

ofengasen in keramischem Material“, wobei u. a. ein Einfluß auf das spätere Wasseradsorptionsvermögen und die Alterung in feuchter Luft festzustellen ist.

## Metallurgie

Die Sektion „Metallurgie“ enthielt u. a. Mitteilungen von W. Köster (Stuttgart) über die Reaktionen von Eisen mit Aluminium und Aluminium-Legierungen. Bei diesen sehr heftigen Reaktionen, die zu porösen Wachstumsschichten führen, ist röntgenographisch hauptsächlich die Kristallart  $Fe_2Al_5$  festgestellt worden. G. Masing (Göttingen) behandelte die anfänglichen Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen bei Umwandlungen wie z. B. der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung in Fe-Ni-Legierungen. G. Wassermann (Clausthal-Zellerfeld) berichtete über Umwandlungen in Messinglegierungen des Übergangsgebietes zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, die mit ausgesprochener Platzwechselplastizität verbunden sind. Im Augenblick der Umwandlung (etwa  $-190^\circ C$ ) liegt ein anomal niedriger Formänderungswiderstand vor, und eine hierbei etwa einem Draht aufgezwungene Biegung geht bei Erwärmung auf Zimmertemperatur zurück, um bei erneuter Abkühlung ohne weiteres wieder aufzutreten.

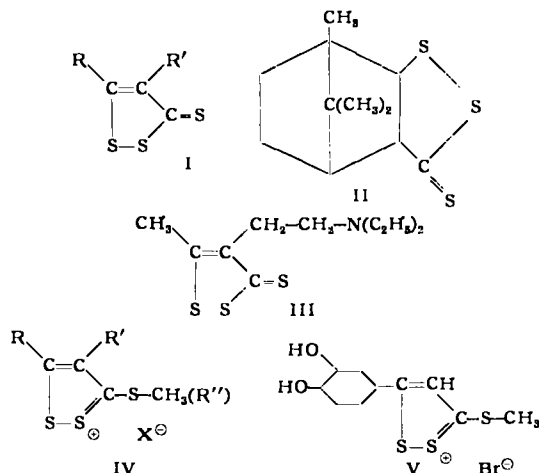
Die letzte Sektion war der Pulvermetallurgie gewidmet und enthielt eine Reihe aktueller Vorträge: P. Schwarzkopf (Yonkers) sprach über durch Pulvermetallurgie erzeugte hochfeuerfeste Stoffe („super-alloys“), wie sie im Raketen- und Düsenantrieb eine Rolle spielen. Passende Hartmetallkombinationen scheinen in der Lage zu sein, die hierzu nötige Temperatur- und Oxydationsbeständigkeit keramischen Materials mit den mechanischen Eigenschaften von Metallen zu verbinden. R. Lindner [VB 403]

## Freiburger Chemisches Kolloquium, GDCh-Ortsverband Freiburg und Freiburger Medizinische Gesellschaft

am 11. Juli 1952

A. LÜTTRINGHAUS, Freiburg *Chemie und Pharmakologie der Trithione*. (Chemische Einführung).

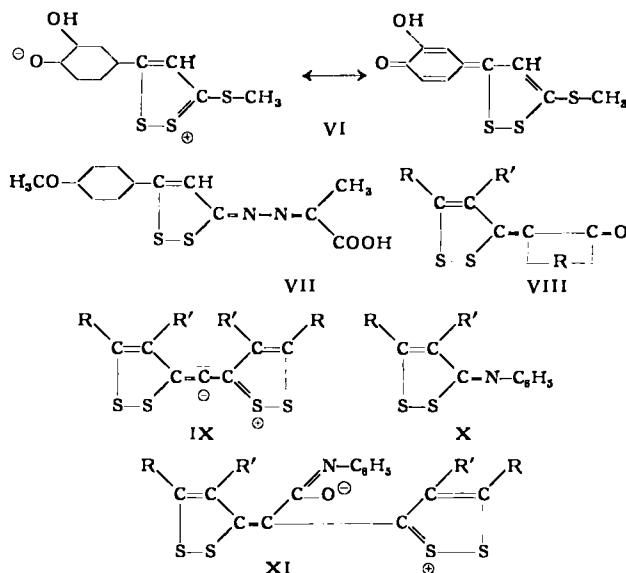
B. Böttcher fand 1938 den ersten allgem. synthetischen Weg zur Darstellung der Trithione (I). Die 1944 von Lüttringhaus und Böttcher ermittelte Konstitution hat sich als richtig erwiesen. Die Bildung aus Olefinen und Schwefel wird durch Radikalreaktion eingeleitet. Während Trithione gegen Säuren sehr stabil sind, bewirkt Alkali Abbau durch Säure- und Ketonspaltung. Die Böttchersche Bildungsweise wurde außer von den erwähnten deutschen Autoren nach dem Kriege von zahlreichen ausländischen Forscherkreisen auf weitere Beispiele ausgedehnt. (Gaudin u. Lozac'h; Selker u. Kemp; Woronkow u. Braun; J. Schmitt u. Lespagnol; Baldwin, Spindt u. Stevens). Währenddessen fanden Böttcher und



Lüttringhaus sowie Wessely und Siegel zahlreiche neue Bildungsweisen. Die vorteilhafteste, weil unter mildesten Bedingungen verlaufende, ist diejenige aus  $\beta$ -Ketoestern oder ähnlichen  $\beta$ -substituierten Estern,  $P_4S_{10}$  und Schwefel (U. Schmidt u. A. Lüttringhaus 1951; N. Lozac'h 1952). Sie macht auch aliphatisch substituierte sowie solche Trithione leicht zugänglich, die bei anderen Synthesen infolge Nebenreaktionen nicht entstehen, wie Tri-, Tetramethylen- oder Campho-Trithion (II). Auch basisch substituierte, pharmakologisch interessante Trithione sind so gut zugänglich geworden, wie III.

Trithione addieren anorganische Alkylester nach Böttcher zu Trithioniumsalzen; diese entsprechen nach unseren Untersuchun-

gen IV (bzw. Mesomeren). Sie liefern interessante Farbeffekte. Während Addition von Alkylhalogenid an Trithion an sich hypsochrom wirkt, (Lüttringhaus und Cleve 1948) haben Trithioniumsalze mit p-Oxyphenyl-Gruppe ausgeprägte Indikatoreigenschaften mit sehr starker Bathochromie im Alkalischen. Dioxyphenyl-trithionium-methobromid (V) z. B., aus dem leicht erhältlichen Trithion des (Iso-)Eugenol-methyläthers durch einfaches



Kochen mit 48proz. HBr quantitativ gebildet, ist in saurer Lösung gelb, wird in schmalen Gebiet um pH 6 rot, über 7 aber intensiv violett (VI), stark alkalisch sogar blau. Chloroform schüttelt das violette VI auch schon aus mäßig saurer Lösung von V aus. Bei den p-Oxyphenyl-Trithionen selbst ist der Umschlag nur schwach (orange  $\rightleftharpoons$  rot), z. B. beim p-Oxy-m-methoxyphenyl-trithion (Lozac'h 1947), wie auch bei der einfachen p-Oxy- und der p,m-Dioxy-Verbindung.

Über die Sparbeizwirkung der Trithione wird demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet.

ULRICH SCHMIDT, Freiburg *Stickstoff-haltige Kondensationsprodukte und Cyaninfarbstoffe aus Trithionen*.

Trithioniumsalze (IV) gestatten leicht den Ersatz des exocyclischen S-Atoms, wobei sie — Trithione selbst reagieren zu langsam oder führen zu Sekundärreaktionen — mit Aminen und deren Derivaten (Anilin, Amino-dimethylanilin, Amino-benzoesäure u. ä.) unter Austritt von Säure und Mercaptan Anile, mit Phenylhydrazin oder Säurehydraziden (Benz-, Isonicotinsäure-hydrazid) Hydrazone, mit Hydrazin selbst Azine liefern. Hydrazin im Gemisch mit anderen Carbonyl- oder Thion-Verbindungen liefert gemischte Azine, die auch aus deren Hydrazonen mit Trithionen entstehen. Brenztraubensäure und p-Methoxyphenyl-trithion liefern z. B. VII.

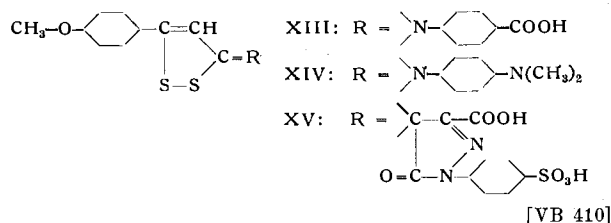
Ähnlich reagieren Trithioniumsalze (IV) auch mit aktiven Methylen-Verbindungen, wobei Cyaninfarbstoffe entstehen können. Mit cyclischen aktiven Methylen-Verbindungen (Rhodanine, Pyrazolone, Thiobarbitursäure u. ä.) entstehen Merocyanine (VIII). Bei der Kondensation mit Malonsäure erhält man Monomethincyaninbetaine (IX). Mesosubstituierte Monomethincyanine mit Betain-Charakter (XI) wurden aus Anilen (X) mit Acetanhydrid unter Abspaltung von Anilin und Essigsäure erhalten.

A. ENDERS, Freiburg *Choleretische Wirkung von Trithion-Derivaten*.

Halpern fand 1948, daß das von Böttcher 1938 aus Anethol hergestellte, von Lüttringhaus und Böttcher 1944 in der Konstitution aufgeklärte 3-Anisyl-trithion die Gallenproduktion vermehrt. Es schien nun lohnend, die Wirkung von stickstoff-haltigen Derivaten (vgl. vorstehende Referate) auf die Cholerese zu untersuchen.

Maß der gallefördernden Wirkung bei Katzen war die innerhalb 60 min nach intramuskulärer bzw. intraduodenaler Injektion ausgeschiedene Gallenmenge. Die Wirkungsstärke wurde mit der des 3-Anisyl-trithion selbst sowie mit der von Gallensäuren (Decholin) verglichen. 3-Anisyl-trithion ist bei Katzen weniger wirksam als von Halpern für Hunde angegeben. Lösungsmittel: 20 bis 100proz. 1-2-Propylenglykol. I. m. hatte nur das Azin VII in Dosen von 30 mg pro kg deutliche choleretische Wirkung; bei Verabreichung in den Darm erzielten auch Derivate mit ringförmigen Substituenten (XIII, XIV) schwache Förderung der Galleproduktion.

Intraduodenal mit 10 mg/kg appliziert wirkte VII etwa doppelt so stark wie 3-Anisyl-trithion; es hat zudem den Vorteil besserer Löslichkeit. Auch das Oxim des 3-Anisyl-trithion zeigt choleretische Wirkung (Persönl. Mitteilung von Eichenberger und Lüthringhaus). Sie ist also nicht spezifisch an die -S-S-C=S-Gruppe der Trithione gebunden. — Das wasserlösliche Pyrazolon-Derivat XV war auch in Dosen über 100 mg/kg nicht wirksam, obwohl seine Resorption aus der Rotfärbung der Tiere hervorgeht. Am Kreislauf und der Atmung der narkotisierten Katze (Numal) sowie an nicht narkotisierten Ratten zeigten die verwendeten Dosen keine besonderen toxischen Wirkungen.



## GDCh-Ortsverband Münster und Chem. Kolloquium der Universität

am 21. Juli 1952

H. SCHÄFFER, Stuttgart: Über die analytische und präparative Chemie der Elemente Niob und Tantal.

Zunächst wurden verschiedene in der Literatur empfohlene Arbeitsweisen zur Analyse von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Gemischen diskutiert. Näher behandelt wurden die Methoden 1 und 2.

1. Methode von Merrill (1921).  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  löst sich in  $\text{SeOCl}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 200° schnell,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  aber nur sehr langsam. Merrill nimmt an, daß auf diese Weise das Niob aus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Mischungen herausgelöst werden kann.

Es wurde gezeigt, daß  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Die Mischphase besteht im  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -reichen Gebiet aus der T-Modifikation, im  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -reichen Gebiet aber aus der M-Modifikation. Die M-Form löst sich in  $\text{SeOCl}_2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  — und ebenso in 80proz. Schwefelsäure — schnell, die T-Form aber nur langsam. Die Lösungsgeschwindigkeit hängt nicht wesentlich vom Niob-Gehalt, sondern in erster Linie von der Struktur der festen Phase ab. Eine Nb-Ta-Analyse kann hierauf nicht gegründet werden.

2. Arbeitsweise nach Ruff und Thomas (1926).  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ist leicht mit  $\text{H}_2$  bei 900° zu  $\text{NbO}_2$  reduzierbar. Reines  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  wird nicht reduziert. Der Gewichtsverlust bei der Reduktion gilt als Maß für den Nb-Gehalt in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Mischungen.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß auch diese Arbeitsweise als Analysenverfahren ungeeignet ist: die Pentoxyde und die Dioxyde des Niobs und Tantals bilden Mischkristalle und die an sich erheblichen Unterschiede in der Reduzierbarkeit der beiden Pentoxyde reichen nicht aus, um die durch die Mischkristallbildung hervorgerufene Störung zu überwinden.

3. Ferner wurden behandelt: die Existenz von Niob-Tantalsäure-Mischphasen im Gleichgewicht mit wäßrigen Lösungen und ihre Bedeutung für die Niob-Tantal-Trennung. Die Abtrennung der Begleitelemente Ti und Sn von Nb und Ta als leichtflüchtige Chloride. Die indirekte Niob-Tantal-Bestimmung durch Wägung der Chloride und der Oxyde. Das Schmelzdiagramm  $\text{NbCl}_5$ - $\text{TaCl}_5$  und seine Anwendung zur Niob-Tantal-Analyse. Wege zur Reindarstellung von Niob- und Tantal-Präparaten. Dabei wurde besonders auf die Eignung der Tetrachloride  $\text{NbCl}_4$  und  $\text{TaCl}_4$  zur Darstellung reiner Nb- und Ta-Präparate hingewiesen.

H. G. [VB 406]

## GDCh-Ortsverband Münster

am 14. Juli 1952

ANTWEILER, Bonn: Neuere Ergebnisse bei der quantitativen Mikroelektrophorese und Mikrodifffusion.

Bei der quantitativen Elektrolyse eines Proteingemisches werden durch das Vermessen der Dichtesprünge an den wandernden Fronten die „apparenten“ d. i. unkorrigierten Konzentrationen der Komponenten der Protein-Lösung erfaßt. Diese Konzentrationswerte bedürfen einer Korrektur, um die wahren Konzentrationen der Komponenten in der Lösung zu bestimmen. Die Korrektur kann in erster Näherung rechnerisch erfaßt werden, wenn den Betrachtungen über die Konzentrationsverschiebungen

bei einer Elektrolyse die Gültigkeit der „beharrlichen Funktion“ von Kohlrausch<sup>1)</sup> zu Grunde gelegt wird.

Armstrong, Budka und Morrison<sup>2)</sup> fanden bei der Untersuchung eines Serums mit der Makroelektrophorese, daß die im Experiment bestimmten Korrekturwerte etwa 200 % größer waren als die Korrekturwerte, die die Theorie verlangte. Im Gegensatz hierzu zeigten eigene Versuche mit der Mikroelektrophorese an bekannten Protein-Mischungen (Albumin/Fibrinogen und Albumin/ $\alpha_2$ -Globulin) eine ausreichende Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie: die berechneten und gefundenen Korrekturwerte stimmten innerhalb  $\pm 30\%$  miteinander überein. Bei den von uns untersuchten Systemen zeigte sich somit kein Widerspruch zwischen den Versuchen und der Theorie der wandernden Fronten nach Kohlrausch.

Bei weiteren Versuchsreihen, über die berichtet wurde, konnte die Konzentration der frei beweglichen, schnellen Ionen neben Hochmolekularen und den an ihnen adsorptiv gebundenen schnellen Ionen erfaßt werden. Die zu untersuchende Lösung wurde mit einer zweiten Lösung überschichtet, die eine bekannte Konzentration der schnellen Ionen enthielt. In einer Versuchsreihe wird die bekannte Konzentration der überschichteten Lösung solange variiert, bis die Diffusionskurve nur das Bild der hochmolekularen Komponente zeigt; bei diesem Versuch ist die bekannte Konzentration der überschichteten Lösung gleich der unbekannten Konzentration der schnellen, adsorptiv nicht gebundenen Ionen in der zu untersuchenden Lösung.

[VB 407]

## Kolloquium der chemischen Institute der Universität Tübingen

am 4. Juli 1952

A. ROEDIG, Würzburg: Einige Probleme der Synthese und Konstitutionsbestimmung bei höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen.

Neben den hauptsächlich von H. J. Prins bearbeiteten Kondensations- und Polymerisationsreaktionen niederer Polychlorolefine kommt für eine Synthese von höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen die vom Vortr. untersuchte aufbauende Dechlorierung geeigneter Poly- und Perchlorkohlenstoffe mittels Al, Zn oder Cu in Betracht<sup>3,4)</sup>. Die Darstellung der so aus Perchlorpropylen erhältlichen  $\text{C}_6\text{Cl}_8$ -Verbindungen konnte erheblich verbessert und ihre Konstitution mit G. Voss bewiesen werden.

Durch Einwirkung von alkoholischer KOH in Aceton-Lösung auf Perchlorhexadien-(1,5), das primäre Kupplungsprodukt des Perchlorpropylens, sind die beiden stereoisomeren Perchlorhexatriene-(1,3,5) ( $\alpha$ - $\text{C}_6\text{Cl}_8$  flüssig,  $\beta$ - $\text{C}_6\text{Cl}_8$  Fp 72°) nunmehr leicht zugänglich geworden. Die glatte Erzeugung von Doppelbindungen nach diesem Verfahren ist eine allgemeine Reaktionsweise von Polychlor-Verbindungen, deren Struktur keine HCl-Abspaltung zuläßt. Weitere mit K. Wöhlisch untersuchte Beispiele für diese Dechlorierungsreaktion wurden angegeben.

Perchlorpolyene sind praktisch nur noch „formal ungesättigte“ Verbindungen. Die Perchlorhexatriene geben keine Additions- und Polymerisationsreaktionen, sind nicht katalytisch hydrierbar und werden von Ozon nicht angegriffen. Dagegen haben sie eine bemerkenswerte Neigung sich unter Fünfringbildung zu isomerisieren (Umlagerung zu  $\gamma$ - $\text{C}_6\text{Cl}_8$  Fp 183°). Die genannten Eigenschaften sind zum mindesten teilweise verständlich, wenn man die Häufung der polaren und stark raumerfüllenden Cl-Atome bedenkt, die eine erhebliche sterische Hinderung der Mesomerie erwarten läßt.

Die Cyclisierungstendenz von Poly- und Perchlorpolyenen erschwert allgemein ihre Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung. Vortr. fand zur Unterscheidung von Ketten- oder Ringstruktur bei Polychlor-Verbindungen die Reduktion mit Zn in alkoholischer Lösung geeignet. Rein aliphatische Verbindungen gehen dabei in Polyacetylene über. Perchlorbutadien lieferte mit 25% Ausbeute Diacetylen, das als Hexabrombuten (Fp 183°) identifiziert wurde. Die beiden Perchlorhexatriene ergaben dementsprechend Triacetylen, welches nach Überführung in die Grignard-Verbindung mit Cyclohexanon als Bis-[(1-Oxy-cyclohexyl)-(1)-triacetylen (Fp 164°)<sup>5)</sup> erfaßt werden konnte.

Die Reduktion mit Zn in Alkohol ist u. U. auch zur Festlegung der Stellung von H-Atomen in polychlorierten Ketten brauchbar, da wasserstoffhaltige Polychlor-Verbindungen nur dann einen Acetylenkörper ergeben können, wenn einzelne end-ständige H-Atome vorhanden sind.

[VB 409]

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Ann. Physik. N. F. 62, 209 [1897]. V. J. Dole, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1119 [1945].

<sup>2)</sup> S. H. Armstrong, M. J. E. Budka u. K. C. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. 69, 416 [1947].

<sup>3)</sup> A. Roedig, Experientia 4, 305 [1948].

<sup>4)</sup> A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 569, 161 [1950]

<sup>5)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].