

Die Reaktion ging z. T. beträchtlich über das nächsthöhere Homologe hinaus. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nahm jedoch bei den primären Alkoholen mit steigender Kettenlänge ab. Die sekundären und tertiären Alkohole dagegen reagierten, anscheinend unabhängig von ihrer Kettenlänge, sehr gut. Als Nebenprodukte entstanden z. T. bei diesen Umsetzungen Aldehyde, Äther, Ester und Säuren sowie Äther des Äthylenglykols.

Die cyclischen Alkohole wie Benzylalkohol und Cyclohexanol ließen sich in  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol bzw. Cyclohexyl-carbinol umwandeln.

Bei der Benzylalkohol-Umsetzung trat die leichte Hydrierung zum Toluol als unangenehme Nebenreaktion auf. Selbst bei Verwendung von Kohlenoxyd und Wasser an Stelle von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden große Mengen an Toluol im Reaktionsprodukt gefunden. Ebenfalls verwandte Ketone reagierten über ihre Hydrierungsprodukte, die entsprechenden sekundären Alkohole.

Da als wirksame Kontakt-Komponente der Kobalt-carbonylwasserstoff angesehen wurde, war es gleichgültig, in welcher Form das Kobalt angewendet wurde, da sich in jedem Falle unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylwasserstoff aus den Kobalt-Verbindungen bildete. Eisen als Katalysator war für diese Umsetzungen unwirksam.

Entsprechend den entstandenen Reaktionsprodukten wurde angenommen, daß die Umsetzung der Alkohole vorwiegend nach einer intermediären Dehydratisierung zu den entsprechenden Olefinen nach Art der Oxo-Synthese abläuft, und daß die um 1 C-Atom längeren Aldehyde in gleicher Reaktion zu den Alkoholen hydriert wurden.

Auf einige ähnliche, z.T. kurz vor und zum Teil nach Beendigung der Versuche bekanntgewordene Arbeiten anderer Autoren wurde verwiesen<sup>1)</sup>.

H. KOCH, Mülheim/Ruhr: *Alkylierung mit Fluorwasserstoff*.

Unter dem Verfahren, mit deren Hilfe die auch heute noch ständig wachsende Nachfrage nach hochklopffesten Flugkraftstoffen befriedigt werden kann, steht die katalytische Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen an erster Stelle. Der Alkylat-Anteil in den Flugbenzinzen beträgt je nach den Anforderungen bis zu 70 %, wobei die Gesamtproduktion an diesen Kraftstoffen in den USA im zweiten Weltkrieg bis auf rund 25 Mill. Tonnen jährlich gesteigert wurde.

Die Entdeckung der günstigen Eigenschaften, die Fluorwasserstoff als Alkylierungskatalysator besitzt, bildete den Gegenstand des US-Patentes 2267730 vom 31. 12. 1938 der Universal Oil Products Comp. und unabhängig davon das D.R.P. 742578 der Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H. Mülheim-Ruhr, der Trägerin der verwertbaren Erfindungen des M. P. I. -(bzw.

<sup>1)</sup> DPA. 489 764 vom 7. 7. 1941. O. Hecht u. H. Kröper, Naturforsch. u. Med. in Deutschland 1939-46, Bd. 36, Präparative organische Chemie I, 136. I. Wender, R. Levine u. M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 71, 4160/61 [1949]. I. Wender, R. A. Fratedel u. M. Orchin, Science [New York] 113, 206/07 [1951].

K. W. I.) für Kohlenforschung vom 12. 7. 1939. In den USA begann man bereits Ende 1942 mit der großtechnischen Produktion nach dem HF-Verfahren und setzte dafür bisher insgesamt 78 Reaktionskammern in Betrieb. In ihnen verläuft die Umsetzung bei 35-40° C bei einem Mischungsverhältnis von Isoparaffin zu Olefin zwischen 5:1 und 10:1, wobei etwa gleiche Mengen Fluorwasserstoff und Kohlenwasserstoffe intensiv durchmischt werden.

Die eigenen Versuche im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut führten zur Entwicklung einer kontinuierlichen Arbeitsweise unter Druck, nach der die Alkylierung bei Temperaturen zwischen -20° und 200° untersucht wurde. Die Zusammensetzung der Alkylate in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sowie von der Wahl der Ausgangskohlenwasserstoffe wurde eingehend untersucht und vermittelte einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Hierfür waren besonders auch die mit einheitlichen Naphthenen durchgeführten Versuche aufschlußreich.

H. van RAAV, Mülheim/Ruhr: *Über Fortschritte auf dem Gebiete der Feinfractionierung im Laboratorium*.

Nach Erläuterung der wachsenden Bedeutung der Laboratoriumsfeinfractionierung für Forschung und Betrieb und der Zusammenhänge zwischen der Siededifferenz der Gemischkomponenten und der zur Trennung notwendigen theoretischen Bodenzahl wurden die Entwicklungsaarbeiten im M. P. I. für Kohlenforschung geschildert. Die Verbesserung der bereits früher von H. Koch, F. Hilberath und F. Weinroter beschriebenen Anordnung<sup>2)</sup> führte zur Konstruktion von Drehbandkolonnen auch für Vakuum- bzw. Tieftemperaturbetrieb, deren Trennwirkung einem Bodenwert von rd. 2,5 cm entspricht. Die Verwendung des neuen Spiraldrehbandes ermöglicht auch im Vakuum noch einen sehr guten Trenneffekt. Die Beschreibung der drei z. Zt. in Betrieb befindlichen Drehbandkolonnen-Typen wurde durch Angaben über Vakuumeinrichtung, Betriebsweise und Anwendungsbeispiele ergänzt.

Für die Steigerung der Wirksamkeit der Füllkörper-Kolonnen war die Verbesserung der bekannten 2x2 mm Drahtwendel-Füllkörper wesentlich, die durch Dehnung der Spiralen auf einen gewissen Windungsabstand erreicht wurde. Eine mit diesen Spiralen gefüllte 2 m hohe Kolonne von 25 mm Ø zeigte bei der Testung mit n-Heptan-iso-Octan unter totalem Rückfluß eine Trennleistung entspr. 206 theoretischen Böden; unter Betriebsbedingungen betrug die vergleichsweise theoretische Bodenzahl noch ca. 150. Angaben über Fluten und Einfahren der Kolonnen, Vakuum-Einrichtung und sonstiges Zubehör sowie einige Anwendungsbeispiele vervollständigten die Ausführungen.

Abschließend wurde die sorgfältige Überprüfung des  $\alpha$ -Wertes für das Testgemisch n-Heptan-Methylcyclohexan (wahrscheinlichster Wert 1,072 bei 760 Torr) sowie die Anwendung weiterer Testgemische für Normaldruck und Vakuum erwähnt.

[VB 379]

<sup>2)</sup> Chem. Fabrik 14, 387 [1941].

## 120. Kongreß der American Chemical Society und der 12. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie

vom 8.-18. 9. 1951 in New York

Eine glanzvolle internationale Chemikertagung von bisher unerreichtem Umfang fand vom 3. September bis 13. September 1951 in New York statt. 18000 Chemiker und Chemicingenieure aus 42 Staaten trafen sich zur Herbstsitzung der „Amerikanischen Chemischen Gesellschaft“, um das 75. Jubiläum der Gesellschaft zu feiern. Die Gesellschaft wurde 1876 in New York gegründet — an der Gründungsstelle wurde jetzt eine Gedenktafel errichtet — und hat heute mehr als 66000 Mitglieder. An diese Tagung schlossen sich die 16. Konferenz der „Union für reine und angewandte Chemie“ und der 12. „Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie“ an. Die Anzahl der nichtamerikanischen Teilnehmer an der Tagung dürfte sich auf 3-4000 belaufen haben, unter ihnen etwa 30 Teilnehmer aus Westdeutschland. Mehrere von ihnen hielten Vorträge. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker war durch Prof. Dr. H. Butenandt vertreten.

An die Tagungen schlossen sich Exkursionen an<sup>1)</sup>, bei denen auf einer vierwöchigen Rundreise Industrie- und Hochschullaboratorien besucht wurden. Dazu waren 300 jüngere Chemiker aus etwa 50 Ländern eingeladen, auch mehrere Deutsche.

Ferner beging im Anschluß an die Tagung das „National Bureau of Standards“ in New York die Feier des 50 jährigen Bestehens. Sowohl die „Amerikanische Chemische Gesellschaft“,

als auch die „Internationale Union für reine und angewandte Chemie“ hatten — soweit als möglich — Referate der Vorträge zusammengefaßt herausgegeben, so daß den Teilnehmern die Auswahl der zu hörenden Vorträge erleichtert wurde. Insgesamt wurden etwa 1650 Vorträge gehalten. — Durch die freundliche Hilfe einiger Teilnehmer sind wir in der Lage, eine kleine Auswahl von Vorträgen wiederzugeben, die besonderes Interesse fanden.

F. A. PANETH, Durham (England): *Die chemische Erforschung der Stratosphäre*.

Während man früher aus theoretischen Gründen annahm, daß infolge der Trennung durch die Gravitationskraft der Anteil der leichteren Bestandteile der Atmosphäre mit der Höhe zunehmen würde, ergaben mit zuverlässigeren Methoden vor dem letzten Weltkrieg durchgeführte Analysen, daß bis zu 25 km Höhe die prozentuale Zusammensetzung der stratosphärischen Luft nicht merklich von derjenigen der Bodenatmosphäre verschieden ist. Es erscheint möglich und sogar wahrscheinlich, daß in größeren Höhen die Durchmischung der Atmosphäre durch Turbulenz aufhört, und die Trennung durch die Schwerkraft wirksam zu werden beginnt. Je größer die Höhe, desto schwieriger wird die Probenahme und desto empfindlicher müssen die verwendeten Analysenmethoden sein, da nur sehr kleine Luftmengen zur Untersuchung erhalten werden können.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 113 [1952].

Während der letzten Jahre gelang es Forschern der Michigan-Universität, mit Hilfe von Raketen Luftproben aus Höhen bis zu 66 km zu entnehmen. Die Untersuchung der Proben durch den Vortragenden auf den Gehalt an Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Neon und Argon ließ keine Anreicherung an leichteren Bestandteilen erkennen.

E. K. HULET, Berkeley, Calif.: *Neue Isotope von Berkelium und Californium.*

Beschleußung von Curium-Präparaten, die aus den Isotopen  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{243}\text{Cm}$  und  $^{244}\text{Cm}$  bestanden, mit Helium-Ionen von 35 MeV und Deuteronen von 18 MeV führte zu einem neuen Berkelium-Isotop, das als  $^{245}\text{Bk}$  identifiziert wurde. Seine Halbwertzeit beträgt 5,0 Tage. Bei seinem Zerfall treten  $\alpha$ -Teilchen von 6,33 MeV (ca. 18%), 6,15 MeV (ca. 48%) und 5,90 MeV (ca. 34%) auf. Ferner entstanden bei der Bombardierung relativ große Mengen des 35-Stundenisotops  $^{246}\text{Cf}$ .

B. M. W. TRAPNELL, Evanston, Ill.: *Reine Metallflächen bei der Chemisorption.*

Die Unterschiede zwischen den Oberflächen reiner Metalldrähte von Metallfilmen und unreinen Metallpulvern sind bekannt. Draht und Metallfilm sind keine praktisch verwendbaren Katalysatoren, jedoch haben ihre Reinheit und bekannte Oberfläche dazu geführt, daß die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten an verschiedenen Katalysatoren und die relative Chemisorption verschiedener Gase am gleichen Katalysator gemessen werden können. Diese definierten Oberflächen haben es ermöglicht, die bei der katalytischen Spezifität, der Chemisorption von Sauerstoff, Wasserstoff, Äthylen, Kohlenoxyd und Stickstoff, dem Reaktionsmechanismus der Äthylen-Hydrierung und der Parawasserstoff-Umwandlung, der Beweglichkeit von Oberflächenschichten usw. beteiligten Faktoren zu untersuchen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Methode ist die Aufklärung der Zahl der bei der Chemisorption dissozierten H-Atome verschiedener Moleküle, wie  $\text{NH}_3$ , Äthan und Cyclohexan.

J. I. HOFFMAN, Washington: *Neue Methode zur Bestimmung des Wertes des elektrochemischen Äquivalentes.*

Zur Neubestimmung des elektrochemischen Äquivalents wurden in 12 Parallelbestimmungen jeweils 70 g Standard-Na-Oxalat des Bureau of Standards in schwefelsaurer Lösung anodisch oxydiert. Der Durchschnittswert von 11 Bestimmungen betrug 9651,93  $\pm$  0,26 CGS-Einheiten Äquiv.<sup>-1</sup>. Das Ergebnis zeigt, daß die Reaktion nach Gleichung  $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{e} \rightarrow 2 \text{CO}_2$  verläuft. Die Reinheit des Na-Oxalats betrug nach der sorgfältigen analytischen Untersuchung von Knowles und W. St. Clabaugh 99,960 %. Der Wert des Faraday ist für die Berechnung fundamentaler Atomkonstanten von Wichtigkeit, da hierbei die Atomgewichte von Na, C und O an Stelle des konventionellen Ag eingehen. Überdies besteht an nähernd die Hälfte der  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Moleköl aus O, dessen Atomgewicht durch Definition gegeben ist.

L. RETI, Buenos Aires: *Leonardo Da Vinci's Versuche über die Verbrennung.*

Die richtige Deutung der Rolle, die die Luft bei der Verbrennung spielt, ist, 300 Jahre vor Lavoisier, Leonardo Da Vinci zuzuschreiben. In verschiedenen Werken zur Geschichte der Wissenschaften und der Chemie werden Stellen aus den Schriften Leonards zitiert, in welchen seine Vorstellung über die Verbrennung klar und deutlich zum Ausdruck kommt. Es besteht allgemein die Ansicht, daß Leonardo wie in vielen anderen Fällen, wo sein genialer Geist die Erkenntnisse der modernen Wissenschaft um Jahrhunderte vorwegnahm, die Lösung dieses fundamentalen Problems der Chemie durch einen glücklichen Einfall, fast intuitiv, fand.

R. W. LITTLE, Wilmington, Del.: *Grundsätzliches über die Einschränkung der Brennbarkeit.*

Textilien aus Cellulose geben bei thermischer Beanspruchung gasförmige Zersetzungprodukte, ein teerartiges kondensierbares Destillat und einen verkohlenen Rückstand. Die Flammeschutzmittel zeigen einen ausgesprochenen Einfluß auf den Verlauf der Zersetzung, indem sie kennzeichnende Veränderungen in den relativen Mengen von Teer und Kohle hervorrufen. — Verbindungen, die das Nähglühen herabsetzen, scheinen dies zu bewirken, indem sie die vorzugsweise Oxydation des kohligen Rückstandes zu Kohlenmonoxyd begünstigen und die Oxydation zu Kohlendioxyd zurückdrängen. Die Wärmemenge, die bei der Oxydation von Kohlenstoff zu CO entwickelt wird, ist ungenügend, um eine sich selbst unterhaltende Oxydation unter Glühen zu fördern.

A. V. GROSSE, Philadelphia: *Reines Chromylfluorid,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ .*

Unter Verwendung von Kieselsäure-freiem Glas und inerten Kunststoffen, wie Kel-F, gelang es durch Umsetzung von  $\text{CrO}_3$  mit überschüssigem wasserfreiem  $\text{H}_2\text{F}_2$  Chromylfluorid darzustellen. Die reine Verbindung bildet bei Raumtemperatur entweder tiefviolettrote Kristalle, eine orangefarbene Flüssigkeit oder ein rotbraunes Gas. Die Kristalle sublimieren leicht und entwickeln bei  $30^\circ$  einen Dampfdruck von 760 mm. Sie schmelzen bei  $31,6^\circ$ ; der Dampfdruck beim Tripelpunkt beträgt 873 mm. Der Dampfdruck der festen Verbindung kann im Bereich von  $0^\circ$  bis zum Tripelpunkt, entsprechend einer Sublimationswärme von 14600 cal/Mol, durch die Gleichung  $\log p = -\frac{3183}{T^\circ\text{K}} + 13,384$  ausgedrückt werden. Das Fluorid kristallisiert beim Abkühlen aus wasserfreiem  $\text{H}_2\text{F}_2$  gut aus. In reinem Zustand zeigt es keine Anzeichen von Polymerisation, wenn es dunkel und in einem verschlossenen Aluminiumphosphatglas-Gefäß in Gegenwart von Kaliumfluorid aufbewahrt wird. Mit Phenolphthalein als Indikator kann es nach der Gleichung:  $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 4 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{KF} + 2 \text{H}_2\text{O}$  titriert werden. Der Cr-Gehalt wird iodometrisch ermittelt. Die Reinheit der Präparate betrug 99,5 %. Das Fluorid ist sehr reaktionsfähig und wirkt als starkes Oxydationsmittel.

C. H. BRUBAKER jr., Cambridge, Mass.: *Wasserfreies Niobtribromid und -trichlorid. Darstellung und Eigenschaften.*

$\text{NbBr}_3$  wurde in reinem Zustand durch Reduktion von  $\text{NbBr}_5$  bei  $500^\circ$  im Wasserstoff-Strom erhalten. Die Substanz kondensierte als schwarze Kruste und in Form schwarzer Stäbchen an den Gefäßwänden. Die stäbchenförmigen Kristalle waren reaktionsfähiger. Ferner wurde das Tribromid in den gleichen Formen durch Einwirkung von wasserfreiem Bromwasserstoff auf das Metall bei Temperaturen über  $425^\circ$  dargestellt.

Bei Vakuumsublimation des Tribromids und Kondensation an einer kalten Oberfläche hing die Reaktionsfähigkeit des Sublimates vom Temperaturgradienten ab. Bei ca.  $925^\circ$  zersetzte sich  $\text{NbBr}_3$  in Metall und Halogenen.

$\text{NbCl}_3$ , welches nach den gleichen Verfahren wie das Tribromid herstellbar ist, wird ebenfalls in Form von Krusten und Stäbchen erhalten. Es ist stabiler als das Tribromid und weniger reaktionsfähig. Stäbchen und Krusten haben auf Grund der Röntgendiffragmme die gleiche Kristallstruktur. Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der beiden Modifikationen hängen daher wahrscheinlich von der Oberfläche ab.

H. GILMAN und G. E. DUNN, Ames (Jowa): *Beziehungen zwischen Silicium-organischen Verbindungen und analogen Kohlenstoff-Verbindungen.*

Beim Vergleich von analogen Si- und C-Verbindungen ergibt sich:

- 1) Si und C gleiche Valenz
- 2) Si und C gleiche Bindungsart
- 3) Si ist schwerer und größer als C
- 4) Si weniger elektro-negativ als C
- 5) Maximale Koordinationszahl von Si: 6, von C: 4.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die einander entsprechenden Si- und C-Verbindungen einander sehr ähnlich. Dagegen bestehen Unterschiede in den chemischen Eigenschaften, bedingt durch 3—5. Infolge der Größe von Si können voluminöse Substituenten leichter an Si herangebracht werden als an C. Bildung von Tetraphenylsilan und Hexaphenyldisilan ist erleichtert gegenüber den analogen C-Verbindungen.

Unterschiede bei der Hydrolyse:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  hydrolysiert leichter als  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Bei den entspr. Si-Verbindungen wird dagegen die Trimethyl-Verbindung leichter hydrolysiert als die Triisopropyl-Verbindung.

Während beim C die Überbelastung durch die Isopropyl-Reste das Abspalten des Cl erleichtert, behindert beim Si die voluminösen Propyl-Reste, die beim großen Si keine Überbelastung bedeuten, das Herantreten des Hydrolysemittels. Die gleiche Erklärung kann man für die Hydrolyse in folgender Reihe annehmen (Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit):



In den Silicium-organischen Verbindungen ist stets nur die Koordinationszahl 4 gefunden worden. Aus verschiedenen Gründen, z. B. Azidität der Silanole, aus dem vermutlichen Mechanismus der Hydrolyse der Halogenide wird jedoch geschlossen, daß Si in diesen Verbindungen auch höhere Koordinationszahlen haben kann.

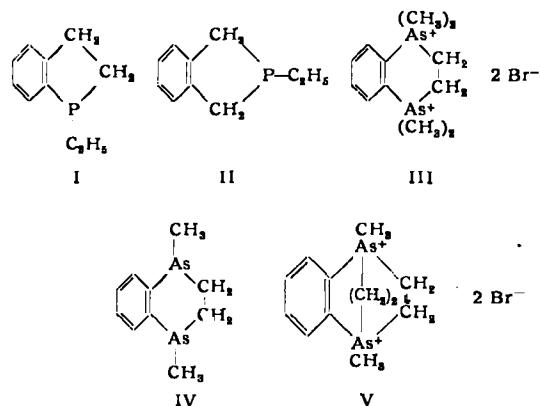
NG. P. H. BUU-HOI, Paris: *Die Reaktionsfähigkeit von Dibenzoselenophen.*

Es wurde das Verhalten von Dibenzoselenophen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion untersucht. Die Verbindung besitzt zwei reaktionsfähige Stellungen und bildet daher leicht Diketone. In Analogie zu Dibenzothiophen kommen hierfür die Stellung 3 und 6 in Betracht. Es wurde eine Reihe neuer Verbindungen hergestellt,

die wegen der bekannten Toxizität verschiedener heterocyclischer Selen-Verbindungen für die Leber als Leberkarcinogene biologisch geprüft werden sollen.

F. G. MANN, Cambridge (England): *Darstellung und Eigenschaften einiger neuer heterocyclischer Derivate des Phosphors und Arsen.*

Nach der Methode von Beeby und Mann wurde 1-Äthyl-phosphindolin (I) synthetisiert, während die Darstellung des Isomeren 1-Äthyl-isophosphindolins (II) zur Zeit bearbeitet wird. Die Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Zwischenstufen sowie des bereits früher dargestellten 1-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrophosphindolins und 2-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydro-isophosphindolins sind sehr interessant. Arbeiten zur Darstellung spirocyclischer Phosphoniumsalze der genannten vier Typen sind im Gange. Ein von den genannten Verbindungen verschiedener Typ heterocyclischer Arsen-Derivate wird durch thermische Dissoziation von 1,1,4,4-Tetramethyl-o-phenylenäthylen-diarsodiumbromid (III) erhalten, wobei u. a. 1,4-Dimethyl-o-phenylenäthylen-diarsin (IV) entsteht, das sich seinerseits mit Äthylen-dibromid zum Dimethobromid des o-Phenylen-diäthyl-diarsins (V) umsetzt.



J. O. HENDRICKS, St. Paul, Minn.: *Fluorchemikalien.*

Während die grundlegenden Erkenntnisse der Fluorchemie in Europa gefunden wurden, wurde die technische Verwendung bes. in den USA entwickelt. Der größte Verbraucher ist die Kältemaschinen-Industrie (z. B. „Freon“,  $\text{CCl}_4\text{F}_2$ , aus  $\text{CCl}_4$  mit HF in Gegenwart von  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbCl}_4$  hergestellt).

Eine zweite wichtige technische Gruppe sind die polymerisierbaren Fluor-haltigen Äthylen (bes. Tetrafluoräthylen und Trifluorchloräthylen). Die Polymerisate zeichnen sich durch außerordentliche chemische und thermische Beständigkeit aus. Flüssige Polymere des Trifluorchloräthylen eignen sich z. B. als Weichmacher und Schmiermittel für die hochmolekularen Produkte. Farbstoffe, in denen statt  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ -Gruppen eingebaut sind, haben eine hervorragende Lichtechnik. Neuerdings wurden perfluorierte Äther und tert. Amine hergestellt, die eine erstaunliche thermische Stabilität aufweisen. Der Charakter der O- bzw. N-Atome geht in den perfluorierten Verbindungen ganz verloren. Ein neues Handelsprodukt ist Trifluoressigsäure. Fluoriert wird elektrochemisch in flüssigem HF. Andere dargestellte perfluorierte Säuren sind Perfluorbernstein-, Perfluorpropion-, Perfluorbutter-, Perfluorglutar- und Perfluoradipinsäure. Aus den Säuren wurden Säurehalogenide, Ester, Vinylester, Vinylhalogenide, Azide, Amide hergestellt. Auch andere Fluorverbindungen wurden elektrochemisch hergestellt: 1,1-Dihydroperfluor-alkohole, -amine, -isocyanate. Die Reaktionsfähigkeit von OH, NH<sub>2</sub>, -N-CN ist ähnlich der von den entspr. Benzol-Derivaten. Mehrere Fluoratome wirken offenbar ähnlich wie aromatische Kerne. Es wurden hergestellt: Perfluorierte Isocyanate, Nitrile, Aldehyde, Säurehalogenide. Aus den perfluorierten Aldehyden können leicht Harze hergestellt werden.

R. M. ADAMS und F. A. BOVEY, St. Paul, Minn.: *Polymerisation mit höheren Fluorolefinen.*

Untersucht wurden:  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{10}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{16}$ . Die Monopolymerisation ist schwierig. Leichter geht die Mischpolymerisation mit anderen ungesättigten Verbindungen vorstatten. Die Mischpolymerisationsfreudigkeit der Fluor-haltigen Monomeren nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab.

Wie die Tabelle zeigt, eignen sich besonders die Vinyläther zur Mischpolymerisation mit den Fluor-Verbindungen (1% Acetyl-peroxyd, 50°).

Molarer Einsatz:	Reaktionszeit: h	% $\text{C}_2\text{F}_6$ im Mischpolymerisat:	Umsatz: %
10 $\text{C}_2\text{F}_6$ 1 Vinylacetat	50	35	45
12 " 1 Vinylchlorid	48	10.8	13
1 " 1 Vinylpropyläther	16	43	13
1 " 1 Vinyl-isobutyläther	60	39	68
1 " 1 Vinylbutyläther	60	37	58
2.8 " 1 Athylen	4	7	11

L. A. BIGELOW, Durham, N. C.: *Die Wirkung elementaren Fluors auf organische Verbindungen. Direkte Fluorierung von Acetonitril.*

Acetonitril wurde in der Dampfphase über Kupfermetall-Füllkörpern unter verschiedenen Bedingungen fluoriert. Bei niedrigen molaren Fluorierungsverhältnissen von 3:1 oder weniger wurden  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CF}_3$  und polymeres N-haltiges Material gebildet. Während der Reaktion wurde kein  $\text{NF}_3$ -Gas abgespalten. Bei höheren Verhältnissen, z. B. von 7:1, entstanden jedoch  $\text{CF}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$ , begleitet von dem flüchtigen, korrodierend wirkenden  $\text{CF}_2=\text{NF}$ , zusammen mit dem erwarteten  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{NF}_2$  und hochfluorierten, stabilen Polymeren. Das in 20 proz. Ausbeute bei 275° erhältliche Perfluoramin erwies sich bei 400° gegenüber Fluor stabil, während das polymere Material noch bei 475°, jedoch nicht mehr bei 600° widerstandsfähig war. Es wird angenommen, daß der größere Teil des Acetonitrils sowie der Fluoralkylcyanide, die entstehen können, sofort unter dem Einfluß von  $\text{H}_2\text{F}_2$  und Fluor-Atomen polymerisieren. Unter milden Bedingungen werden aus den polymeren Ketten oder Ringen Alkyl- oder Fluoralkyl-Gruppen abgespalten und durch Dimerisierung derselben die isolierten Verbindungen gebildet. Unter energischen Bedingungen wird jedoch auch ein Teil des polymeren Materials gespalten, wobei die neuen Verbindungen  $\text{CF}_2=\text{NF}$  und  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NF}_2$  entstehen.

M. STACEY, Birmingham: *Trifluor-essigsäureanhydrid, ein neues Hilfsmittel in der organischen Chemie.*

Trifluor-essigsäureanhydrid, eine farblose Flüssigkeit von  $K_p$  39°, kann bei zahlreichen Reaktionen als Promotor und als Trifluor-acetylierungsreagens Anwendung finden. Es beschleunigt die Reaktion zwischen Oxy-Verbindungen und Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Nitrosäuren, wobei die entsprechenden Ester in guter Ausbeute entstehen, ferner die Kondensation von Carbonsäuren und Sulfonsäuren mit aktivierten aromatischen Verbindungen, z. B. Polyalkylbenzolen, Phenylalkylestern, Furan und Thiophen, die unter Bildung von Ketonen bzw. Sulfonen verläuft. In manchen Fällen bietet ein Gemisch von Trifluor-essigsäure-anhydrid mit Salpetersäure als wirksames Nitrierungsmittel Vorteile gegenüber dem üblichen Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch. Durch Behandlung aromatischer Verbindungen mit Amyl- oder Natriumnitrit und Trifluor-essigsäureanhydrid können Diazoniumsalze erhalten werden, wobei die Reaktion vielleicht über die Nitroso-Verbindung verläuft. Weiterhin kann das Anhydrid bei der Perkinschen Synthese, bei der Darstellung von Sydnonen und cyclischen Acetalen verwendet werden. Trifluor-essigsäure-ester unterliegen ebenso wie die Trifluor-acetyl-Derivate primärer und sekundärer Amine sehr leicht der Hydrolyse. Bei der Reaktion des Anhydrids mit tertiären aromatischen Aminen, z. B. N,N-Dimethylanilin, tritt eine  $\text{CF}_3\text{CO}$ -Gruppe in die p-Stellung ein.

E. R. H. JONES, Manchester: *Neue synthetische Möglichkeiten durch Acetylen-Verbindungen.*

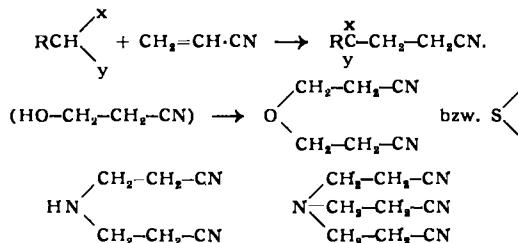
Obwohl die geringe Neigung zur Isomerisierung einen Vorteil beim synthetischen Arbeiten mit Acetylen-Verbindungen darstellt, ist es möglich, in Gegenwart starker Basen Gleichgewichte zwischen Acetylenen, Allenen und Dienen zu verwirklichen. Durch eine Untersuchung der Acetylen-monocarbonsäuren, für welche zweckmäßige Darstellungsmethoden gefunden worden sind, wurde es möglich, einen Einblick in den Mechanismus dieser Umlagerungen zu gewinnen. Die erstmals von Nef vor 50 Jahren dargestellten Acetylen-carbinole und -glycole fanden Anwendung für Terpen-Synthesen und die Entdeckung der anionotropischen Umlagerungen von Äthylen-acetylen-carbinolen, zusammen mit der Entwicklung hochselektiver Katalysatoren für die partielle Hydrierung der Dreifachbindung, ermöglichten die Synthesen von Vitamin A und Carotinoiden. Eine wertvolle Bereicherung der Skala der Acetylen-carbinole und -glycole stellt die Entdeckung dar, daß  $\alpha\beta$ -,  $\gamma\delta$ - und  $\delta\epsilon$ -Acetylenalkohole durch Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak auf 2-Chlormethyl-O-heterocyclen, wie Epichlorhydrin und Tetrahydro-furfurylchlorid, gebildet werden. Die Anwendung des vielseitig verwendbaren

Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid zur Reduktion von Acetylen-carbinolen und -glyolen ergab interessante Resultate. Die Carboxylierung der Grignard-Verbindungen von Acetylen-carbinolen erwies sich bei verschiedenen Synthesen, einschließlich der von Penicillinsäure als wertvoll, während die Carboxylierungsreaktion nach Reppe, unter Verwendung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , neue synthetische Möglichkeiten eröffnete. Die von Glaser 1870 aufgefunden oxydative Kupplung von Verbindungen mit freien Äthynyl-Gruppen wurde in ihrem Anwendungsbereich stark erweitert. Zusammen mit HCl-Abspaltungsreaktionen durch  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  ergab sie neue Wege zur Darstellung konjugierter Polyacetylene. Ferner wurde die Synthese einiger in ätherischen Olen und Fetten vorkommenden Äthylen-polyacetylen-Verbindungen möglich.

J. T. THURSTON und J. R. DUDLEY, Stamford: *Chemie des Acrylnitrils<sup>2)</sup>*.

Vortr. geben eine Übersicht über die Reaktionsmöglichkeiten des Acrylnitrils: 1. Reaktion der Nitril-Gruppe, 2. Diels-Alder-Reaktionen, 3. Cyanäthylierung und 4. Polymerisationsreaktionen.

Bei der Cyanäthylierung sind neben der Michael-Kondensation: Reaktion mit Aldehyden, Ketonen, Nitro-Verbindungen, Haloformen, die Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  interessant.

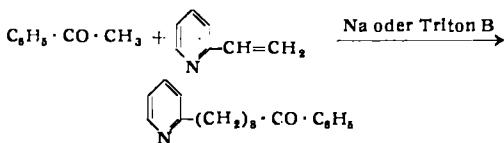


Dipropionitril-Derivate finden Verwendung als selektive Lösungsmittel, z. B. bei der Extraktion von Benzol aus Heptan (besser geeignet als Furfurol) oder bei Trennung von Methylanilin und Dimethylanilin durch Verteilung in Heptan und Dipropionitril.

Die größte Bedeutung besitzt Acrylnitril in der Polymerisationschemie.

R. LEVINE, Pittsburgh, Pa.: *Direkte Pyridyläthylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoff-Atomen. Kondensation von 2-Vinylpyridin mit Ketonen*.

Strukturell gesehen lassen Acrylnitril und 2-Vinylpyridin ähnliche Reaktionen erwarten. Ähnlich wie mit Acrylnitril reagiert 2-Vinylpyridin mit Ketonen in Gegenwart von Spuren Na-Metall oder Triton B. Die folgenden Ketone wurden der Umsetzung unterworfen: Cyclohexanon (40% Ausbeute), Diäthylketon (53,4%), Diisopropylketon (72%), Diisobutylketon (63,2%), Aceton (2%), Acetophenon (29%), p-Methyl-acetophenon (30,7%), p-Phenylacetophenon (18%), Methyl-β-naphthylketon (25,5%), Methyl-anaphthylketon (20%), 2-Acetylthiophen (20%), Propiophenon (81%), Pinakolon (20%), Methyl-äthylketon (28%), Methyl-isopropylketon (75%), Methyl-isobutylketon (32%), Methyl-n-amylketon (39%). Bei Methyl-methylen-ketonen tritt die Kondensation beim  $\alpha$ -Methyl-C-Atom ein, wie durch Kondensation von Äthyl-isovaleryl-acetat mit 2-Vinylpyridin und Ketonspaltung des Umsetzungsproduktes nachgewiesen werden konnte. Das erhaltene Keton war mit dem aus Methyl-isobutylketon und 2-Vinylpyridin dargestellten identisch. Die Gesamtreaktion der angeführten Kondensationen verläuft nach untenstehender Gleichung, wobei der Reaktionsmechanismus dem für die Kondensationen mit Acrylnitril angenommenen gleichen dürfte.

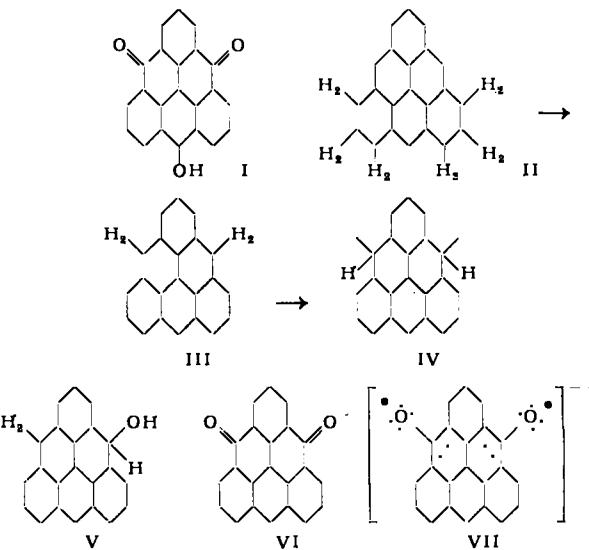


E. CLAR, Glasgow: *Triangulen, ein benzoïder Kohlenwasserstoff ohne Kekulé-Struktur*.

Durch stufenweise Oxydation von Tri-(o-tolyl)-carbinol mit verd.  $\text{HNO}_3$  und Ringschluß der gebildeten Säure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$ -Pulver wurde das blaue 12-Oxy-4,8-triangulenchinon (I) erhalten, das bereits von Weiß und Korczyn dargestellt worden ist. Reduktion von I mit Zn-Staub in  $\text{NaCl-ZnCl}_2$  gab Hexahydro-triangulen

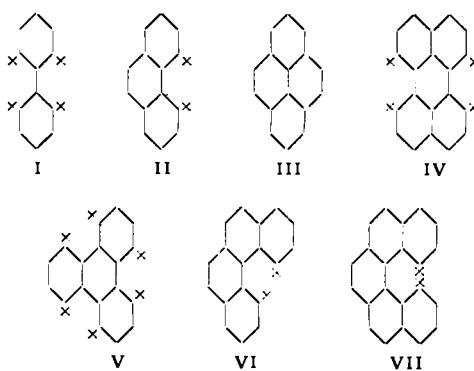
<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 229 [1949].

(II), das bei Dehydrierung über  $\text{Pd/C}$  ( $310^\circ$ , Vak.) vollständig im Katalysator infolge sofort erfolgender Polymerisation des Di-radikals Triangulen (IV) verschwand. Bei Dehydrierung in Trichlorbenzol wurde als Zwischenstufe das gelbe 4,8-Dihydrotrianulen (III) im Absorptionsspektrum beobachtet. *Kekulé*-Strukturen sind für die Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe von entscheidender Wichtigkeit. Anscheinend existiert keine stabile Verbindung von trigonaler Symmetrie mit gleichmäßiger Verteilung paariger Elektronen über das gesamte Ringsystem. Dies schließt die Existenz m-chinoider und ähnlicher Systeme, die nicht in *Kekulé*-Strukturen wiedergegeben werden können, aus. III bildete in Gegenwart von  $\text{O}_2$  leicht das gelbe Carbinol V. Reduktion von I mit  $\text{NaOH/Zn}$ -Staub führte zu einem Reduktionsprodukt, das durch  $\text{O}_2$  in das rote 4,8-Triangulenchinon (VI) umgewandelt wurde. Bei der Verküpfung entstand als stabiles Anion das 4,8-Dioxytrianulen, das als Sauerstoff-Diradikal (VII) zu formulieren ist.



E. CLAR, Glasgow: *Resonanz einschränkung und Absorptionspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe*.

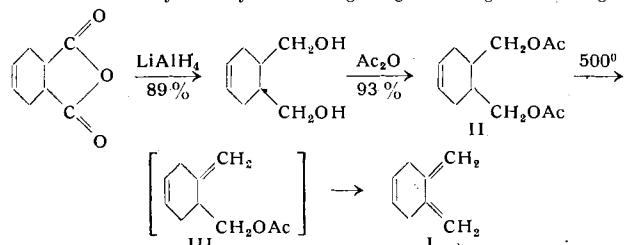
Die Absorptionsbanden aromatischer Kohlenwasserstoffe werden in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $p$ -Banden eingeteilt. Eine systematische Untersuchung zeigte, daß das Frequenzverhältnis der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden konstant ist und dem Verhältnis zweier Elektronenübergänge entspricht:  $(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}) : (\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}) = 1 : 1,35$ . Die Frequenzunterschiede der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Banden sind nicht konstant und entsprechen den Unterschieden in der Resonanzenergie zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Annellierungsreihen: Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Tetraphen, Pentaphen, Hexaphen oder Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Hexacen. Die Regel gilt nur, wenn die Kohlenwasserstoffe vollständig uniplanar sind und kein „Überlappen“ der H-Atome zeigen, wie z. B. Anthracen. Im Phenanthren ist bereits ein bestimmter Grad der gegenseitigen Beeinflussung von H-Atomen gegeben (Formel II, H-Atome markiert). Da in vielen Fällen die  $\alpha$ -Banden infolge Überlagerung nicht beobachtet werden können, erlaubt erst die Bestimmung der Absorptionsspektren bei niedriger Temperatur die Erkennung von Einzelheiten, welche auf eine geringfügige gegenseitige Verdrehung der Molekelebenen hinweisen. Das Anthracen-Spektrum zeigt bei  $-170^\circ$  eine Aufteilung aller Banden, während die breite Bande des nicht komplanaren Diphenyls fast unverändert bleibt.



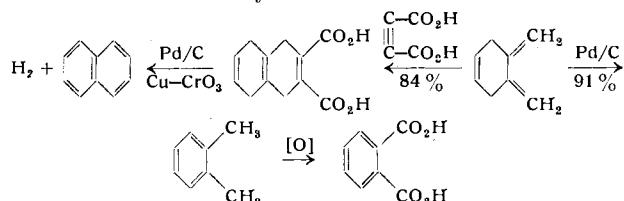
Das uniplanare Pyren (III) zeigt bei  $-170^{\circ}$  eine ausgeprägte Feinstruktur. Wenn der Grad des Überlappens größer als in den Verbindungen I–V ist, wie dies beim 3,4-Benzphenanthren (VI) und 3,4,5,6-Dibenzphenanthren (VII) der Fall ist, tritt eine beträchtliche Abnahme des Bandenverhältnisses  $\alpha : \beta = 1 : 1,35$  ein.<sup>1</sup> Mehrere neue Absorptionsspektren polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit den Ringanordnungen VI und VII werden wiedergegeben.

**W. J. BAILEY**, Detroit: *Die Synthese von 1,2-Dimethylen-4-cyclohexen.*

Da die Synthese einer Reihe von 1,2-Dimethylen-cyclohexanen durch Pyrolyse von Diacetaten ohne Umlagerung gelang, wurde untersucht, wie weit die Darstellung anderer hochgesättigter Verbindungen mittels dieser Methode möglich ist. Die Synthese von 1,2-Dimethylen-4-cyclohexen gelang auf folgendem Wege:



Die Ausbeute an I betrug 92 % (auf umgesetztes II und III berechnet), die optimale Ausbeute je Durchsatz ca. 48 %. Die Konstitution von I wurde durch Isomerisierung zu o-Xylool, Diels-Alder-Reaktionen und Polymerisation bewiesen.



Ionische Polymerisation von I mit  $BF_3$  bei  $-70^{\circ}$  gab ein hochmolekulares, lineares Polymeres. Behandlung von I mit  $HCl$  in Essigsäure lieferte o-Xylool neben etwas Polymerisationsprodukt.

Nach den Versuchen scheinen hohe Temperatur und Gegenwart von Essigsäure nicht für eine Umlagerung der Olefin- in die aromatische Struktur zu genügen. Die Pyrolyse von Acetaten stellt demnach eine geeignete Methode zur Herstellung von Olefinen dar.

**B.S. GREENSFELDER**, Emeryville (Calif.): *Der Mechanismus des katalytischen Crackens.*

Der Verlauf des katalytischen Crackens von Kohlenwasserstoffen (meistens Kieselsgäure-Aluminimumoxyd-Katalysatoren) muß aus der Natur der entstehenden Verbindungen abgeleitet werden.

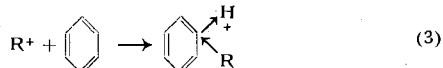
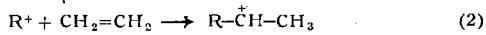
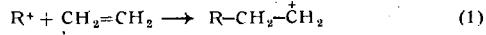
Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß es zwei Mechanismen des Crackens gibt. Der erste trifft zu für Paraffine, Olefine und Naphthalene. Der zweite trifft zu für Aromaten.

Beim 1. entstehen bevorzugt  $C_3$ - und  $C_4$ -Bruchstücke unabhängig von der Ausgangskonstitution, beim 2. entstehen bevorzugt solche Bruchstücke, die durch die Struktur der Ausgangsprodukte vorgebildet sind.

Es wird gezeigt, daß für 1. nahe Verwandtschaft mit der sauer katalysierten Olefinpolymerisation besteht und daß für 2. nahe Verwandtschaft mit der Säure-katalysierten Alkylierung von Aromaten besteht. Umkehrung der Reaktionen.

Sauer katalysierte Polymerisation von Olefinen und sauer katalysierte Alkylierung verlaufen über einen Ionen-Mechanismus (intermediäre Bildung von Carbonium-Ionen). Es ist daher sehr nahe liegend, daß auch beim katalytischen Cracken der Abbau über einen Carbonium-Ionenmechanismus verläuft.

Die entstehenden Carbonium-Ionen können mit einem Olefin in 2 Richtungen reagieren, wie am Äthylen (Reaktion 1 und 2) gezeigt wird.

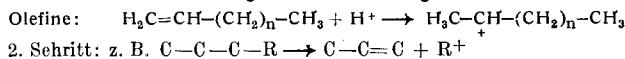
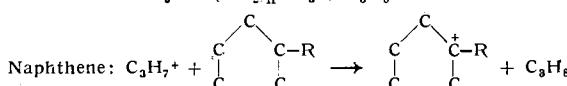
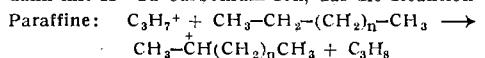


Wärmetönungen bei der Reaktion  $R^+$  mit Äthylen und Benzol.

$\bullet R^+$	$CH_3^+$	$C_2H_5^+$	$nC_3H_7^+$	sek. $C_3H_7^+$	tert. $C_4H_9^+$
(1)	-58.5	-22	-21	+ 7	+ 22
(2)	-88	-61	-60	-32	-17
(3)	-93	-58	-57	-29	-14

Aus der Wärmetönung des Aufbaues von Olefinen ergibt sich, daß (2) bevorzugt ist, d. h. die Bildung sek. Radikale. Beim Abbau ist dagegen die Reaktion (1) und in ihr die Bildung von  $C_3$ - und  $C_4$ -Bruchstücken begünstigt gegenüber  $C_1$ - und  $C_2$ -Bruchstücken, ferner ist die Bildung von sek. Propylradikal gegenüber prim. Propylradikal begünstigt. (Wärmetönung aus thermischen und optischen Daten berechnet.)

**Primär-Schritte beim katalytischen Cracken:** Bei Paraffinen und Naphthalenen muß eine geringe thermische Bildung von Olefinen eintreten, damit die Kettenreaktion starten kann. Das Olefin reagiert dann mit  $H^+$  zu Carbonium-Ion, das die Reaktion weiterleitet.



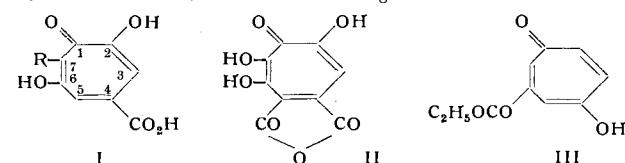
Die Carbonium-Ionen spalten auf, wobei letztlich die Bildung von  $C_3$ - und  $C_4$ -Ionen und Bruchstücken begünstigt ist. Die entstehenden Ionen oder Olefine führen die Reaktion weiter.

Bei Aromaten findet die Spaltung um so leichter statt, je größer der Alkylsubstituent ist. Beim Cracken von Paraffinen und Olefinen und Naphthalenen gelangt der Carbonium-Ion-Kohlenstoff in das neu gebildete Olefin. Der Crackreaktion laufen im allgem. Isomerisierungsreaktionen der Carbonium-Ionen voraus. Diese bestimmen die endgültige Gestalt der Bruchstücke, wobei immer  $C_1$  und  $C_2$  Bruchstücke aus energetischen Gründen nur in geringerem Maße entstehen.

Für das Beispiel des Cetans wurde der Verlauf der Crack-Reaktion vorausberechnet und stand in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Daß die für den geschilderten Mechanismus geforderten Carbonium-Ionen tatsächlich existieren können, wird durch kryoskopische Messungen von Octen in konz. Schwefelsäure und durch UV-Aufnahmen in diesem Lösungsmittel wahrscheinlich gemacht.

**A. R. TODD**, Cambridge: *Konstitution und Synthese einiger Tropolon-Derivate<sup>3)</sup>.*

Die Konstitutionsformel der Schimmelpilzstoffwechselprodukte Stipitalsäure (I,  $R = H$ ) und Puberulsäure (I,  $R = OH$ ) wurde auf Grund der Bruttoformel und der Isolierung von Aconitsäure bei der Oxydation mit alkalischem  $H_2O_2$  aufgestellt. Puberulsäure (II) wird beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^{\circ}$  in Puberulsäure umgewandelt. Die Tropolon-Struktur geht aus dem UV- und Infrarotspektrum hervor, wobei das letztere auch die Anhydridgruppierung erkennen läßt. Für II war früher auf Grund der gelben Farbe, des mit o-Phenyldiamin erhaltenen Kondensationsproduktes, das ein Chinoxalin darstellt, und der unter normalen Bedingungen nicht möglichen Acetylierung der Säure die Konstitution eines  $\alpha$ -Diketonlactons angenommen worden.



Auf der Suche nach geeigneten Methoden zur Darstellung von Tropolonen wurde von Benzol-Derivaten als Zwischenstufen für die Bildung substituierter Tropolone ausgegangen und eine Synthese, die auf der Umsetzung von Veratrolen mit Diazoessigester beruht, entwickelt. Veratrol selbst liefert Tropolon-4-carbonsäureester und 1,2,4-Trimethoxybenzol Stipitalsäure. Versuche mit 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol, die zur Puberulsäure führen sollen, sind im Gange. Bei der Verwendung von Hydrochinon-dimethyläther wurde bei der Umsetzung mit Diazoessigester ein Carbäthoxy-1,4-tropolon (III) erhalten.

**W. E. HANFORD**, New York: *Telomerisation oder Kettenübertragung, eine technische, synthetische Methode.*

Verschiedentlich ist ein Einbau von Chlor-haltigen Lösungsmitteln in Polymerisate während der Polymerisation beobachtet worden. Die Lösungsmittel werden radikalisch gespalten und an den Enden der Polymerisationsketten eingebaut. Besonders geeignet dafür sind Chlorkohlenwasserstoffe. Die mittlere Kettenlänge der Polymerisate nimmt stark ab. Die stärkste Wirkung hat unter den Methan-Derivaten das  $CCl_4$ , es folgen in der Reihe abnehmender Reaktionsfähigkeit,  $HCCl_3$ ,  $H_2CCl_2$ ,  $H_3CCl$ .

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 501 [1951].

Die Telomerisation mit Chlorkohlenwasserstoffen findet besonders bei der Polymerisation des Äthylen Anwendung. Es konnten zahlreiche niedermolekulare Reaktionsprodukte in ihrer Struktur aufgeklärt werden. Einige typische Beispiele sind:



Bei der Telomerisation entsteht stets ein Gemisch von Verbindungen, z. B. ergab eine Polymerisation von Äthylen in  $\text{CCl}_4$ :  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}$  (3,7 % Ausbeute),  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$  (46,6 %),  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  (28,1 %),  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{Cl}$  (13,1 %),  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{Cl}$  (8,5 %).

Auch andere Lösungsmittel, z. B. Isobuttersäure, Dioxan, sind instande, Polymerisationsketten abzubrechen.

Vortr. bearbeitete die Telomerisation des Trifluorchloräthylen. Es entstehen dabei leichtbewegliche Flüssigkeiten, Öle und Wachse. Die flüssigen Polymerisate gewinnen eine steigende technische Bedeutung als Schmiermittel und besonders als Weichmacher für das hochmolekulare Trifluorchloräthylen („Ket F“).

**M. M. BRUBAKER, D. D. COFFMANN und H. H. HOEHN**, Wilmington: *Synthese und Charakterisierung von Äthylen-Kohlenoxyd-Mischpolymerisation. Eine neue Klasse von Polymeren.*

Es wurde der Einfluß von Druck, Temperatur und Mischverhältnis der Monomeren bei der Mischpolymerisation von Äthylen-Kohlenoxyd untersucht. Bei der Mischpolymerisation Äthylen-Kohlenoxyd zeigt das Äthylen die größere Reaktionsfähigkeit. Bei konstantem Monomerenverhältnis kann man durch Erhöhung des Drucks den Einbau von Kohlenoxyd in die Mischpolymerisate steigern. Die Mol.-Gew. der Mischpolymerisate betragen einige 100 bis einige 1000. Die Mischpolymerisate haben die Struktur von Polyketonen, wie spektroskopisch und chemisch nachgewiesen wurde. Durch Reduktion kann man daraus Polyalkohole herstellen; mit Blausäure erhält man Polycyanhydrine, mit Hydroxylamin Polyoxime. Oxydation mit Salpetersäure gibt Dicarbonsäuren. Es wurden unter den Oxydationsprodukten bisher u. a. nachgewiesen: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecylen-dicarbonsäure. Zur Trennung werden die Säuren in die Methylester überführt und durch Destillation fraktioniert. Ein oxydiertes Äthylen-Kohlenoxyd-Mischpolymerisat ergab z. B. folgende Anteile an Dicarbonsäuren:

Bernsteinsäure + Glutarsäure	32%
Adipinsäure + Pimelinsäure	23%
Suberinsäure + Azelainsäure	20%
1.10-, 1.11-, 1.12-Dicarbonsäure	17%
höhere Dicarbonsäuren	9%

**E.D.F. DEGERING und T. STRUDT**, Rahway, N.Y.: *Polymerisation von Acetaldehyd und Crotonaldehyd, katalysiert durch aliphatische tert. Amine.*

Es wurde die Polymerisation von Acetaldehyd bei Temperaturen über 60°, ausgelöst durch Amine, wie Trimethylamin, Triäthylamin, Tri- und Propylamin, Tri- und Amylamin, studiert. Unter den Reaktionsprodukten von Acetaldehyd mit Aldol (Triäthylamin als Katalysator) konnten Sorbinaldehyd und Vinylcrotonaldehyd isoliert werden. Es ist also eine Kondensation in verschiedenen Richtungen möglich.

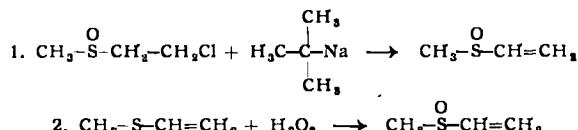
Acetaldehyd wurde mit 5% Triäthylamin 100 h erhitzt:

Temp.	Mol. Gew.
90°	320
110°	341
140°	318

Die gewonnenen Harze verfärbten sich an der Luft rot. Durch Hydrierung erhält man helle Harze. Aus dem reduzierten Produkt konnten unter den niedrigsiedenden Komponenten Butanol, 2-Äthylbutanol und n-Hexanol isoliert werden, wobei das verzweigte Produkt mengenmäßig überwog. Man muß daraus schließen, daß die Harze stark verzweigt sind. Ein aus Crotonaldehyd gewonnenes Harz zeigt weitgehend die gleichen Eigenschaften wie das Acetaldehyd-Harz.

**C.H. C. PRICE**, Notre Dame, Ind.: *Mischpolymerisation mit Vinylsulfoxiden. Beitrag zur Schwefel-Sauerstoff-Bindung.*

Das Methyl-vinylsulfoxid wurde auf zwei Wegen hergestellt:



Es wurde mit Styrol und Methacrylsäure-methylester mischpolymerisiert und aus den Mischpolymerisationsparametern nach der Theorie von Price die Q- und e-Werte berechnet.

$Q = 0.1$  und  $e = 0.9$ . Diese Werte liegen außerhalb des Bereichs der Werte von anderen Vinyl-Verbindungen, die zur Vinyl-Doppelbindung eine Doppelbindung in Konjugation haben (z. B. Acrylesther). Es wird daher aus den Mischpolymerisationsversuchen der schon bekannte Befund, daß die S-O-Bindung keine Doppelbindung, sondern eine semipolare Bindung ist, erhärtet.

Ergebnisse der Mischpolymerisation von Vinylmethylsulfid, -sulfoxid, -sulfon mit Styrol ( $M_1$ ):

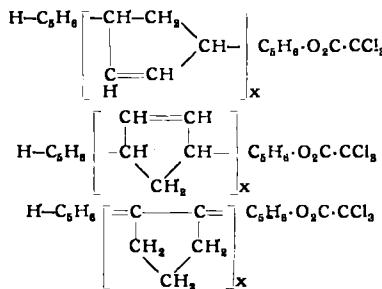
	$r_1$	$r_2$	Q	e
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$	5.1	0.12	0.34	-1.5
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}-\text{CH}}}=\text{CH}_2$	4.2	0.01	0.10	0.9
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}-\text{CH}}}=\text{CH}_2$	2.0	0.0	0.11	1.2

**S. D. FARNSWORTH, D. KENDRICK, R. SCHNURMANN, A. WASSERMANN**, London: *Polymerisation von Fulven.*

Die Polymerisation von Fulven wird mit Trichloressigsäure angeregt. Analytisch zeigte sich, daß jede Polymerisationsmolekel eine Molekel Trichloressigsäure enthält. Es wurde nachgewiesen, daß das H der Trichloressigsäure an einem Ende der Kette sitzt und der Trichloracetat-Rest Ester-artig am anderen Ende der Kette eingebaut ist.

Die Polymerisation ist eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich Monomerenkonzentration und eine Reaktion 2. Ordnung bezüglich Katalysatorkonzentration.

Formal bestehen für die Polymerisate folgende Strukturmöglichkeiten:



Da spektroskopisch keine isolierten Doppelbindungen, sondern nur konjugierte Doppelbindungen nachweisbar waren, schließen die Bearbeiter, daß die Polymerisate die Struktur des letzten Formelbildes haben.

**K. L. BERRY und J. H. PETERSON**, Wilmington: *Spurenuntersuchungen bei der Redoxpolymerisation von Tetrafluoräthylen und Molekulargewicht des Polymeren.*

Bekanntlich gibt es für Tetrafluoräthylen (Teflon) bisher kein Lösungsmittel. Die Bearbeiter versuchten deshalb mit Hilfe der quantitativen Bestimmung der Endgruppen (eingebaute Aktivatorgruppen) das Molekulargewicht zu ermitteln. Solche Bestimmungen können nur sicher ausgewertet werden, wenn der Mechanismus des Kettenstarts und des Kettenabbruchs bekannt ist (Ist es nicht, der Referent?).

Vortr. benutzten Aktivatoren, die normalen S und radioaktiven S enthielten, und bestimmten den S-Gehalt der Polymerisate. Polymerisate, die mit Kaliumpersulfat hergestellt wurden, enthielten keinen S, mit Oxydationsmitteln und S-haltigen Reduktionsmitteln (Bisulfit) hergestellte dagegen enthielten Schwefel, wobei der S-Gehalt aus dem Reduktionsmittel herrührte. Folgende Redoxsysteme wurden angewendet: Persulfat + Bisulfit +  $\text{Fe}^{2+}$ ; Persulfat; Bisulfit; Bisulfit +  $\text{Fe}^{3+}$ .

Unter der Voraussetzung, daß jede Molekel am Anfang der wachsenden Kette eine eingebaute Aktivatormolekel enthält, wurden aus dem S-Gehalt Mol.-Gew. von 67000—267000 ermittelt. Falls der Kettenabbruch durch 2 aneinanderwachsende Ketten eintritt, also jede Makromolekel an beiden Enden eine eingebaute Aktivatormolekel enthält, dann sind die Molekulargewichte doppelt so hoch wie angegeben. Nimmt man an, daß eine Kettenübertragung ohne Mitwirkung bzw. Einbau des Aktivators für den Abbruch der molekularen Kette verantwortlich ist, so sind die Molekulargewichte kleiner.

Für den Mechanismus der Redoxaktivierung werden drei Reaktionsgleichungen angegeben. Die Radikale, die die Polymerisation einleiten können, sind unterstrichen:

- 1)  $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Fe}^{3+}$
- 2)  $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_3^-$
- 3)  $\text{HSO}_3^- + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{Fe}^{2+}$

**J. C. SCHOONOVER, G. M. BRAUER, W. T. SWEENEY,** Washington: *Der Einfluß von Wasser auf die Induktionsperiode bei der Polymerisation von Methacrylsäure-methylester.*

Es wurde die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester bei 71° C in einem Viscosimeter vorgenommen und der Verlauf durch die Zunahme der Viscosität verfolgt. Es zeigte sich, daß die Gegenwart geringer Mengen Wasser die Induktionsperiode stark verkürzt. Je mehr Wasser (bis zur Sättigung des Monomeren), desto kürzer die Induktionsperiode. Der Einfluß des Wassers wird geringer mit steigender Katalysatorkonzentration (Peroxyde) und kann bei Katalysatorkonzentrationen von über 0.1 vernachlässigt werden. Will man ein Polymeres bestimmter Viscosität erhalten, so ist die notwendige Reaktionszeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Katalysatorkonzentration.

**G. S. WHITBY, M. D. GROSS, J. R. MILLER, A. J. CONSTANZA**, Akron, Ohio: *Emulgator-freie Polymerisation in wäßriger Phase.*

Es wird die Polymerisation wasserlöslicher Monomerer in wäßriger Phase — ohne Verwendung von Emulgatoren — und die Polymerisation von Mischungen eines wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren untersucht.

Als wasserlösliches Monomeres wurde das Methylvinylketon verwendet, als Katalysator-System die Kombination Kaliumpersulfat + AgNO<sub>3</sub>.

Es zeigt sich, daß die Umsatz-Zeit-Kurve um so steiler ist, je größer die Menge an Persulfat und je größer die Menge an AgNO<sub>3</sub> ist. Umsatz (bis etwas über 10%) und Viscositätszahl sind linear proportional der Wurzel aus Persulfat-Konzentration und AgNO<sub>3</sub>-Konzentration. Vorr. nehmen an, daß aus Persulfat + Ag<sup>+</sup> ein Ag<sup>2+</sup>-Ion entsteht. Dieses soll mit Wasser 2 OH-Radikale bilden.

Bei der Mischpolymerisation wurde das Paar Styrol-Methacrylnitril mit dem Redox-System Persulfat + Bisulfit untersucht. Das Methacrylnitril polymerisiert schneller als das Styrol. Je mehr Methacrylnitril, desto steiler die Umsatz/Zeit-Kurve.

Der Start findet in der wäßrigen Phase statt; denn wasserlösliche Inhibitoren (Dinitrobenzolsulfonat) wirken zu Beginn der Polymerisation viel stärker als öllösliche Inhibitoren (Dinitrobenzol).

Wenn die Polymerisation schon weiter fortgeschritten ist, wirken öllösliche Inhibitoren stärker inhibierend als wasserlösliche. Es wird angenommen, daß in diesem Zustand das Monomere von dem Polymeren aufgenommen wird und hier die Polymerisation stattfindet.

**B RUCE THOMPSON**, South Charleston, W.Va.: *Reaktionswärme bei Polymerisation und Mischpolymerisation.*

Der Polymerisationsautoklav befand sich in einem Thermostaten. Er enthielt innen eine Kühlslange, durch die Wasser geleitet wurde. Ein Kontaktellement steuerte die Pumpe, die das Kühlwasser durch die Schlange führte. Aus der Menge des gebildeten Polymerisates und aus der vom Kühlwasser aufgenommenen Wärme wurde die Polymerisationswärme pro Mol berechnet. Um Polymerisations-Stöße zu vermeiden, wurde Monomeres während der Polymerisation nachgeschleust. Die Menge des benötigten Kühlwassers ist direkt proportional der Menge des gebildeten Polymerisates. Man kann damit die Dosierung des zulaufenden Monomeren steuern. Wendet man diese Vorrichtung bei der Mischpolymerisation an, so erhält man besonders einheitliche Mischpolymerisate.

Ergebnisse: Q in Cal.	Ergebnisse: Q in Cal.		
Styrol (in Emulsion)	18.2	Vinylchlorid/Vinylacetat	46/54 22.7
Butadien (in Emulsion)	17.0	Vinylchlorid/Maleinester	64/36 23
Vinylchlorid (in Lösung)	24.7	Vinylchlorid/Acrylester	70/30 20
Butadien/Styrol 80/20	17.8	Vinylchlorid/Arylnitril	19

Die Mischpolymerisationswärme ist etwas größer, als man sie aus der Polymerisationswärme der Komponenten berechnet.

**R. J. ORR und LEVERNE WILLIAMS**, Sarnia (Canada): *Die Mischpolymerisation von Methyl-substituierten Dienen mit Styrol bei tiefen Temperaturen.*

In einem Methanol-Wasser-Medium wurde bei -18° C die Emulsionspolymerisation und Mischpolymerisation von Butadien, Isopren und Dimethylbutadien studiert. Bei dieser Temperatur finden Verzweigungen und Vernetzungen, die bei GRS eine große Rolle spielen, nur in untergeordnetem Maße statt. Ein bei -18° hergestelltes Polybutadien scheint gestreckter zu sein als die Vinylpolymeren.

Als Katalysatoren wurden Redoxsysteme angewandt. Sauerstoff setzt den Umsatz bei Butadien und Dimethylbutadien herab, beim Isopren herauf. Die Mischpolymerisation mit Styrol ist viel empfindlicher gegen Sauerstoff-Spuren und andere Verunreinigungen als die reine Dienpolymerisation. Ohne Zusatz von Reglern erhält man Polymere mit den Viscositäten von 5.5—8.2 (*intrinsic viscosity*). Die Diennylradikale zeigen gegenüber Reglern (Mercaptanen) eine verschiedene Empfindlichkeit. Dimethylbutadien reagiert am leichtesten, Butadienyl am schwierigsten. Die Mercaptane drücken stark die Molekulargewichte. Wenn jedoch alles Mercaptan verbraucht ist, entstehen die normalen Polymerisate.

**Zusammenstellung der Mischpolymerisations-Parameter:**

Butadien-Styrol	r <sub>1</sub> 1.37	r <sub>2</sub> 0.38
Isopren-Styrol	r <sub>1</sub> 1.30	r <sub>2</sub> 0.48
Dimethylbutadien-Styrol	r <sub>1</sub> 0.91	r <sub>2</sub> 0.42
Isopren: Q = 1.86, e = -0.112		
Dimethylbutadien: Q = 1.09, e = -0.181		

Aus dem oxydativen Abbau der Polymeren kann geschlossen werden, daß beim Isopren die 1,2-Polymerisation unter 5% liegt, beim Dimethylbutadien praktisch nicht stattfindet.

**G. T. CORI**, St. Louis: *Enzymatische Analyse der Glykogen- und Amylopektin-Struktur.*

Die verzweigten Polysaccharide Glykogen und Amylopektin werden durch hochgereinigte, kristallisierte Muskelphosphorylase unvollständig, durch rohe Muskelextrakte, die frei von α-Amylase sind, vollständig abgebaut. Letztere enthalten Amylo-1,6-glucosidase, die spezifisch aus den in 1,6-Bindung stehenden Glucose-Resten Glucose hydrolytisch abspaltet. Das Enzym wirkt nicht auf intakte Polysaccharide, sondern nur nach vorangegangener Einwirkung von Phosphorylase. Bei vollständigem Abbau verzweigter Polysaccharide mit Phosphorylase + Glucosidase, in Gegeuwart von anorganischem Phosphat, bildet das Verhältnis der Reaktionsprodukte freie Glucose/freie Glucose + phosphorylierte Glucose ein Maß für den Verzweigungsgrad.

Die Struktur von Glykogen und Amylopektin kann durch stufenweisen Abbau mittels Phosphorylase und Glucosidase untersucht werden. Das Grenzdextrin, das eines der Reaktionsprodukte der erschöpfenden Phosphorylase-Wirkung darstellt, wird mit Alkohol gefällt, von Salzen befreit und der Einwirkung von Glucosidase unterworfen, bis die Abspaltung freier Glucose beendet ist. Nach Hitzeaktivierung der Glucosidase wird das koagulierte Protein entfernt und erneut Phosphorylase + anorganisches Phosphat zugesetzt. Hierbei wird ein weiteres Grenzdextrin erhalten. In einigen Fällen gelang die aufeinanderfolgende Isolierung von 4 derartigen Dextrinen, entsprechend einem 90 proz. Abbau des Polysaccharids. Aus den analytischen Daten wurden Polysaccharid-Modelle konstruiert, die in jedem Zweig die Zahl der in 1,4- und 1,6-Stellung verbundenen Glucose-Resten zeigen. Die Modelle gleichen einem unregelmäßig verzweigten Baum. Glykogen und Amylopektin unterscheiden sich in der Länge der äußeren und inneren Ketten und der Zahl der Äste der Verzweigungspunkte. Zwischen Glykogenen aus verschiedenen Organen oder den gleichen Organen verschiedener Spezies bestehen feinere Unterschiede. Leberglykogen, das nach Biopsie oder Autopsie mehrerer Fälle Gierkescher Krankheit isoliert wurde, unterschied sich nicht wesentlich von dem aus normaler Kinderleber. Aus Ratten- oder Kaninchenleber wurde ein „Verzweigungs“-enzym extrahiert, das in Phosphat-freiem Medium Amylopektin oder künstliche Polysaccharide, die durch Einwirkung von Phosphorylase auf Glykogen und Glucose-1-phosphat synthetisiert worden waren, in Polysaccharide höheren Verzweigungsgrades umwandelt.

**J. P. GREENSTEIN**, Bethesda, Md.: *Darstellung optischer Isomeren der Aminosäuren durch enzymatische Spaltung. Reinheitskriterien.*

Es wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, das die Spaltung von Aminosäuren in praktisch unbegrenzten Mengen durch die Einwirkung von Schweineniere-Acylose und Rinderpankreas-Carboxypeptidase auf N-acylierte Aminosäuren und von Schweineniere-Amidase auf Aminosäureamide ermöglicht. Die Enzyme wirken absolut asymmetrisch und hydrolyseren nur die Derivate der L-Formen, während die D-Isomeren intakt bleiben. Zur Ermittlung der optischen Reinheit wurde ein Verfahren entwickelt, das noch den Nachweis von 1‰ an Isomeren ermöglicht und empfindlicher ist als die optische Drehungsmessung. Hierzu wurden Präparate von L- und D-Aminosäureoxydasen und bakteriellen Decarboxylasen verwendet. Alle Aminosäuren, die auf diese Weise geprüft werden konnten, enthielten weniger als 0,1% des betreffenden Enantiomeren. Die Spaltungsmethode liefert demnach Isomere der Aminosäuren von einem optischen Reinheitsgrad über 99,9%, während Handelspräparate 1 bis 16% des optischen Antipoden enthielten.

**E. CHARAGAF**, New York: *Regelmäßigkeiten und Unregelmäßigkeiten auf dem Nucleinsäure-Gebiet.*

Es werden die bei der Untersuchung der chemischen Unterschiede der Zusammensetzung und der Struktur der Nucleinsäuren verschiedener Herkunft auftretenden Probleme erörtert. Nucleinsäuren, die dem gleichen Zuckertyp entsprechen, weisen untereinander eine Reihe bemerkenswerter Regelmäßigkeiten auf.

Bei der quantitativen Untersuchung von Desoxypentose-nucleinsäuren ergab sich die Existenz einer großen Anzahl verschiedener Individuen, die sich in vielen Fällen in den Purin- und Pyrimidin-Komponenten und folglich auch in der Anordnung der Nucleotide unterscheiden. Nucleinsäuren aus verschiedenen Geweben der gleichen Arten zeigen keine Unterschiede in der Zusammensetzung. Die Tetranoletid-Hypothese ist nicht richtig. Auf verschiedene Regelmäßigkeiten der Zusammensetzung und der Verhältnisse der Komponenten wird hingewiesen. Es lassen sich zwei Hauptgruppen von Desoxynucleinsäure unterscheiden: der AT-Typ, in dem Adenin und Thymin das Guanin und Cytosin überwiegen, und der GC-Typ, in welchem das umgekehrte Verhältnis besteht. Bei den meisten untersuchten Desoxypentose-nucleinsäuren liegen die Werte des Verhältnisses von Adenin/Thymin, von Guanin/Cytosin und von Gesamtprinzip/Gesamtpyrimidin in der Nähe von 1. Das Verhältnis von Amino-Gruppen zu enolischen Hydroxyl-Gruppen, aus Purinen und Pyrimidinen stammend, schwankt für eine bestimmte Nucleinsäure bei einer großen Zahl von Proben verschiedenster Ursprungs nur geringfügig. Anscheinend kommen verschiedene Eigenschaften, die durch die Fähigkeit der Nucleinsäuren zur Bildung von Wasserstoff-Brücken bedingt sind, bei fast allen Nucleinsäuren im gleichen Maße vor.

*A. I. VIRTANEN*, Helsinki: Der Einfluß des Stickstoff-Gehalts der Zellen von Mikroorganismen auf deren enzymatische Aktivität.

Von der Annahme ausgehend, daß das Eiweiß junger, aktiver Zellen im wesentlichen Enzymprotein darstellt, wurde der Einfluß des N-Gehalts von Hefen und Bakterien auf deren enzymatische Aktivität untersucht. Bei Züchtung von Bakterien in Nährösungen von niedrigem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gehalt sank der Stickstoff-Gehalt der Zellen in extremen Fällen bis auf die Hälfte der Norm ab. Bei *Ps. fluorescens* und *Torula utilis* fiel am stärksten die den Ribonucleinsäuren entsprechende N-Fraktion ab; dann folgte für *Pseudomonas* der Eiweiß-N, und für *Torula* die in „Trichloressigsäure lösliche“ N-Fraktion. Allgemein nimmt die Aktivität der adaptiven Enzyme, deren Unentbehrlichkeit von den Ernährungsbedingungen abhängt, sofort mit dem N-Gehalt ab, während die für den Stoffwechsel unentbehrlichen Enzyme unabhängig von der Ernährung weitgehend vom N-Gehalt der Zellen unbeeinflußt bleiben. Z. B. bleiben das Atmungsenzym-System und die Zellproteasen weitgehend in ihrer Aktivität erhalten. Ein deutliches Absinken derselben tritt nur ein, wenn der N-Gehalt sehr stark abfällt. Der Verlust der Aktivität adaptiver Enzyme, z. B. der Saccharase der *Coli aerogenes*-Gruppe beträgt nahezu 90% bei einem Abfall des N-Gehaltes von 13 bis 14% auf 11%. Die anaerobe Säurebildung wird durch sinkenden N-Gehalt ebenfalls beträchtlich verlangsamt. Ebenso finden sich Unterschiede in den Gärungsprodukten von Zucker bei normalen Bakterien und solchen niedrigen N-Gehaltes.

*P. S. LARSON*, Virginia: Gegenwärtiger Stand der Kenntnis über die Umwandlung des Nikotins im tierischen Organismus und die Art und Wirkung der Reizstoffe des Tabakrauches.

Resorbiertes Nikotin wird teilweise unverändert im Urin ausgeschieden. Kleinere Mengen können in anderen Exkreten auftreten. Der größere Teil des aufgenommenen Nikotins wird innerhalb des Körpers, z. B. in Leber, Niere, Lunge, Gehirn und Placenta entgiftet. Werle und Mitarbeiter haben gezeigt, daß der Entgiftungsprozeß die intakte Zelle erfordert, und wahrscheinlich ein enzymatischer Prozeß beteiligt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Logarithmus der Nikotin-Konzentration proportional. Untersuchungen mit markiertem Nikotin zeigen, daß seine Umwandlungsprodukte vollständig im Urin ausgeschieden werden. Ihre chemische Struktur ist noch nicht geklärt.

Nikotin stellt den wichtigsten Tabakrauchbestandteil dar, der die akute subjektive Empfindung der Reizung der Atemwege hervorruft. Andere Tabakbasen verstärken diese Nikotin-Wirkung, während flüchtige organische Säuren sie durch Bildung von Nikotinsäuren verringern. Die Reizwirkung des Tabakrauches, die sich in einer Ödembildung äußert, wird nicht durch Nikotin, sondern durch die Mischung von Säuren, Aldehyden usw. des Tabakrauches hervorgerufen. Die Reizwirkung des sog. „Tabakteeres“ hängt von der Art der Sammlung und Behandlung vor dem Aus-testen ab und steht zu der Menge eingeschlossener wasserlöslicher Substanzen in Beziehung.

*R. J. WILLIAMS*, Texas: Individuelle Stoffwechsel-diagramme.

Vortr. bezweifelt die Berechtigung, von „Normalität“ in biologischem Sinne zu sprechen. Die an Hand von Harnausscheidungstesten, Speichelzusammensetzung und Geschmacksschwellen aus etwa 30 Einzelwerten bestehenden individuellen Stoffwechsel-diagramme zeigen deutliche Beziehungen zu Anomalien, wie Fettleibigkeit, Alkoholismus und Geisteskrankheiten, und erweisen

sich als genetisch bedingt. Die Kenntnis dieser individuellen, meist nur quantitativ differierenden Stoffwechselleage wird vielleicht einmal ein besseres Verständnis und eine genauere Voraussage pharmakologischer Wirkungen von Drogen im Einzelfall ermöglichen. Ferner bestehen Anzeichen für die Beeinflussbarkeit obiger Krankheiten auf diätetischem Wege bei Berücksichtigung der individuellen erblich gesteuerten Bedürfnisse.

*P. F. FLEURY*, Paris: Das Vorkommen von Scyllit und einigen anderen cyclischen Polyalkoholen im Urin.

Mit Hilfe der Methode von Fleury und Recoules wurde im Urin verschiedener Tiere der Inosit-Gehalt bestimmt. Nach der Abtrennung, Extraktion und Entfernung reduzierender Zucker werden die cyclischen Alkohole mit Perjodsäure oxydiert.

Bei allen untersuchten Tieren bestand ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Menge der reduzierenden Zucker und derjenigen der cyclischen Alkohole. Letztere betrug, ausgedrückt als Inosit, 150 bis 400 mg/l (Mensch), 250 bis 400 (Ochse), 500 bis 1200 (Hammel) und 200 bis 500 (Schwein und Wildschwein in Gefangenschaft), jedoch 2 bis 4 g bei einem freilebenden Wildschwein. Durch Verbesserung der von Recoules entwickelten Fraktionierungsmethode für Urin-cyclite wurde aus menschlichem und Wildschweinurin kristallisiertes Material erhalten und durch den Scherer-Gallois-Test sowie durch die quantitative Perjodsäureoxydation als Scyllit identifiziert. Menschlicher und Wildschweinurin enthalten mindestens noch einen weiteren cyclischen Alkohol, wahrscheinlich Mesoinosit, da die Präparate das Wachstum einer an Mesoinosit adaptierten *Neurospora crassa*-Mutante stimulieren.

*E. J. COHN*, Boston: Trennung der Zellen und Eiweißbestandteile des Blutes.

Es wird in einer kontinuierlich und schnell arbeitenden Apparatur getrennt. Durch Ionenaustausch wird das Ca, anschließend durch Adsorption das Prothrombin aus dem Plasma entfernt. Die früheren Methoden der Eiweißfraktionierung mittels Alkohol bei tiefen Temperaturen wurden ergänzt durch spezifische Reaktionen mancher Proteine mit Polysacchariden, anderen organischen Molekülen und mit Metallen, Reaktionen, die also nicht nur auf Ionen- und Dipol-Wechselwirkungen beruhen, sondern auf der Feinstruktur der Proteine und Eiweißenzyme.

*J. D. FERRY*, Wisconsin: Polymerisation von Fibrinogen.

Nach Vortr. polymerisiert sich unter Thrombin-Einfluß Fibrinogen bei Anwesenheit gewisser Inhibitoren, wie Hexamethyleneglycol oder Harnstoff, zu einem 10 mal längeren und doppelt so breiten Zwischenprodukt, das erst nach Entfernen des Inhibitors durch Dialyse das Fibringerinnel ergibt. 3,5 mol. Harnstoff trennt Fibrin wie das Intermediärprodukt reversibel in kleinere Teilstücke.

*J. T. EDSALL*, Boston: Fibrinogen.

Vortr. isolierte einander sehr ähnliches Fibrinogen aus menschlichem und Rinderplasma durch Aussalzen, Alkohol-Fällung bei tiefer Temperatur und andere Methoden. Mol.-Gew. 5-10<sup>5</sup>, etwa 800 × 40 Å. Ein nicht koagulables Begleitprotein ist doppelt so dick. Jodid, Thiocyanat, Acetyltryptophanat, Guanidin, Harnstoff u. a. beeinflussen bzw. verzögern die turbidimetrisch verfolgte Koagulation des Fibrinogens durch Thrombin schon in Konzentrationen von wenigen m/100. SH-Gruppen spielen keine Rolle bei der Fibrin-Bildung, während Glykokoll-α-amino-Gruppen frei werden. Ca und der Plasmafaktor von Lorand führen zu einem Harnstoff-unlöslichen Fibrin, eine Reaktion, die durch SH-Reagenzien gestört wird.

*M. L. WOLFROM*, Ohio: Über das Heparin.

Dem Heparin wird eine polymere Aminoglucose-glucuronsäure-Formel mit sulfatierten Amino-Gruppen zugeschrieben (von Stacey bezweifelt!), da der van Slyke-N mit der Reaktionszeit zunimmt. Die antikoagulierende Wirkung ist desto größer, je niedriger der 5-min-van-Slyke-Wert, je stärker also die Sulfatierung ist. (Vielleicht Wanderung der SO<sub>3</sub>H-Gruppe von N zum O bei der Inaktivierung?). — Es gibt 2 neutrale Ba-heparinate, von denen das schwerer lösliche aktiver ist.

*P. E. WILCOX*, Boston: Verwendung von Diazoessigsäure-Derivaten als spezifische Reagentien für die Veresterung von Carboxyl-Gruppen in menschlichem Serumalbumin.

Besonders geeignet für analytische Zwecke sind Diazoacetamid und Methyldiazoacetat, die bei pH 5-6 in Wasser bei 0° zu Glycolsäureester-Derivaten führen, die leicht rückgespalten werden können bei pH 10 und 0°. Allenfalls störende SH-Gruppen können durch Methylmerkurinitrat blockiert werden, andere Gruppen stören nicht. Beeinflussung der Form und Größe der Albumin-Moleküle trat nicht ein.

V. DU VIGNEAUD, New York: Hypophysenhinterlappen-hormone.

Vortr. wendete die gleiche Technik mit n-Butanol/wäss.-p-Toluolsulfonsäure zur weiteren Anreicherung von Hypophysenhinterlappen-Hormonen an. Oxytocin (mit 700—800 E/mg) und Vasopressin (4—500 E/mg) wurden dann hydrolysiert und an Stärke chromatographisch in 8 in einfaches Molverhältnis zueinander stehende Aminosäuren (u. a. Cystein) und 3 Mol NH<sub>3</sub> zerlegt. Die völlige Abwesenheit von Metall ist wichtig für die Stabilität der Hormone. Vasopressin hat noch etwas Oxytocin-Aktivität. — Man kann zur Analyse auch das Aminosäure-Gemisch mit Dinitrophenylfluorid umsetzen und den Essigester-Extrakt chromatographieren. CS<sub>2</sub> ergibt mit freien Amino-Gruppen Thiazolidin-Ringe, so daß bei partieller Hydrolyse auf diese Weise entsprechende Substanzen entfernt werden können.

K. MEYER, New York: Chemie der Hyaluronsäure<sup>4)</sup>.

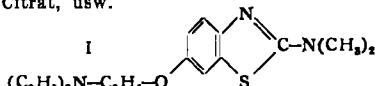
Chromatographische Analyse der Abbauprodukte mit gereinigter Testes- und Streptokokkenhyaluronidase ergaben größere Geschwindigkeit und weitergehende Hydrolyse bei letzterer, nämlich bis zu einem Disaccharid, bei ersterer dagegen nur bis zu einem Tetrasaccharid. Dies wird als Beweis für die β-Konfiguration der Bindungen zwischen den N-Acetylglucosamin-Einheiten angesehen. In den Rohtestesextrakten vorhandene β-Glucuronidase ist für den weitergehenden Abbau bis zum Monosaccharid verantwortlich. Ein aus dem Tetrasaccharid durch Säurehydrolyse erhältliches kristallisiertes Disaccharid ist nicht identisch mit dem Endprodukt des Abbaus durch das Streptokokkenferment.

E. SCHWENK, Worcester Foundation, Mass.: Biosynthese von radioaktivem Cholesterin.

Vortr. benutzte die von Werthessen ausgearbeitete Organdurchströmungstechnik (künstlicher Blutkreislauf) zur Biosynthese von radioaktivem Cholesterin aus <sup>14</sup>C-haltigem Acetat. Nur verletzte, intensiv zellregenerierende Leber produzierte bis 3 mg Cholesterin/g Organ, das durch Chromatographie, Kristallisation und über die Dibrom-Verbindung gereinigt wurde.

N. STEIGER, Nutley, N. J.: Neue, gegen pathogene Pilzwirksame basische Benzothiazoläther.

Eine Reihe von Benzothiazol-Derivaten, wie 2-Mercapto-benzothiazol, 2-Amino-6-äthoxy-benzothiazol, 2-Dimethylamino-6-äthoxy-benzothiazol, zeigen in vitro antifungelle Wirkung, können jedoch wegen der starken Reizwirkung auf die menschliche Haut medizinisch nicht angewandt werden. Es wurde gefunden, daß Ersatz der Äthoxy-Gruppe in 2-Dimethylamino-6-äthoxy-benzothiazol durch die β-Diäthylamino-äthoxy-Gruppe zu einer von Reizwirkung freien Substanz niedriger Toxizität und hoher antifungeller Wirkung führt (Handelsname: Asterol). Asterol (1) bildet wasserlösliche Salze, z. B. ein Dihydrochlorid, Sulfat, Phosphat, Citrat, usw.



H. E. CARTER, Illinois: Streptothricin und verwandte Antibiotica.

Papierchromatographie der Hydrolysate (nach Entfernung der Salze durch Ionenaustauscher) zeigte einige bisher nicht identifizierte Aminosäuren, u. a. eine Diamino-C<sub>6</sub>-säure.

D. D. WOODS, Oxford: Wirkungsweise von Antibioticis.

Vortr. behandelte das Thema im Hinblick auf die Wachstums-hemmung durch Analoga wesentlicher Stoffwechselprodukte. Hier kann kompetitive Hemmung auftreten (Sulfonamide, p-Aminobenzoësäure), jedoch auch irreversible. (Individuelle Sulfonamide können daneben noch Spezialwirkungen entfalten.) Beispiele sind Chloramphenicol (Phenylalanin), Penicillin (Glutathion), Streptomycin (Lipositol) und Lycomarasmin (Streptogenin).

E. J. NIELSEN, Kopenhagen: Dialkyl-aminoalkylester des Penicillins.

Sie zeigen als Hydrojodide große Organspezifität, spez. Lunge, im Vergleich zum gewöhnlichen Na-Salz. Es besteht keine Korrelation zwischen Hydrolysierbarkeit und Organaffinität, auch nicht zur Dissoziationskonstante der Ester-Salze. Penicillinase greift nicht an. — Es scheint, daß die Organkonzentration wichtiger als der erzielbare Blutspiegel für die Beurteilung eines Antibioticums ist.

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 105 [1951].

W. W. UMBREIT, Rahway: Die Wirkungsweise von Antibioticis, speziell des Penicillins und Streptomycins.

Beide wirken nicht kompetitiv und irreversibel. Penicillin scheint die Synthese eines spezifischen bakteriellen Nukleoproteins zu stören. Streptomycin wirkt auf die Pyruvat-Oxalacetat-Kondensation (nicht jedoch beim Wirt, da es hier nicht an den Ort dieser Reaktion gelangt!). Resistenzentwicklung kann beruhen auf einem Impermeabelwerden der Bakterienzelle für die Droge, auf der Entwicklung eines zerstörenden Fermentes, auf einer Änderung des Stoffwechsels (bei kompetitiven Drogen durch Bildung vermehrten Substrats, sonst durch Übergang auf andere unempfindliche Stoffwechselwege) und schließlich durch Anpassung des empfindlichen Enzyms (letzteres am unwahrscheinlichsten).

S. WEINHOUSE, Philadelphia: Der oxydative Stoffwechsel von Tumoren in vitro.

<sup>14</sup>C-markierte Glucose, Milchsäure und Fettsäuren wurden durch Schnitte transplantierte Ratten- und Mäuse-tumoren und von normalen Geweben veratmet. Es ergaben sich keine prinzipiellen Unterschiede, gemessen am <sup>14</sup>C-Einbau in das gebildete CO<sub>2</sub>. Radioaktive Citronensäure als Intermediärprodukt wurde als Chinidinsalz isoliert. Die Fermente des Citronensäure-Cyclus waren in den Tumorgeweben in normalen Mengen vorhanden. Voraussetzung allerdings für den ungestörten und vollständigen oxydativen Stoffwechsel der Tumoren ist die Anwesenheit ausreichender Mengen Diphosphopyridinnukleotid (DPN), das den Ansätzen in relativ großen Mengen zugesetzt werden mußte, da es durch Tumorhomogenate sehr schnell abgebaut wird.

H. E. SKIPPER, Birmingham (USA): Studien über den Mechanismus von Antikrebsstoffen.

Untersucht wird an Hand des Antileukämietestes an Mäusen und Menschen und der Hemmung der Nucleinsäure-Bildung von Gewebskulturen unter Verwendung C-markierter Vorprodukte. 4-Amino-5-carboxamido-imidazol, 8-Azoguanin und 2,6-Diaminopurin wirken stark, ebenso Senfgasstoffe, bes. nach Reaktion mit Purinbasen. Die Wirkungsweise der verschiedenen Antikrebsstoffe wird diskutiert; letztes Endes wird wahrscheinlich immer die Nucleinsäure-Synthese gestört. — In der Diskussion wurde unterstrichen, daß man nicht von der Tumorzelle und der normalen Zelle reden dürfe, sondern daß es von beiden viele Arten gebe. Schwierigkeiten mache die jeweilige „Kontrolle“, da sich auch eine Resistenz bei den Tumorzellen herausbilden könnte.

E. BOYLAND, London: Biochemie der Carcinogenese.

Vortr. führt sie auf direkte Einwirkung der betr. Stoffe auf die Nucleinsäuren bzw. auf deren Synthese, also letzten Endes auf Störungen der Chromosomen zurück. Bifunktionelle Senfgasstoffe wirken vielleicht durch Bildung von Querverbindungen an den Chromosomen, ähnlich Butadienedioxyd; Röntgenstrahlen wirken wohl spaltend auf die Nucleinproteide, Be bewirkt Fällung, Urethan mag vielleicht mit der Synthese von Nucleinsäuren interferieren, aromatische Kohlenwasserstoffe lagern sich an letztere an. Bei den Kohlenwasserstoffen kann man annehmen, daß cancerogene Gruppen mit einem „Cancerogenophor“ verknüpft sind.

M. KOTAKE, Osaka: Trennung von Aminosäuren in ihre optischen Antipoden durch Papierchromatographie.

Bei Verwendung optisch aktiver oder inaktiver Lösungsmittel, wie L-, D- oder DL-Methyl-[β-phenylisopropyl]-amin, beobachtete Vortr. Anzeichen der Trennung der optischen Antipoden bei der Papierchromatographie.

L. C. CRAIG, New York: Gegenstromverteilung niederer Polypeptide.

Vortr. verwandte seinen Gegenstromverteilungsapparat (Vollglas, 200 Rohre, automatisch) zur Trennung niederer Polypeptide vom Mol.-Gew. 1000—6000, die durch mehrere 1000 Überführungen in nun anscheinend einheitliche Fraktionen zerlegt werden konnten. Jede Veränderung in der Zahl der basischen oder sauren Gruppen bewirkt eine starke Verschiebung des Verteilungskoeffizienten, was zur Mol-Gewichtsbestimmung ausgenutzt werden kann.

H. A. BOEKENOGEN, Zwijndrecht (Holland): Gummi-chromatographie, ein neues Hilfsmittel der Fettchemie.

Die Verteilungschromatographie nach Martin ist in ihrer Originalform für Lipide ungeeignet, da stets hydrophile Adsorbentien, wie Silicagel, in Verbindung mit einem polaren Lösungsmittel als unbewegliche Phase und einem weniger polaren als bewegliche Phase verwendet werden. Sie gab unbefriedigende Ergebnisse, bis in fein gemahlenem Gummi ein Träger gefunden wurde, der nicht-polare Solventien absorbieren kann. Mittels einer derartigen

Gummisäule war eine quantitative Trennung der gesättigten Fettsäuren von  $C_6$  bis  $C_{24}$  möglich. Außerdem gelang die Trennung der  $C_{14}$ -Säuren, Stearinäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Bei Anwendung der Methode auf ein Gemisch von Fettsäuren aus normalem Fett oder Öl stören gegenseitig die gesättigten und ungesättigten Säuren.

Die Gummichromatographie wurde für eine Reihe anderer Anwendungsbereiche modifiziert: Trennung von Fettsäuren von Triglyceriden und von partiellen Glyceriden durch eine Art Flüssigflüssig-Extraktion, wobei der Gummi als feste „Flüssigkeit“ dient. Der Gummi kann auch in Form einer Membran zur Dialyse verwendet werden. Rohes Öl passiert diese Membran unter Zurücklassung von Phospholipiden, Schleimstoffen, polymerem Material usw., und Lecithin läßt sich in Öl und Phospholipide trennen.

**PETER ALEXANDER**, London: *Die makromolekulare Struktur der Wolle.*

Wäßrige Lösung von Peressigsäure oxydert die Disulfidbrücke in Proteinen und Peptiden, ohne die Hauptketten abzubauen. So ist es möglich, etwa 90% der Fasern in verdünntem Alkali zu lösen; der Rückstand ist eine unlösliche Membran, die  $\beta$ -Keratose. Der lösliche Anteil kann in zwei Komponenten zerlegt werden,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Keratose. Die Löslichkeit und die Zusammensetzung aus Aminosäuren wurde bei den drei Fraktionen bestimmt. Der bedeutsamste Unterschied ist, daß die  $\gamma$ -Komponente viermal soviel Schwefel wie die  $\alpha$ -Keratose enthält. Untersuchungen mit Röntgenstrahlen zeigen, daß die  $\alpha$ -Keratose die  $\alpha$ -(*Astbury*)Konfiguration beibehält und fähig ist, Fasern zu bilden, deren Röntgenbild fast identisch mit dem der nativen Wolle ist. Aus dem Ergebnis eingehender Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge, der Elektrophorese und der Lichtstreuung folgt, daß die  $\alpha$ -Keratose aus großen sphärischen Molekülen besteht, während die  $\gamma$ -Keratose sehr heterogen und von niedrigem Molekulargewicht ist. — Es wird Beweismaterial dafür beigebracht, daß die Konfiguration der Wolle durch Disulfid-Brücken stabilisiert wird. Vortr. folgert, daß die morphologischen Untereinheiten der Wolle Micellen von hochmolekularen Proteinen sind, die in einer Zwischensubstanz sitzen, die durch Disulfid-Brücken dreidimensional vernetzt ist. Dieses Modell ist sehr ähnlich dem, das *Astbury* und *Woods* 1933 vorschlugen.

**LYMAN FOURT** und **ARNOLD M. SOOKNE**, Washington, D.C.: *Glanz in Beziehung zur molekularen Struktur von Fasern.*

Während ein großer Teil des Glanzes von Fasern durch Reflexion an der Oberfläche hervorgerufen wird, so häuft sich doch das Beweismaterial dafür, daß auch die innere Struktur von Bedeutung ist. Die molekulare Struktur von Fasern beeinflußt den Glanz zum kleineren Teil durch Unterschiede im Brechungsindex, zum größeren Teil durch Orientierung von Gruppen von Kettenmolekülen in bezug auf die Faserachse. Dieser innere Struktureffekt ist vorherrschend bei den Naturfasern. So sind in der Baumwollfaser größere Einheiten von parallel gelagerten Kettenmolekülen vorhanden, die mikroskopisch sichtbare Spiralen bilden. Der Winkel dieser Spiralen, bezogen auf die Faserachse, ist bedeutsam bei Glanzunterschieden verschiedener Sorten. Bei der Mercerisation wird der äußere Umriß der Baumwollfaser ausgeglichen; aber zusätzlich kann auch die Anordnung der Kettenmolekülen verändert werden. So können besondere Glanzeffekte erzielt werden, ohne daß diese immer mit den Oberflächenveränderungen zusammenhängen müssen. Künstliche Fasern mit unterschiedlichem Verstreckungsgrad werden hergestellt, aber der Einfluß der inneren Orientierung auf den Glanz ist weniger ausgeprägt als bei den natürlichen Fasern. Zum Teil mag dies darauf beruhen, daß die Ausgeglichenheit der Oberfläche stark ist und somit die Oberflächeneffekte die inneren Effekte verdecken; zusätzlich sind die künstlichen Fasern überhaupt glänzender, und somit ist die mögliche Variationsbreite geringer.

**J. D. GUTHRIE**, New Orleans, La.: *Baumwollderivate als Ionenaustauscher.*

Es gelang, chemisch modifizierte Baumwolle mit Ionenaustauschereigenschaften herzustellen. Phosphorylierte Baumwolle, erhalten durch Einwirkung von Phosphorsäure und Harnstoff, wirkt als Kationenaustauscher, der bei Halbsättigung für das erste und zweite H-Atom  $p_H$ -Werte von 1,5 bzw. 7,5 zeigt. Sulfo-äthylierte Baumwolle, durch Einwirkung von 2-Chloräthylsulfonsäure in Gegenwart von NaOH, ist ein stark saurer Kationenaustauscher ( $p_H = 0,5$  bei Halbsättigung). Partiell carboxymethylierte Baumwolle und der Bernsteinsäure-halbester von Baumwolle sind Kationenaustauscher des schwachsäuren Typs ( $p_H = 3,7$  bzw. 4,8 bei Halbsättigung). Weitere Kationenaustauscher sind sulfato-äthylierte und phosphato-äthylierte Baumwolle. In anderer Weise

chemisch abgewandelte Baumwolle wirkt als Anionenaustauscher, z. B. aminierte Baumwolle, durch Einwirkung von 2-Aminoäthylschwefelsäure in Gegenwart von NaOH, aminierte-iminierte Baumwolle, durch Einwirkung von Äthylenimin auf aminierte Baumwolle und quaternär-aminierte Baumwolle, durch Einwirkung von Methyljodid auf dimethylamino-äthylierte Baumwolle, wobei die  $p_H$ -Werte bei Halbsättigung 8,0, 6,0 bzw. 9,5 betragen. Der bei halber Sättigung (*half capacity*) in Gegenwart von NaCl sich einstellende  $p_H$ -Wert wird als geeignetes Maß des sauren oder basischen Charakters des Austauschmaterials vorgeschlagen. Die modifizierte Baumwolle kann in Form von Fasern, Garn oder Gewebe als Ionenaustauscher Verwendung finden, z. B. für Filter zur Herstellung von Proteinen niederen Aschengehalts, zur Entfernung von Farbstoffspuren, die aus Ionenaustauschharzen herausgelöst werden, und dergl.

**E. GLUECKAU F** und **J. F. DUNCAN**, Harwell: *Eine theoretische Behandlung von Kationenaustauschern.*

Es wurde angenommen, daß man eine vernünftige Interpretation vom Ionenaustausch machen kann, indem man einen Austauscher wie eine konzentrierte wäßrige Lösung behandelt. Nimmt man an, daß die Gibbsche Freie Energie des Austauschers eine Funktion seines Volumens und seiner Zusammensetzung ist, und daß die Aktivitäten der Ionen und des Wassers sich auf das reine Wasser als Bezugszustand beziehen, so kann gezeigt werden, daß

$$\log \left( \frac{a_j}{\bar{a}_j} \right) = P v_j / RT$$

ist, wobei  $a_j$  und  $\bar{a}_j$  die thermodynamischen Aktivitäten der Art  $j$  des Elektrolyts oder des Wassers in der wäßrigen bzw. in der Austauschphase, und  $v_j$  das Molvolumen der Art  $j$  sind. Auf Grund dieser Gleichung werden die Gleichgewichte Außenlösung-Austauscher für die Ionen und das Wasser aufgestellt.

**R. KUNIN**, Philadelphia: *Die Porosität von Ionenaustauschern.*

Es wurde versucht, die Porosität verschiedener Ionenaustauscher mit sulfo- und carboxylsäuren Gruppen zu bestimmen, indem man nach der Methode von Cernescu quaternäre Ammoniumhydroxyde mit der Wasserstoff-Form der Austauscher zum Gleichgewicht brachte und die Aufnahme der Base durch den Austauscher bestimmte. Schreibt man dem quaternären Ammonium-Ion einen durchschnittlichen effektiven Radius zu, so ist es möglich, die Porengrößenverteilung im Austauscher zu berechnen, falls man annimmt, daß die Änderungen der Aufnahmemenge mit der Änderung der effektiven Größe des Ions dadurch zusammenhängt, daß das Ion durch manche Poren nicht hindurch kann.

Danach ist der durchschnittliche effektive Porenradius der Ionenaustauscher eine Funktion des Vernetzungsgrades. Die Aufnahme eines Ionenaustauschers an großen Molekülen hängt aber nicht nur vom effektiven Porendurchmesser ab, sondern auch von der Porenverteilung.

**G. E. BOYD** und **B. A. SOLDANO**, Oak Ridge: *Diffusion der Ionen in Kation- und Anionenaustauschern.*

Die Diffusion der radioaktiven Isotopen von Na, K, Rb, Cs, Zn, Sr, Y, Th, Cl, Br, J, S, P wurden in verschiedenen Anion- und Kationenaustauschern untersucht. Die Austauscher waren auf der Basis Styrol-Divinylbenzol aufgebaut. Die beobachteten Diffusionskoeffizienten waren in allen Fällen beträchtlich kleiner als bei demselben Ion in Wasser. Es wurde eine eindeutige Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Ionenladung gefunden. Eine Abnahme des Wertes des Diffusionskoeffizienten von  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  für einwertige Ionen herunter auf  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  für vierfach geladene Ionen konnte beobachtet werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt auch um das 100- bis 1000-fache mit zunehmender Vernetzung von 1—24%-Gehalt an Divinylbenzol ab. Senkt man die Austauschkapazität, also die Festionenkonzentration des Austauschers, behält aber die gleiche Vernetzung bei, so tritt zunächst eine Erhöhung der Diffusion ein, bis eine kritische Austauschkapazität erreicht ist; darauf tritt eine drastische Verlangsamung ein. Im Temperaturgebiet von  $0$ — $60^\circ \text{C}$  wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusion bestimmt. Die Aktivierungsenergien variieren von 4—11 kcal/mol; sie werden mit zunehmender Vernetzung und Ionenladung größer. Wird die Austauscherphase als konzentrierte homogene Flüssigkeit aufgefaßt, so könnte man annehmen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der Arbeit, ein „Loch“ zu bilden, und von der Arbeit, ein „Ionenpaar“ zu trennen, beherrscht wird.

**O. SAMUELSON**, Göteborg: *Quellung und Ionenaustausch von sulfosäuren Ionenaustauschern.*

Es wurden Ionenaustauscher, hergestellt aus sulfuriertem Polystyrol, mit sehr niedriger Festionenkonzentration (0,05 N und weniger) untersucht. Die Untersuchungen ergaben, daß bei ihnen das Ionenaustausch-Gleichgewicht durch die Donnan-Gleichung beherrscht wird. In manchen Fällen ergab sich eine quantitative Über-

einstimmung ohne Einbeziehung des Aktivitätskoeffizienten im Austauscher, so z. B. beim Austausch der H-Ionen gegen verschiedene einwertige Ionen.

Dieser Austauscher, der in Wasser stark gequollen ist, zeigt keine Quellungsunterschiede, wenn die H-Ionen gegen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  ausgetauscht sind. Wenn der Austauscher mit höhervalenten Ionen gesättigt ist, schrumpft er gewaltig, und die Quellung ist von der Art des Ions abhängig. Individuelle Unterschiede treten auf bei bivalenten Ionen, wenn ihre Affinität zum Austauscher berücksichtigt wird. Es besteht Parallelität zwischen Quellung und Adsorptionsfähigkeit, je höher die letztere ist, desto kleiner der Quellung. Dies zeigt, daß die Aktivitätskoeffizienten in der Austauschphase ausschlaggebend sind, nicht nur für die Ioneneinteilung, sondern auch für die Verteilung des Wassers zwischen Austauscher und Außenlösung.

Die Quellung des Austauschers hängt nicht nur von der Natur des Kations, sondern auch von der Konzentration und Natur des Anions ab. Auch hier ist die Valenz des Anions ausschlaggebend. Sulfat-Ionen führen eine geringere Schrumpfung herbei als Chloride. Besonders gering ist die Schrumpfung in Lösungen von polymeren Metaphosphaten.

**H. P. GREGOR**, Brooklyn, N.Y.: *Spezifisch austauschende Ionenaustauscher*.

Spezifisch austauschende Ionenaustauscher absorbieren aus einem Gemisch verschiedener Ionen eine bestimmte Ionenart bevorzugt. Dies steht im Gegensatz zu den üblichen Ionenaustauschern, die alle anwesenden Anionen oder Kationen absorbieren.

Für die Herstellung spezifisch austauschender Ionenaustauscher verwendet man organische Reagenzien, die für bestimmte Metalle spezifisch sind. So wurde z. B. von *A. Skogseid* ein spezifisch Kationen absorbierender Ionenaustauscher hergestellt, indem er ein vernetztes Polystyrol-Copolymerisationsprodukt nitrierte und dabei eine dem Hexanitro-diphenylaminähnliche Struktur erhielt. Letzteres ist ein spezifisches Reagens auf Kalium. Auch der erhaltene Austauscher absorbiert besonders stark Kalium. Einen besonders wertvollen Austauscher dieser Art erhielt man, indem man N-Carboxymethylen-phenylen-diamin mit Formaldehyd vernetzte. Die Chelat-Gruppen sind vom Typ der Äthylendiamin-tetraessigsäure. Hier wird Nickel bevorzugt absorbiert.

**G. B. BUTLER**, Gainesville (USA): *Stark basische Ionenaustauscher*.

Ionenaustauscher mit quaternären Ammonium-Gruppen sind durch Polymerisation ungesättigter quaternärer Ammoniumsalze hergestellt worden. Verbindungen mit 1, 2, 3 und 4 ungesättigten Gruppen pro Stickstoffzentrum wurden untersucht. Die ungesättigten Verbindungen waren: Allyl-, Methallyl-, 2-Chlorallyl-, cis-

und trans-3-Chlorallyl-, 2-Vinyloxyäthyl- und Propargyl-Gruppen. Wenigstens 3 ungesättigte Gruppen pro Moleköl sind erforderlich, damit die Polymerisation ein wasserunlösliches Produkt ergibt. Die halogenierten Allyl-Gruppen sowie die 2-Vinyläthyl-Gruppen scheinen an der Polymerisation nicht teilzunehmen.

Mit den Verbindungen sind verschiedene Polymerisationstechniken versucht worden. Die polymerisierten Produkte wurden mit Titrationsmethoden auf ihre Austauschkapazität untersucht. Vorsichtige Polymerisation ergab Produkte, die nur quaternäre Ammonium-Gruppen und keine freien Amino-Gruppen aufwiesen. Polymerisiert man bei hoher Temperatur, oder erhitzt man die Hydroxyl-Form der polymerisierten Produkte, so ist der Anteil an Amino-Gruppen beträchtlich. Vergleichende Untersuchungen der polymerisierten Produkte hinsichtlich der Polymerisationstechnik, Austauschfähigkeit, Quellung und Affinität der quaternären Ammoniumbasen gegenüber verschiedenen Anionen sind unternommen worden.

**A. R. HAWDON, G. R. POWELL, D. MARMION u. S. L. THOMAS**, Teddington (England): *Polyquaternäre Ammonium-Anionenaustauscher*.

Anionenaustauscher mit quaternären Ammoniumbasen werden erhalten durch: 1. Polykondensation durch Quaternierung, 2. Einführung von quaternären Ammonium-Gruppen in vernetzte Trägersubstanz und 3. Polymerisation von Monomeren, die quaternäre Ammoniumgruppen enthalten.

Die erste Methode wurde untersucht, indem man geeignete Polyamine und Polyhalogenide zur intermolekularen Quaternierung brachte. Am günstigsten sind die Verhältnisse, wenn: 1. Die Halogenatome sich an primären Kohlenstoffatomen befinden; 2. die primären Halogene und tertiären Amino-Gruppen an den Enden einer Paraffinkette stehen, 3. es ist empfehlenswert, daß die tertiäre Amino-Gruppe zwei Methyl-Gruppen trägt, um Komplikationen infolge sterischer Behinderung zu vermeiden und den quaternären Gruppen eine maximale Stabilität zu geben. Die Penta-erythrityl-Struktur muß vermieden werden; Halogene dieser Struktur reagieren nicht, Ringschlüsse bei Herstellung der tertiären Amine aus entspr. Halogeniden müssen vermieden werden. Sie sind möglich, falls Halogen- und Amino-Gruppe durch weniger als 6 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Bei der allgemeinen Reaktion zwischen Polyhalogeniden und Poly-tertiäraminen muß die Gesamtzahl der Halogen- und Amino-Gruppen mindestens fünf sein. Dies gewährt eine genügende Vernetzung, so daß ein wasserunlösliches Produkt entsteht.

Methode 2 wird industriell verwendet. Es wird zunächst eine chemisch inaktive Gerüstsubstanz hergestellt und durch nachfolgende Chloromethylierung und Quaternierung die aktiven Gruppen eingeführt. Diese Produkte sind besser bei der Herstellung zu überwachen und stabiler als die nach der ersten Methode hergestellten.

[VB 372]

## Nordwestdeutsche Physikalische Gesellschaft

Essen, 26.—29. April 1952

**E. JUSTI** und **G. LAUTZ**, Braunschweig: *Intermetallische Verbindungen als Halbleiter* (vorgebr. von G. Lautz).

Während binäre Legierungssysteme der Metalle bekanntlich bei den Zusammensetzungen, die den intermetallischen Verbindungen entsprechen, Minima des elektrischen Widerstandes zeigen, haben Vortr. bei einigen Legierungen zweier Metalle Anomalien festgestellt: In einem engen Konzentrationsbereich um die intermetallische Verbindung besteht ein steiler Anstieg des spezifischen Widerstandes. Auf Grund der Messungen der differentiellen Thermokraft, der Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld und der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird bewiesen, daß derartige intermetallische Verbindungen echte Eigenhalbleiter sind, die durch Überschuß der einen oder anderen Metalkomponente oder durch kleine Fremdzusätze zu Störstellenhalbleitern gemacht werden können. Dementsprechend ergeben Gleichrichteruntersuchungen, daß p- und n-Leitung auftreten kann. Für das System Cd-Sb zeigen Messungen der *Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl* in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dieser Legierung ein scharfes Maximum. Weiter wird in Verbindung mit Meßergebnissen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit dieses Systems die Lage der Störniveaus im Energiebändermodell aufgezeigt. In dem speziellen Fall des CdSb, dessen Kristallstruktur bekannt und nicht zu kompliziert ist, werden die *Brillouin-Zonen* berechnet. Dabei zeigt es sich, daß die 7. Zone mit den vorhandenen Elektronen gerade aufgefüllt ist. Somit ist mit derartigen intermetallischen Verbindungen ein neuer Halbleitertypus gefunden und dessen Leitungsmechanismus gedeutet.

**H. EHRENBERG**, Göttingen: *Isotopen-Analysen des Bleis aus Mineralien*.

Für viele geologische Fragen, etwa die Altersbestimmung und Genetik von Erzlagerstätten, ist die genaue Kenntnis der Isotopen-Zusammensetzung der in der Natur auftretenden Blei-Vorkommen von großer Bedeutung. Es ändert sich z. B. auf Grund der unterschiedlichen Halbwertszeiten der Zerfallsreihen des Uran 238 und des Uran 235, an deren Ende jeweils die Blei-Isotope Pb 206 (Ra G) und Pb 207 (Ac D) stehen, mit der Zeit das Verhältnis des Vorkommens in der Pechblende. Die Ergebnisse von *Nier* (1938—1941) konnten durch Messungen der Mischungsverhältnisse der Blei-Isotopen an einer Anzahl von Mineralien erweitert werden. Die hohe Anforderung an die Meßgenauigkeit konnte mit einem 60°-Massenspektrometer so weit durch Ausschaltung von Streufeldern und ein dadurch gesteigertes hohes Auflösungsvermögen erfüllt werden, daß auch bei hohen Massenzahlen die Genauigkeit von wenigen Promille erreicht wurde.

**J. EULER**, Braunschweig: *Ultraoptische Eigenschaften von Metallen und mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen*.

*Murmann* und danach *Woltersdorf* haben über Messungen des Zusammenhangs zwischen Reflexionsvermögen, Absorption und Durchlässigkeit im Ultraroten einerseits und dem Produkt aus Leitfähigkeit und Dicke andererseits berichtet. Die von *Fuchs* berechneten Formeln für die freie Weglänge und damit für die Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke ergeben jedoch Abweichungen von den Meßergebnissen bis zu einer Zehnerpotenz. Vortr. stellt an seinen Meßergebnissen ebenfalls derartige Abweichungen fest. Die Diskrepanz läßt sich auf Grund einer anderen Vorstellung über den Aufbau dünner Schichten erklären. Dieser Aufbau wird durch Stereo-Elektronenmikroskopaufnahmen bestätigt.