

beutungsmethoden. Auf dem Pigmentgebiet werden sich die Arbeiten mit den Grenzflächenerscheinungen, den elektrischen Erscheinungen an Pigmenten und der Wechselwirkung zwischen Licht und Pigmenten und vor allem mit dem Zusammenhang zwischen Pigment- und Filmeigenschaften befassen. Die Synthese neuer Lackrohstoffe ist nicht die Aufgabe des Instituts. Arbeiten an Lackrohstoffen sollen insoweit durchgeführt werden, um die Grenzen ihrer Anwendung festzustellen und die Verarbeitungsbedingungen zu verbreiten. Das Institut arbeitet keine Rezepte aus. Auf dem Gebiet der Lacke und Anstrichstoffe werden allgemeine Fragen wie z. B. die Abhängigkeit der Oberflächen- und Innenstruktur der Filme von der Zusammensetzung und den Arbeitsbedingungen behandelt. Besondere Prüfverfahren sollen bearbeitet werden. Erwünscht sind Schnellmethoden, die ohne großen Aufwand reproduzierbare Zahlenwerte liefern. In Bezug auf die Anwendungstechnik bearbeitet das Institut das elektrostatische Spritzen, das Flammgespritzen und das Heißgespritzen. Durch die Arbeiten des Instituts soll der Nachwuchs für interessierte Industrien ausgebildet werden. Eine wichtige Aufgabe sieht das Institut in der Pflege der Beziehungen zu Forschungs- und Untersuchungslaboratorien, die auf gleichen oder ähnlichen Arbeitsgebieten tätig sind.

#### H. HÖNEL, Graz: Neue Wege in der Anstrichtechnik.

Vortr. will, wenigstens bei industriell verarbeiteten Einbrennlacken usw. die mehr oder weniger teuren, gesundheitsschädlichen und feuergefährlichen organischen Lösungs- und Verdünnungsmittel durch Wasser ersetzen. Er verweist zunächst auf ältere, teils von ihm entwickelte Verfahren, die als Wegbereiter zur Lösung des Problems anzusehen sind. Mit Hilfe der sog. Alkylphenolharze gelang ihm seinerzeit eine Art Synthese zwischen härtbaren Phenolharzen und trocknenden Ölen oder diese enthaltenden Alkydharzen, wodurch gleichzeitig sehr harte und elastische Einbrennlackierungen erzielt werden konnten. Den Alkylphenolharzen vergleichbar sind mit Monoalkoholen teilweise verätherte Phenol(poly)alkohole (A. Greth) und diesen wieder die lacktechnisch verwendeten Harnstoff- und Melaminharze.

Spätere Versuche des Vortr. führten zur Kombination von Resolen (Phenolalkoholen) oder z. B. Dimethylol-Harnstoff mit höhermolekularen Hydroxyl-reichen Verbindungen (Polyestern). Namentlich primäre Hydroxyl-Gruppen in angemessener Zahl (etwa 3–6 je 1000 Einheiten) bewirken einerseits Verträglichkeit mit den genannten härtbaren Methylol-Verbindungen, verstärken andererseits stets entscheidend deren härtende Funktion. Vortr. führt dies und andere Tatsachen auf wechselseitige Polyverätherung zwischen der härtenden und plastifizierenden Komponente zurück.

Von diesem Verfahren zu wasserlöslichen Produkten war es nur ein Schritt. Mindestens die Molekel der plastifizierenden Komponente wird mit wenigstens einer Carboxyl-Gruppe ausgestattet und ist dadurch, unterstützt durch die zahlreichen Hydroxyl-Gruppen, zur Bildung wasserlöslicher Seifen des Ammoniaks oder anderer starker wasserlöslicher Stickstoffbasen befähigt.

Das Hauptproblem, die Erzielung einer gleichmäßigen Benetzung und eines guten Verlaufes, wird vor allem durch Einführung längerer Hydroxyl-freier Ketten und von Kohlenwasserstoff-Resten überhaupt, insbes. in die Molekel der plastifizierenden Komponente, gelöst.

Die Mitverwendung einer untergeordneten Menge eines mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren organischen Lösungsmittels (bis 10 %), das die weitgehende Verdünnbarkeit mit Wasser vermittelt, soll als entschuldbarer „Schönheitsfehler“ angesehen werden.

Vortr. benennt das Vereinigungsprodukt von härtender und plastifizierender Komponente „Resydrin“ (W. Z.), das erst durch Zusatz der 3., der basischen Komponente, das wasserlösliche „Resydrol“ bildet. Während Resydrin (207) bei kühler Lagerung ziemlich lange praktisch unverändert bleibt, ist Resydrol nur sehr beschränkt lagerfähig. Statt Ammoniak können eventuell vorteilhaft auch andere, heute leicht zugängliche Stickstoffbasen Verwendung finden, wie die verschiedenen Methylamine oder Alkylolamine, die unter Umständen noch bessere Wasserlöslichkeit herbeiführen.

Abgespaltener Formaldehyd verzehrt, namentlich beim Einbrennen, Ammoniak als auch prim. und sek. Amine, wodurch Säuregruppen frei werden. Man kann daher die Härtung, die bei der Resol-Kombination „Resydrin 207“ bei mindestens 160° (15 min) vorgenommen werden muß, durch Zugabe von Ammoniumsalzen starker Säuren positiv beeinflussen.

Die eingebrannten „Resydrin“-Filme zeichnen sich durch eine ungewöhnlich gute Haftfestigkeit aus, ein Umstand, der zunächst einmal die Verwendung von Resydrin 207 für Grundierungen nahelegt.

Es versteht sich, daß der zu lackierende Gegenstand von Fettstoffen sorgfältigst befreit sein muß, um unliebsame Störungen zu verhüten. Auch in anderer Beziehung muß der sonderbaren Natur des vorherrschenden Lösungsmittels, dem Wasser, gebührende Rechnung getragen werden.

#### W. SANDERMANN, Reinbeck: Wandlungen in Produktion und Verwendung von Kolophonium und Terpentinöl.

Die Weltproduktion an Kolophonium beträgt etwa 600–700 000 t. Davon entfielen 1950 auf USA 440 000 t, Frankreich 50 000 t, Portugal 38 000 t, Spanien 30 000 t, Mexiko 23 000 t und Griechenland 9 000 t. Die teure, arbeitsintensive Erzeugung von Balsamkolophonium geht stark zugunsten von Extraktarzen und in Zukunft von Tallharz zurück. So wurden 1936 in den USA ca.  $\frac{2}{3}$  Balsamkolophonium und  $\frac{1}{3}$  Wurzelharz erzeugt. 1951 hingegen schon  $\frac{2}{3}$  Wurzelharz und nur noch  $\frac{1}{3}$  Balsamkolophonium. Die Erzeugung von Tallöl (Nebenprodukt der Sulfatzellstoff-Industrie mit ca. 35–65 % Harzsäure) stieg in den USA von ca. 25 000 t (1939) auf ca. 200 000 t (1950). Da in etwa 15–20 Jahren der Vorrat an harzreichen Stubben erschöpft ist, ist mit einem baldigen Rückgang der Wurzelharzerzeugung zu rechnen. Hingegen läßt die starke Zunahme der Sulfatzellstoff-Erzeugung (USA 1925: ca. 0,5 Mill. t, 1947: ca. 6 Mill. t Sulfatzellstoff) stark zunehmenden Anfall von Tallöl erwarten. Neuartige Destillationsverfahren ermöglichen eine nahezu vollkommene Trennung des Tallöls in Harz- und Fettsäuren. Die stürmische Entwicklung der Kunststoffindustrie (USA 1934: ca. 50 000 t, 1947: ca. 600 000 t) hat nicht zu einer Einschränkung des Kolophoniumverbrauchs geführt. So betrug in den USA der Mehrverbrauch an Kolophonium im Jahre 1950/51 gegenüber 1949/50: chemische und pharmazeutische Industrie 22 %, Harzester und Kunstharze 60 %, Lacke und Farben 10 %, Papierleime 25 %, Kautschukindustrie 70 %, Seifenindustrie 25 %. Die Gesamterzeugung an Terpentinöl schwankte in den letzten 20 Jahren nur wenig. Der Anteil an Balsamterpentinöl ist gegenüber Holz- und Sulfatterpentinöl stark zurückgegangen. So waren an der gesamten Terpentinölerzeugung der USA mengenmäßig beteiligt: 1936: Balsamterpentinöl 76,1 %, Holzterpentinöl 19,3 %, Sulfatterpentinöl 3,6 %, 1950/51 hingegen Balsamterpentinöl 38,4 %, Holzterpentinöl 33,4 %, Sulfatterpentinöl 27,4 %. Die Verwendung von Terpentinöl als Lösungsmittel für Lackprodukte und Wachse nahm stark ab, die als Rohstoff für Schädlingsbekämpfungsmittel und dergl. dagegen zu.

[VB 463]

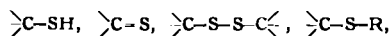
#### Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 17. Dezember 1952

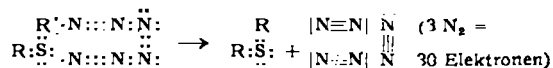
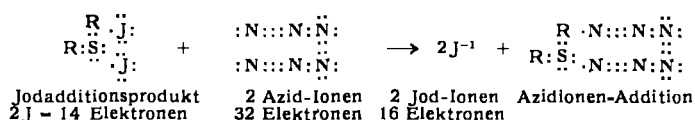
F. v. BRUCHHAUSEN, Braunschweig: Untersuchungen in der Furocumarin-Reihe (vgl. Mitteilg. d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 22, 95 [1952]).

W. AWE, Braunschweig: Die Jodazid-Reaktion: Versuch zur Deutung des Reaktionsverlaufes im Sinne der Elektronentheorie der Valenz.

Bei der äußerst langsam verlaufenden, aber durch  $S^{-2}$  katalysierten „Jod-Azid-Reaktion“:  $J_2 + 2 NaN_3 \rightarrow 2 NaJ + 3 N_2$  läßt sich folgende Reihe organischer Verbindungen aufstellen<sup>1)</sup>:



in der die katalytische Wirksamkeit von links nach rechts abnimmt. Unter Bezugnahme auf die „Ein-Elektronen-Bindung“, wie sie im Phosphor(V)-chlorid<sup>2)</sup> und in den Alkyl-jodid-dichloriden angenommen wird<sup>3)</sup>, ist eine Deutung der katalytischen Wirksamkeit des Schwefels möglich:

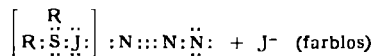
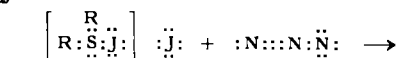


<sup>1)</sup> W. Awe, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta 38, 574 [1951].

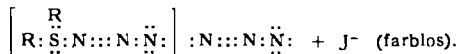
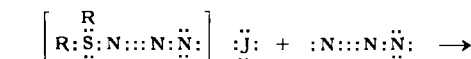
<sup>2)</sup> Hollemann-Wiberg: Anorgan. Chem.; de Gruyter, Berlin, 30/31. Aufl., S. 253.

<sup>3)</sup> Klages: Organ. Chemie; de Gruyter, Berlin, S. 29/30.

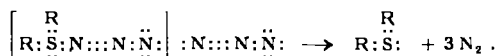
Bei Betrachtung des  $\text{PCl}_5$  bzw. der R-jodid-dichloride als heteropolare Verbindungen:  $[\text{PCl}_5]\text{Cl}$  bzw.  $[\text{R}\cdot\text{J}\cdot\text{Cl}]\text{Cl}$  ergibt sich im Analogieschluß



und nach Platzwechsel zwischen Jod- und Azid-Ion erneuter Austausch der Anionen:



Der Zerfall der heteropolaren Verbindung führt wie oben zur Regenerierung des Schwefel-Oktetts und Entwicklung von  $3 \text{ N}_2$ :



W. AWE und OTTO HERTEL, Braunschweig: *Ersatz einer Methoxyl-Gruppe durch Alkylreste (Wasserstoff)*. (Vorgetr. von W. Awe).

Während 9-Oxo-berberin sich mit Organo-Mg-Halogeniden (1:1) zu quartären 9-R-Berberiniumsalzen umsetzt<sup>4)</sup>, führt der Einfluß überschüssiger Reagentmengen ungesättigten Charakters (Allyl- bzw. Benzyl-Mg-X) zu 9,9-(Di-R)-Desoxy-berberin-Basen, der Einfluß überschüssiger Reagentmengen gesättigten Charakters dagegen zu 11-R-11-Desmethoxy-9-oxo-berberinen bzw. 12-R-11-Desmethoxy-9-oxo-berberinen, wobei der Ersatz von  $\text{OCH}_3$  durch „R“ am  $\text{C}_{11}$  aus Analogieschlüssen als sicher anzunehmen ist. Als analoge Entmethylierungen und Ersatz der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe durch Alkyl-Reste werden die Arbeiten von *Richtzenhein*<sup>5)</sup> und *Fuson*<sup>6)</sup> angeführt. Bei Hydrierung des 9-Oxo-berberins in Eisessig unter Zusatz von wenig Schwefelsäure tritt Eliminierung einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe unter Ersatz durch Wasserstoff ein.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  wirkt lediglich ätherspaltend, es resultiert 11-Oxy-12-methoxy-2,3-methylenedioxy-9-oxo-berberin. Die aus 9-Oxo-berberin nicht zugänglichen 9,9-(Di-R)-Desoxy- bzw. 9-R-9-R'-Desoxy-berberine mit gesättigten Alkylresten konnten aus 9-R-Berberiniumsalzen mit Alkyl-Mg-Halogeniden erhalten werden.

H. HARTMANN, Braunschweig: a) *Sauerstoff-Bestimmung in metallischem Zink* (vgl. Metallkunde 43, 350 [1952]), b) *Eine neue Methode zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung des Nitrat-Ions* (vgl. diese Ztschr. 65, 107 [1953]).

am 18. Februar 1958

R. SUHRMANN, Braunschweig: *Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Molekeln und adsorbierender Oberfläche*.

Bei der Adsorption von Molekeln an metallischen Oberflächen kann die Elektronenhülle der Molekel in Wechselwirkung treten mit den Metallelektroden, indem entweder Elektronen der Molekel anteilig werden am Metallelektroden oder Metallelektroden in die Elektronenhülle der Molekel gezogen werden. Auf diese Weise chemisorbierte Molekeln bewirken bei dünnen Metallschichten (80 bis 150 Å Dicke) im ersten Fall eine Erniedrigung, im letzteren Fall eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes R. Entsprechende Versuche wurden an im Hochvakuum aufgedampften durchsichtigen Nickel-Schichten bei 80 bis 90 °K ausgeführt.

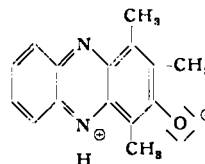
$\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfallen bei der Adsorption an Ni teilweise in Atome, die irreversibel (bei 90 °K) adsorbiert werden. H-Atome erniedrigen R um maximal 10,8%/100; O-Atome erhöhen R um maximal 56,5%/100. Auch CO wird irreversibel (bei 90 °K) adsorbiert und bewirkt eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Bei einer Vorbelegung mit Argon ist die elektronische Wechselwirkung zwischen CO und der Ni-Oberfläche schwächer. Argon allein ruft keine Widerstandsänderung hervor.

Eine Zunahme des Widerstandes der Ni-Schicht wurde beobachtet bei Chemisorption von  $\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ; eine Abnahme bei Chemisorption von  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Benzol,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Naphthalin. In allen Fällen kann die Art der elektronischen Wechselwirkung

durch die Elektronenkonfiguration der adsorbierten Molekel gedeutet werden. Im Falle der aromatischen Verbindungen werden die  $\pi$ -Elektronen am Metallelektroden anteilig. Die Versuche führte im Institut des Vortr. Dipl.-Chem. K. Schulz aus.

H. H. PERKAMPUS und R. SUHRMANN, Braunschweig: *Untersuchungen zur Solvatochromie*.

Bisherige Untersuchungen<sup>7)</sup> zeigten, daß die Solvatochromie des



Oxyphenazins durch Wasserstoff-Brückenbindungen erklärt werden kann. Lösungsmittel mit stark ausgeprägten Wasserstoff-Brückenbindungen sind die Alkohole, deren Assoziationsgrad durch Zugabe von  $\text{CCl}_4$  geändert wird. Bei der Untersuchung der Lichtabsorption und Fluoreszenz in derartigen Systemen ( $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ ) ergibt sich eine bemerkenswerte Abhängigkeit zwischen der langwelligen Absorptionsbande bei  $18300 \text{ cm}^{-1}$  sowie der Fluoreszenz dieses Farbstoffes und dem Molenbruch des Methanols. Trägt man den  $\log \epsilon$  dieser Bande bzw. die relative Fluoreszenzquantenausbeute ( $\eta_{\text{rel}}$ ) gegen den Molenbruch  $\gamma$  des Methanols in diesem System auf, so erkennt man, daß beide Größen mit wachsendem Molenbruch ein Maximum erreichen und dann wieder abfallen, aber wesentlich schwächer als der steile, fast lineare Anstieg bei kleinen Molenbrüchen an Methanol. In diesen Maximas, die bei  $\gamma = 0,70$  für die Lichtabsorption und  $\gamma = 0,375$  für die relative Fluoreszenzquantenausbeute liegen, weisen die Alkohol-Assoziate bestimmte maximale Zähligkeiten auf, bei denen Lichtabsorption und Fluoreszenz besonders begünstigt sind. Untersucht man nun in dem linearen Anstieg der Lichtabsorption und Fluoreszenz deren Temperaturabhängigkeit, so ergibt sich ein vollkommen gleichartiger Verlauf der Geraden, die man erhält, wenn man  $\log \epsilon$  bzw.  $\log \eta$  gegen  $\frac{1}{T}$  aufträgt bis zu Molenbrüchen  $\gamma = 0,05$ . Aus der Neigung der parallelen Geraden berechnet sich eine mittlere Assoziationswärme von 8,1 Kcal/Mol (Farbstoff +  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ). Dieser für die Wasserstoff-Brücke der Farbstoff-Alkohol-Assoziate ermittelte Wert liegt in der Größenordnung von Wasserstoff-Brückenbindungsenergien, ist jedoch größer als der von Mecke mit 4,7 Kcal für die Assoziation der Methanol-Molekeln unter sich in dem System ( $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ ) angegebene Wert.

Die Ermittlung der Assoziationswärme zeigt, daß die Erscheinung der Solvatochromie durch Mischassoziatbildung zwischen dem Farbstoff und dem zur Wasserstoff-Brückenbildung befähigten Lösungsmittel zu deuten ist.

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Synthesen in der Carotinoid-Reihe* (vgl. Liebigs Ann. Chem. 580, 7 [1953]).

H. W. BERSCH, Braunschweig: *Über den Hofmann-Abbau*<sup>8)</sup>.

Die Vorstellung, daß beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumbasen das Hydroxyl-Ion als Protonakzeptor ein Proton abfängt und gleichzeitig unter Lösung einer C-N-Bindung über ein unbeständiges Zwitterion im allgemeinen ein Olefin gebildet wird, erklärt auch die Entstehung von mehrgliedrigen Ringen. Das Auftreten von Ringen wird dann bevorzugt zu erwarten sein, wenn das Fehlen eines  $\beta$ -H-Atoms die Konkurrenzreaktion der Olefinbildung unmöglich macht, wie es etwa bei der Gewinnung von Sauerstoff-haltigen 5- und 7-Ringen sowie eines isocyclischen Achtringes der Fall ist. Mit der Auffindung des Sauerstoff-haltigen Siebenringes entfällt die Beweiskraft, die einer Äther-Bildung bei nacheinander folgendem Emde-Hofmann-Abbau des Chelidonins für die Stellung der Hydroxyl-Gruppe zugemessen wurde. Der isocyclische Achtring dürfte seine Entstehung einem Zwitterion verdanken, das sich entsprechend der geringen Tendenz zur Bildung isocyclischer Vierringe dimerisiert.

H. [VB 461]

<sup>7)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 423 [1952].

<sup>8)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 596 [1952]; 65, 215 [1953].

## Berichtigung

Im Referat des Vortrags von Prof. Dr. K. Freudenberg, diese Zeitschrift 65, 260 [1953], muß es in der linken Spalte, Zeile 16 von oben, statt „Isoserin“ „Isoleucin“ heißen.

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 195 [1953].

<sup>5)</sup> Chem. Ber. 82, 408 [1949].

<sup>6)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 71, 2543 [1949].