylierende Oxydation“}) \\ \text{3. } =\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{C}= & \longrightarrow & =\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}= \\ & & | \end{array}$$

In systematischen Zusammenstellungen hat man bisher 1. und 2. zusammengefaßt und gegen 3. scharf abgegrenzt. An mehreren Beispielen ließ sich nun die Zusammengehörigkeit von 2. und 3. aufzeigen.

A. NICKTERLEIN, Berlin-Lichtenrade: Die Reaktionskinetik des CTP-Verfahrens zur kontinuierlichen Seifenerzeugung mit Alkalikarbonaten.

Fettsäureglyceride und Alkalilaugen sind untereinander nicht lösbar und mischbar. Der Bildung des fettsauren Alkalis muß eine Emulgierung zur Hydrolyse der Fettmolekel zu Fettsäure und Glycerin vorausgehen, deren Geschwindigkeiten im offenen Siedekessel sehr gering sind. Sie sind abhängig von der Menge und der Geschwindigkeit der sich im Kessel nur langsam bildenden Seife, wie von einer hohen Konzentration an OH-Ionen der ätzalkalischen Lösung. Carbonatalkalische Lösungen erreichen die nötige Höhe der OH-Ionen-Konzentration nicht.

Das CTP-Verfahren zur kontinuierlichen Seifenherstellung verschiebt das Reaktionsgleichgewicht der Hydrolyse durch hohe Drucke und Temperaturen. Die Neutralfette, unterstützt durch die emulgierende und schließlich lösende Wirkung der sich schnell bildenden Seifenteilchen, spalten sich schnell in erheblichen Anteilen, die Fettssäure wird im Augenblick des Freiwerdens von der Sodalösung neutralisiert. Auch die Sodalösung unterliegt einer schnellen Hydrolyse. Das entstehende Ätznatron spaltet und verseift etwa noch nicht hydrolysiertes Neutralfett. Die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Verbindung mit einer gleichmäßigen homogenen Vermischung und Lösung der Reaktionsteilnehmer in- und miteinander hat zur Folge, daß Sodalösung und Fettssäure, wie Neutralfett und Ätznatron in kleinsten Teilchen mit größter Oberfläche unmittelbar nach der Spaltung und daher besonders reaktionsfähig miteinander reagieren. Infolgedessen entsteht eine Seife, die keine Spur unverseiftes oder freies Alkali zu enthalten braucht. Die messende Verfolgung der in etwa 2 min zu Ende gelaufenen und sich in ihrer Schnelligkeit addierenden Umsetzungen beim kontinuierlichen Ablauf bedingt Neukonstruktionen für die Leitfähigkeitsmessung an Hand der in den einzelnen Stufen verschiedenen und zum Schluß auf ein Minimum abfallenden Konzentration der OH-Ionen.

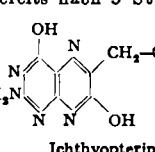
O. TH. SCHMIDT, Heidelberg: Über die Bindung der Ellagsäure in Ellagengerbstoffen^{29).}

Chebulagsäure und Corilagin, die einzigen bisher bekannt gewordenen kristallisierten Ellagengerbstoffe, spalten bei der Hydrolyse Ellagsäure ab. Diese Säure ist in den beiden Gerbstoffen nicht als Ellagsäure, sondern als Hexaoxy-diphensäure, und zwar über beide Carboxyl-Gruppen an zwei Hydroxyl-Gruppen der Glucose gebunden. Die Hexaoxy-diphensäure ist in diesen Gerbstoffen optisch aktiv infolge Behinderung der freien Drehbarkeit um die Diphenyl-Bindung.

Aussprache: W. Graßmann, Regensburg: Die Frage der ebenen oder nicht ebenen Anordnung von Gerbstoffmolekülen ist für die Theorie der pflanzlichen Gerbung wichtig. Aus den Ergebnissen des Vortr. geht hervor, daß die Gerbstoffmoleküle nicht in das Kollagengitter eintreten kann, sondern nur außen an die Micelle angelagert wird.

F. KORTE, Hamburg: *Die Konstitution des Ichthyopterins.*

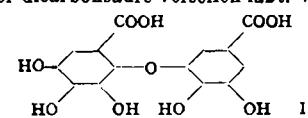
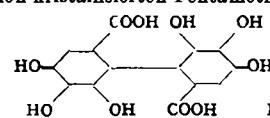
Es wurde papierchromatographisch nachgewiesen, daß das von Hüttel und Sprengling aus den Häuten von Cypriniden isolierte Ichthyopterin nicht vollkommen rein ist. An Hand des chemischen Verhaltens, des UV-Spektrums, der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz und des R_f-Wertes ließ sich zeigen, daß die Hauptkomponente des Ichthyopterins die 6,9-Dioxy-2-amino-pteridyl-8-essigsäure darstellt. Die auf Grund der Hüttel'schen Verbrennungsanalyse zunächst zum Vergleich herangezogenen, in 2-Stellung desaminierten Pteridine zeigten eine erheblich größere Löslichkeit, als die 2-Amino-6,9-dioxy-pteridine. Zur Entwicklung des absteigenden Papierchromatogramms diente 3proz. wäßriges NH₄Cl, das bereits nach 5 Stunden eine sichere Aussage über den R_f-Wert zuließ.



bereits nach 5 Stunden eine sichere Aussage über den R_F -Wert zuläßt. Es zeigte sich, daß der Einfluß einer Carboxyl-Gruppe auf den R_F -Wert um so ausgeprägter ist, je weiter diese vom Pteridinringsystem entfernt ist. So hat die Iso-xanthopterin-carbonsäure den R_F -Wert = 0,30, die 6,9-Dioxy-2-amino-pteridyl-8-essigsäure den R_F -Wert = 0,64 und die 6,9-Dioxy-2-amino-pteridyl-8-propionsäure den R_F -Wert = 0,68. Das Ichthyopterin, wie die 6,9-Dioxy-2-amino-pteridyl-8-essigsäure hemmen das Wachstum von *Streptococcus faecalis R* im Folsäuretest.

W. MAYER, Heidelberg: Dehydrodigallussäure, ein in Edelkastanienblättern vorkommendes Diphenoxyäther-Derivat.

Bei der Aufarbeitung wässriger Extrakte von jungen Blättern der Edelkastanie (*castanea vesca*) gelang es, eine kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_{10}$ zu isolieren. Die Substanz zeigt Gerbstoffeigenschaften und gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Die Reaktion auf freie Gallussäure nach Sidney Young ist positiv. Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie die nicht bekannte, offene Säureform der Ellagsäure (Formel I), gibt aber eine negative Reaktion auf gebundene wie auch auf freie Ellagsäure. Bei der Methylierung resultiert statt des im Falle der Formel I zu erwartenden Octamethyl-Produktes nur eine Heptamethyl-Verbindung, die sich zu einer ebenfalls schön kristallisierten Pentamethyläther-dicarbonsäure verseifen lässt. Von



²⁹) Vgl. diese Ztschr. 63, 313 [1951].

den zehn Sauerstoffatomen lassen sich somit neun in zwei Carboxyl- und fünf phenolischen Hydroxyl-Gruppen festlegen, für das zehnte Sauerstoffatom bleibt nur die Funktion eines Diphenyläther-Brückensauerstoffs übrig.

Das Vorliegen dieser Diphenyläther-Konstitution konnte jedoch erst durch die Synthese definitiv bewiesen werden. Bromtrimethyläthergallussäure-methylester wurde unter den Bedingungen der Ullmannschen Reaktion mit dem Kaliumphenolat des 3,4-Dimethyläther-gallussäuremethylesters zur Reaktion gebracht und lieferte so den 4,5,6,5',6'-Pentamethoxy-1,1'-diphenyläther-2,3'-dicarbonsäure-dimethylester. Diese Verbindung wie auch die daraus hergestellte Pentamethyläther-dicarbonsäure bzw. ihr Bromphenacylester erwiesen sich mit den analogen Derivaten des natürlichen Produktes als identisch. Die Synthese fixierte ferner die auf analytischem Wege kaum zu ermittelnde Lage der Diphenyläther-Brücke und erbrachte für diesen Naturstoff die Konstitution einer Dehydrodigallussäure (Formel II).

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Neben der vom Vortr. erwähnten dehydrierenden Verätherung ist die dehydrierende Ätherspaltung anzuführen, die bei freier p-ständiger OH-Gruppe leicht schon beim Erwärmen mit FeCl_3 erfolgt, z. B. beim Hydrochinon-monomethyläther oder 4,4'-Dioxydiphenyläther. Für die Konstitutionsermittlung in dieser Stoffklasse kann diese einfache Reaktion Bedeutung haben.

K. GEIERSBERGER, Kiel: Ein Beitrag zur Tellur-Selen-Analyse.

1) Der braune Farbkomplex, den Tellur-(IV)-Ionen in saurer Lösung mit Kaliumjodid geben, wird für ein neues, kolorimetrisches Bestimmungsverfahren vorgeschlagen. Der Farbkomplex folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. Gemessen wird gegen eine Vergleichslösung derselben Säure- und Jodid-Konzentration. Es wurde eine Eichkurve für 1–10 μml Tellur aufgestellt. Die Extinktion hängt ab von der Wasserstoff-Tellur- und Jodid-Ionenaktivität. Es ist daher möglich, bei konstanter Wasserstoff-Ionenaktivität die Jodid-Ionenaktivität so zu verringern, daß auch höhere Tellur-Konzentrationen kolorimetrisch bestimmt werden können. Als Beispiel wird eine Eichkurve für 10–500 μml Tellur gezeigt. Mit Oxin kann der braune Farbkomplex ausgefällt werden. Analytisch ergibt sich für den Niederschlag: $\text{HTeJ}_5 \cdot 2 \text{Oxin} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. HTeJ_5 gibt vermutlich die Farbe.

2) Wird die Jod-Ionenkonzentration weiter verringert, so gibt es z. B. bei 2000 μml Tellur einer H-Ionenkonz. von 1 und Jod-Ionenkonzentration von 0,1 noch keinen Farbkomplex. Vorhandenes Selen im Tellur wird dabei aber reduziert, und die Selen-Menge im Tellur kann nun entweder kolorimetrisch nach der Methode von Julius Meyer (1917) oder durch Titration mit Thiosulfat bestimmt werden. Als Beispiel wird eine Eichkurve für 1–20 μg Selen neben 2000 μml Tellur gegeben. Es ist einleuchtend, daß diese Methode als Trennmethode Selen-Tellur für beliebige Mischungen erweitert werden kann, z. B. können nach der Abtrennung von Selen Spuren von Tellur im Selen kolorimetriert werden. Dies wird durch eine Eichkurve für 1–10 μml Te neben 1500 μml Selen bestätigt.

H. L. SCHLÄFER, Frankfurt a. M.: Lichtabsorption und Konstitution komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins.

Nach Arbeiten von H. Hartmann und F. E. Ilse ist es möglich, Lage und Intensitätsverhältnisse der langwelligen Banden in den Absorptionspekten elektrostatischer Komplexe der Übergangselemente zu deuten. Die Theorie, die bisher quantitativ für den Fall eines und zweier d-Elektronen des Zentralions entwickelt wurde, ergibt, daß der Typus des Absorptionsspektrums durch die Symmetrie des auf das Zentralion wirkenden Feldes der Liganden (Komplexfeld) bestimmt wird. Durch Einwirkung des Komplexfeldes tritt je nach seiner Symmetrie eine Aufspaltung und Verschiebung der Terme des Zentralions auf. Die langwelligen Banden entstehen bei den Komplexionen der Übergangselemente Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} und Mn^{3+} wahrscheinlich durch Aufspaltung des Grundterms des freien Zentralions im Felde der Liganden und Übergänge zwischen den Aufspaltungsprodukten.

Die Verhältnisse für den Fall V^{3+} bei oktaedrischer Symmetrie (O_h) werden diskutiert.

Die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Untersuchung einer Reihe von Komplexionen vom Typ [VIII A₆]³⁺, wobei A H₂O, Methanol, Äthanol, Isobutanol ist, sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Alle Spektren zeigen im sichtbaren Spektralgebiet zwei schwache Banden nahezu gleicher Intensität, die bei den Alkoholato-Komplexen infolge kleinerer Dipolmomente der Liganden gegenüber dem Hexaaquo-Komplex nach Rot verschoben sind (zunehmende Rotverschiebung mit abnehmendem Dipolmoment).

Auch die Absorptionsspektren von kristallisierten Vanadin(III)-alaunen zeigen zwei schwache Banden ähnlicher Intensität und Lage wie im Absorptionsspektrum des Hexaaquo-vanadin(III)-Ions.

A. KUTZELNIGG, Solingen-Merscheid: Über gefärbte Zinkoxyde.

An frühere Versuche anknüpfend, bei welchen durch Verpuffung von zink-haltigen Ammonnitrat-Schmelzen rotes Zinkoxyd erhalten wurde, werden weitere zum Teil einfachere Wege aufgezeigt, die zu gefärbten Zinkoxyden führen. Solche entstehen u. a., wenn Zinkstaub bei Gegenwart von Anionen, wie Chlor, Brom, Jod, Sulfat, Persulfat, Oxalat oder von Ammoncarbonat zum Verglimmen gebracht wird.

Mit Schwefelsäure-Zusatz erhält man z. B. ein gelbes, mit Ammoncarbonat ein braun-rosa gefärbtes Produkt. Geht man von Zinkoxyd aus, das man mit Schwefel erhitzt, so kann man ein orangegelbes Oxyd erhalten. Es wird zur Diskussion gestellt, die Theorie der Fehlordnungerscheinungen zur Klärung der hier auftretenden Fragen heranzuziehen.

K. ALEXY, München: Eine neue Methode zur Schnellentwicklung und Direktpositiv-Entwicklung photographischer Halogensilber-Emulsionen.

Durch die Entdeckung und Ausarbeitung von chemischen Verbindungen, die als außerordentlich starke „Entwicklungsbeschleuniger“ wirken, wurden Grundlagen für Schnellentwicklungsverfahren geschaffen, die die bisherigen Nachteile überwinden und eine generelle Anwendung für die gesamte Photographie ermöglichen. Es handelt sich um chemische Körperklassen, die in ihrer Gesamtheit durch folgende Eigenschaften charakterisiert sind: Halogensilberreduzierende Eigenschaften, ein sehr niedriges Reduktionspotential, ihre pH -S-Kurve muß ganz oder zu einem wesentlichen Teil unterhalb $\text{pH } 7$ liegen. Auf Grund aufgefunderner Gesetzmäßigkeiten konnte ein planvoller Aufbau dieser Entwicklungsaktivatoren nach den Regeln der organischen Chemie erfolgen.

Mit Hilfe dieser Entwicklungsaktivatoren ist es möglich, Schnellentwicklungen im schwach alkalischen, ja sogar im sauren Medium durchzuführen. Da es sich in bezug auf das Halogensilberkorn um oberflächenaktive Stoffe handelt, genügen schon, wie bei Sensibilisatoren oder Stabilisatoren, Spuren dieser Entwicklungsaktivatoren um einen Schnellentwicklungsseffekt zu erhalten, der sich für praktische Verfahren verwerten läßt. Bei Verwendung von ätzalkalischen Bädern läßt sich mit Hilfe der Entwicklungsbeschleuniger der Ätzalkaligehalt auf einen Bruchteil der sonst notwendigen Menge verringern (ca. 1–3 g pro Liter statt 300 g pro Liter) und die zu hohe Beanspruchung vermeiden. Die hohen Entwickler-substanzkonzentrationen lassen sich ebenfalls dadurch auf ein normales Maß zurückführen. Infolge der Affinität der Entwicklungsaktivatoren zu den Keimstellen der Kristalle lassen sich besonders feinstkörnige Entwicklungen bei spontaner Fällung des Silbers in wenigen Sekunden Entwicklungszeit durchführen. In Anwendung der Arbeiten ist es möglich geworden, den Verbrauchern konfektionierte Entwickler für die Schnellentwicklung aller Arten von Photomaterialien zuzuführen.

Werden die Entwicklungsaktivatoren unter bestimmten Voraussetzungen den Emulsionen während des Herstellungsprozesses einverlebt, so können Schnellentwicklungen in einfachen Entwicklungsbädern durchgeführt werden. Die Schwierigkeiten des Einbringens der Entwicklersubstanzen in die Emulsion können damit ganz vermieden oder erleichtert werden.

Bei den extremsten, in ihrer Wirkung stark übersteigerten Entwicklungsbeschleunigern, trat ein Umkehreffekt in der Schwelle photographischer Halogensilberschichten auf, der eine Anwendung für direkte Positiventwicklung gestattet.

G. GRAUE, Clausthal/Harz: Die elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in organischen und anorganischen Substanzen³⁰⁾.

Nach der in dieser Ztschr. 63, 242 [1951] gezeigten Methode ist nicht nur der dort beschriebene quant. Kohlenstoff-Nachweis, sondern auch die Bestimmung des Schwefels möglich. Dazu werden die Trägersubstanzen mit Kupferoxyd als Katalysator gemischt und im stark strömenden Sauerstoff bei 1200° C verbrannt. Das gebildete Schwefeldioxid wird dann in üblicher Weise in einer Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Vorlage absorbiert und zu Schwefelsäure oxydiert. Da die Absorption aber nur bei sehr geringen Konzentrationen des Gasstroms an Schwefeldioxid sicher ist, sind kleine Einwaagen erforderlich. Dann aber ist bei elektrolytischer Titration der genaue Nachweis von 0,1 bis zu weniger als 0,05 mg Schwefel in 4 Minuten möglich.

A. LISSNER, Freiberg/Sa.: Eine dem Pauli-Prinzip entsprechende vollständige Darstellung des periodischen Systems.

Vortr. versucht, eine Form des natürlichen Systems der Elemente aufzustellen, die den Anforderungen der Chemiker und Physiker gerecht wird. Es wird ein Lang- und Kurzperiodensystem vorgeschlagen, das insbes. auch die sinngemäße Einordnung der Lanthaniden zeigt. Als besonders zweckmäßig hat sich eine Darstellung erwiesen, die auf eine kreisförmige Anordnung der Elektronenschalen hinausläuft.

GDCh-Fachgruppe „Analytische und Mikrochemie“

Am 24. September 1951

W. HERR, Mainz: Die Bedeutung und Anwendung der Radioaktivität für die analytische Chemie.

Vortr. gab eine Übersicht über die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von radioaktiven Isotopen in der analytischen Chemie. Die Leistungsfähigkeit der radioaktiven Methode wird gezeigt. Die Überwachung eines Analysenganges mit gekennzeichneten Atomen, so die Au-Pt-Ir-Trennung mit Radiogold zeigt den Fehler, der durch Maskierung entstanden ist. Das Mitreißen anderer Elemente beim Ausfällen eines Niederschlages in Abhängigkeit vom pH wird studiert. Die Kernemulsion-Photoplatte gewinnt an Bedeutung für die Bestimmung insbes. der natürlichen Radioelemente. Das Verfahren der Aktivierungsanalyse wurde erläutert und die sich ergebenden Möglichkeiten aufgezeigt. In kleinen Objekten gelingt durch Neutronen-Aktivierung bei einigen Elementen noch die genaue Erfassung von $1/100$ Y. Der radioanalytischen Analyse, d. h. der Bestimmung von inaktiven Elementen durch eine Indikator-Komponente, ist ein breites und wichtiges Anwendungsgebiet erstanden. Die Eigenschaft einiger Elemente Neutronen stark zu adsorbieren, ohne selbst radioaktiv zu werden, läßt sich z. B. zur Bestimmung von Bor verwenden. Abschließend wird die sogenannte Verdünnungsanalyse behandelt und ihr Wert für die organische und anorganische Analyse gezeigt.

³⁰⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.