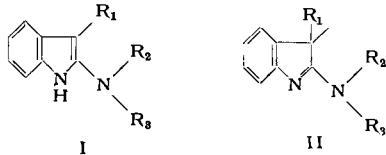


vorliegt. Das  $\alpha$ -Aminoindol (I,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  = H) liegt, wie auch S. Angyal zeigte, fast ausschließlich in der cyclischen Amidin-Form (II) vor. Im Quebrachamin begünstigt wohl die Natur und



Größe von Ring C die Indol-(Vinilen-diamin) gegenüber der Indolenin-(Amidin)-Form II. Diese Tautomerieverhältnisse werden z. Zt. an Derivaten des Tetrahydro- $\alpha$ -carbolins untersucht. Die  $\beta$ -Oxy- und Hydroperoxy-Derivate des Quebrachamins (II,  $R_1$  = OH und OOH) werden, falls diese Vorstellung richtig ist, zweckmäßig als  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -Hydroperoxy-quebramidine bezeichnet. Der Vergleich der UR-Spektren, der UV-Absorption und der durch elektrometrische Titration gewonnenen Basizitätswerte beim  $\alpha$ -Aminoindol, beim Quebrachamin und auch beim C-Norcurarin und den entspr. Salzen zeigt auffällige Übereinstimmung. Die Immonium-Banden bei 5  $\mu$  im Ultrarot-Spektrum<sup>10</sup>), die bei den Salzen von 2-Alkyl- und 2-Aryl-Indoleninen stark hervortreten, fehlen bei den Hydrochloriden von offenen und cyclischen Amiden sowie  $\alpha$ -Amino-heterocyclen wie  $\alpha$ -Aminopyridin, 2-Aminoindolenin,  $\beta$ -Oxyquebramidin und Norcurarin. Im UV zeigen nur die Kationen von 2-Alkyl- und Aryl-Indoleninen einen ausgesprochenen bathochromen Effekt, während offene und cyclische Amide einen hypsochromen Effekt bei der Salzbildung aufweisen. Quebrachamin-hydrochlorid und Norcurarin-hydrochlorid wie auch die entspr. Chlormethylate absorbieren bei kürzeren Wellenlängen als die freien Alkalioide. Zu diesem Verbindungs-typ gehören wahrscheinlich noch weitere Indol-Alkalioide wie Calycanthin, Calycanthidin usw. Ein direkter Beweis, daß im Aspidospermin die Amidin-Gruppierung hydriert (ähnlich wie im Eserin) vorliegt, ist noch nicht gelungen, obwohl die Benzoylierung des Desacetyl-aspidospermins<sup>11</sup>) an die typische Bamberger-Berlé-Spaltung erinnert. Die von J. B. Patrick beobachtete Bildung eines neuen heterocyclischen Rings, vermutlich eines Benzoxazol-Systems, bei der Acetylierung von Aspidosin oder der Verseifung von Diacetyl-aspidosin, darf wohl so gedeutet werden, daß die Methoxyl-Gruppe im Aspidospermin in 7-Stellung (vgl. Vomicin) und nicht in 5-Stellung steht.

Beim Gelsemin, dem einzigen natürlichen Oxindol-Alkaloid, wird gezeigt, wie die Wagner-Meerwein-Umlagerung der Carbinolamine von N-methylierten Oxindolen einen Weg öffnet, um das quartäre  $\beta$ -Kohlenstoffatom zu deblockieren.

In der Reihe der Tetrahydroharman-Alkalioide führen Oxydationen mit molekularem Sauerstoff zu Aromatisierung des Ringes C, also zu Derivaten von Anhydronium-Basen, die dem Serpentin und Alstonin verwandt sind, während Ozonolyse zu labilen 9-gliedrigen Lactamen führt, die spontan intramolekular Wasser unter Bildung linear anellierter Pyrrochinolone abspalten.

W. [VB 493]

## Papier- und Cellulosetechnische Tagung Graz

1. - 3. Juli 1953

Anlaß zu dieser von etwa 300 Teilnehmern, davon ca. 80 Ausländern, besuchten Tagung war die Eröffnung der Laboratorien des Instituts für Papier- und Zellstofftechnik an der Neuen Technischen Hochschule in Graz. Die Institutseröffnung war Abschluß und Höhepunkt der Veranstaltung, die im übrigen in 15 Vorträgen den Bereich der Zellstoff- und Papiererzeugung sowie der Cellulose- und Kohlehydrat-Chemie umriß.

### Zellstoffherzeugung

O. HÄRTEL, Graz: Über biologische Entrindung.

Injektionen von Na-Arsenit unter die Rinde lassen die Bäume in etwa 3 Wochen absterben. Die Rinde kann dann auch noch nach Monaten leicht abgelöst werden. Die Behandlung wird am besten Anfang August vorgenommen. Zu frühe Behandlung erhöht die Borkenkäfergefahr, zu späte Behandlung verliert an Sicherheit wegen des nachlassenden Transportes. Ähnlich wirkt auch 2,4-Dichlor-phenylessigsäure. Chemikalien, die bei der Zellstoffherzeugung benutzt werden oder anfallen, wie Turmsäure oder Bisulfitbrei, bleiben dagegen völlig wirkungslos.

<sup>10</sup>) B. Wittkop, J. B. Patrick u. H. Kissmann, Chem. Ber. 85, 949 [1952].

<sup>11</sup>) E. Schlittter u. M. Rottenberg, Helv. Chim. Acta 31, 446 [1948].

F. M. MULLER, Groningen: Eine neue Abart des Aufschlusses von Stroh und Laubholz mit Monosulfit.

In neuerer Zeit wird in zunehmendem Maß, besonders in Italien, in Frankreich und in den Niederlanden,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als Aufschlußmittel für Stroh (in den USA auch für Laubholz) benutzt. Die normale Aufschlußtemperatur liegt ziemlich hoch (155–170 °C). Niedrige Temperaturen (143–150 °C) und geringere Konzentrationen geben mit 80 % Ausbeute ein Produkt, das für Wellpappe gut geeignet ist. Bei Verwendung von Magnesium als Base lassen sich bei der Verbrennung der Sulfitablauge  $\text{MgO}$  und  $\text{SO}_2$  zurückgewinnen.

R. PETERI, Paris: Die Möglichkeiten zur Herstellung und Verwendung der tropischen Zellstoffe.

Die industrielle Nutzung des riesigen Bestandes an tropischen Hölzern steckt noch in den Anfängen. Abgesehen von den Aufbringungs- und Transportproblemen liegen die Schwierigkeiten vor allem in den starken Schwankungen der Holzqualität begründet. An der Elfenbeinküste werden verschiedene Laubholzarten durch schonende Kochung zu Packpapier verarbeitet, wobei der Sulfataufschluß die besten Ergebnisse liefert. Die Herstellung gebleichter Stoffe ist schwierig, da die tropischen Hölzer zumeist ziemlich dunkel sind. Für die Herstellung von Kunstseidenzellstoff ergeben sich besondere, bisher nicht überwundene Schwierigkeiten aus dem sehr hohen Aschegehalt der meisten tropischen Hölzer. Auch das Problem der Erzeugung von Holzschliff aus dem heterogenen Material konnte bisher nicht gelöst werden.

### Papiererzeugung

F. WULTSCH, Graz: Faktoren, die Glanz und Glätte bei der Satinage von Papieren beeinflussen.

Glanz und Glätte sind Eigenschaften, die vor allem für Schreib-, Druck- und Verpackungspapiere wichtig sind. Sie werden entweder in der Papiermaschine oder in einem nachgeschalteten Arbeitsgang mit oder ohne Anwendung von Chemikalien erzeugt. An mehr als 60 Diagrammen wurde der Einfluß der Faserart, der Stoffvorbereitung, der Feuchtigkeit, der chemischen Behandlung mit Oberflächenstrichen, Füll- und Beschwerungsstoffen und Imprägnierungsmitteln demonstriert.

H. CORTE, Mannheim: Laboratoriumsversuche über die Entwässerung von Zellstoffen durch ruhende Siebe.

Für die Entwässerung von Faserstoffsuspensionen durch Siebe läßt sich eine exakte Gleichung ableiten, die allgemeine Gültigkeit besitzt und für den Abfluß der ersten 65–70 % des Suspensionswassers erfüllt wird. Die hieraus sich ergebenden Abhängigkeiten der Entwässerungsgeschwindigkeit von der Konzentration, der Temperatur und dem Mahlungszustand des suspendierten Gutes wurden experimentell quantitativ bestätigt. Die experimentelle Verfolgung der Entwässerung liefert bei geeigneter Auswertung quantitative Aussagen über die Gleichmäßigkeit der auf dem Sieb abgelagerten Faserschicht.

A. H. NADELMAN, Kalamazoo, Mich. (USA): Beziehungen zwischen Faserlängenverteilung, Faserlängenindex und Festigkeitseigenschaften von Handblättern.

An Papierblättern, die im Laboratorium hergestellt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Festigkeitseigenschaften von Blättern aus Siebfaktionen eines verschieden lange gemahlenen Zellstoffes feste Werte annehmen, während diejenigen des unfraktionierten Stoffes sich im Laufe der Mahlung systematisch ändern. Die Faserlängen von Fraktionen, die mit dem gleichen Sieb aus verschiedenen lange gemahlenem Zellstoff erhalten wurden, erwiesen sich als nahezu gleich.

F. SENGER, Grafkorn (Österr.): Die Teilchengröße bei der Freiharzleimung und ihre Abhängigkeit von der Harzart und den Bildungsbedingungen.

Bei der Leimung von Papier findet keine Verklebung der Papierfasern durch die im Vergleich zu den Kapillarzwischenräumen des Faserfilzes kleinen Harzteilchen statt. Vielmehr ziehen die Harzteilchen unter der Wirkung der bei der Leimung zugesetzten Aluminium-Ionen auf die Fasern auf, wobei eine lockere Bindung an die Faser sowie eine Schließung der Faseroberfläche eintritt. Das Aufziehen ist durch Adsorption allein nicht zu erklären. Eine wichtige Rolle hierbei dürfte der Ionenaustauschcharakter der Cellulosefaser spielen.

W. MÜLLER-RID, Heidenheim/Brenz: Die Anwendbarkeit von Modellversuchen bei der Entwicklung von Stoffverteilerkästen zu Stoffaufläufen von Papier- und Kartonmaschinen.

Bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln können die Vorgänge im Stoffzulauf- und Verteilungssystem einer Papiermaschine am Modell untersucht werden.

- Die Praxis hat gezeigt, daß dabei folgendes zu beachten ist:
- 1.) Geometrische Ähnlichkeit zwischen Modell und Großausführung,
  - 2.) Beobachtung der Strömungsvorgänge an vielen Stellen,
  - 3.) Umrechnung von kleineren Strömungsgeschwindigkeiten des Modells auf größere der technischen Ausführung ist durchweg nicht mit konstanten Faktoren möglich,
  - 4.) längere Erfahrung ist erforderlich, wenn man durch Anwendung von Modellversuchen das finanzielle Risiko bei der Konstruktion technischer Anlagen verringern will.

**WIMMER:** *Die optischen Bleichmittel in der Papierindustrie.*

Seit jeher werden bei weißen Papiere die noch vorhandenen gelben bis gelbbraunen Farbtöne durch Füllstoffe überdeckt oder durch Komplementär-Farbstoffe optisch neutralisiert. Demgegenüber beruht die Wirkung optischer Aufhellungsmittel auf einer Verschiebung des Reflexionsmaximums von ungefiltertem Sonnenlicht ins kurzwellige Gebiet. Der Aufhellungseffekt ist bei UV-armem Kunstlicht geringer als bei natürlichem Licht. Die anzuwendenden Mengen sind z.T. außerordentlich gering. Die Wirkung hängt nicht nur von der Menge, der Löslichkeit, dem Aufziehvermögen usw. des Aufhellungsmittels ab, sondern auch von der Natur des Faserrohstoffes.

**Cellulose- und Kohlehydrat-Chemie**

**G. CENTOLA, Mailand:** *Zur Reaktivität der Cellulose.*

Die Reaktionsfähigkeit der Cellulose ist nicht nur eine Funktion ihres molekularen Ordnungszustandes (Kristallinität), sondern auch ihrer morphologischen Struktur, durch die besonders die Transportvorgänge erheblich beeinflußt werden können. So hat z. B. die Umwandlung von nativer Cellulose in Hydratcellulose auf die Acetylierung gerade entgegengesetzten Einfluß, je nachdem, ob die Reaktion an einem Material mit erhaltener oder nicht erhaltener Faserstruktur ausgeführt wird. Für die technisch wichtige Löslichkeit von Cellulose-Derivaten ist die gleichmäßige Verteilung der substituierenden Gruppen von Bedeutung. Sie ist eine Funktion der Regelmäßigkeit der molekularen Struktur und der Vernetzung der Cellulose.

Chromatographische Analysen von Zuckerlösungen aus der Totalhydrolyse verschiedener Fraktionen von technischen Zellstoffen zeigten, daß in den niedrig-molekularen Lösungen stets kleine Mengen von Fremdzuckern anwesend sind (Xylose bei Cellulose aus Laubholz und Stroh, Mannose bei Cellulose aus Na-

delholz), daß also die Struktur technischer Zellstoffe vom Idealmodell erheblich abweicht.

**E. TREIBER, Graz:** *Optische Untersuchungen an Hemicellulose.*

Die röntgenographische und elektronenoptische Untersuchung von Holzpolyosen zeigt, daß die sog.  $\beta$ -Cellulose (entspr. der technisch üblichen Einteilung) mechanisch degradierte normale ( $\alpha$ )-Cellulose darstellt, während in der  $\gamma$ -Cellulose ein strukturell verschiedenartiges (vorwiegend strukturloses) Produkt vorliegt. Die Konstitution der in allen technischen Zellstoffen enthaltenen Hemicellulosen ist wegen des durch die Anwesenheit von Fremdgruppen beeinflußten Absorptionsverhaltens interessant.

**W. KARSCH, Tornesch:** *Über die in Tornesch entwickelten Gärverfahren, besonders über das Butanol-Aceton-Verfahren.*

Holzzuckerlösungen enthalten neben Glucose verschiedene Hydrolyseprodukte des Holzes und Abbauprodukte der Zucker. Aus der Anhäufung gärungshemmender Stoffe ergaben sich schon bei der Vergärung zu Alkohol Schwierigkeiten, die durch Ausbildung eines besonderen Hefekreislaufverfahrens überwunden werden konnten. Ähnlich traten auch bei der Verhefung der Holzzuckerwürzen Schwierigkeiten auf, die sich beseitigen ließen, nachdem festgestellt wurde, daß auch die Pentosen der Holzhydrolyse von bestimmten Wuchshefzen assimiliert werden.

Nach Auswahl der am besten geeigneten Hefestämme gelang die Vergärung von Holzzuckerlösungen und Sulfitablauen zu Butanol und Aceton mit Ausbeuten, die über den in der amerikanischen Literatur genannten liegen. Die Versuchsergebnisse wurden in einer halbtechnischen Anlage bestätigt.

**K. SCHOENEMANN, Darmstadt:** *Neue Fortschritte des Rheinauer Holzverzuckerungsverfahrens.*

Unter Beibehaltung des Rheinauer Holzverzuckerungsverfahrens, das mit höchstkonzentrierter Salzsäure bei niedriger Temperatur arbeitet, wurde in den letzten 4 Jahren das Schweregewicht der Forschung auf die Gewinnung kristallisierte Glucose gelegt. Durch selektive Vorhydrolyse ließen sich kristallisationsverhindernde Nichtglucosestoffe konsequent entfernen, so daß die Ausbeute von 9 % auf 31 % Kristallglucose, bezogen auf Holztrockensubstanz, gesteigert werden konnte. Die Rückführung der vom Zucker abdestillierten Salzsäure, früher das schwierigste Problem, wurde rationell gelöst. Die Herstellungskosten der kristallisierten Glucose betragen zur Zeit DM 52.50 pro 100 kg Glucosehydrat.

C. [VB 494]

## Rundschau

**Ein neues Uranmineral, Umohoit, fanden P. F. Kerr und G. P. Brophy** in geringer Menge bei der röntgenographischen Untersuchung von Erzproben eines Uranbergwerks in Marysville, Utah. Die Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel  $UO_2 \cdot MoO_4 \cdot 4H_2O$ . Der Name wurde aus den Symbolen der Elemente gebildet. Die Isolierung reiner Proben des Minerals gelang unter dem Mikroskop, wo es in unregelmäßigen, flachen Plättchen erscheint. Umohoit kommt vergesellschaftet mit Pechblende vor. Es stammt aus dem Tertiär. (Chem. a. Ind. 31, 1880 [1953]). —Ma. (1000)

**Die Rückgewinnung von Kupfer, Zink und Chrom aus Abwässern** der Messingfabrikation mit Ionenaustauschern stieß bisher auf Schwierigkeiten, da bei der üblichen Regeneration der Austauscher durch Säure ein großer Säureüberschuß erforderlich wäre. P. F. Hagerty II und H. Bliss zeigten, daß die Regeneration vorteilhaft mit  $CaCl_2$ -Lösung möglich ist.  $CaCl_2$  ist wirksamer und kann überdies dem Betrieb wieder zugeführt werden, nachdem im Ablauf  $Cu$  durch  $Fe$ , und  $Fe$ ,  $Zn$  und  $Cr$  durch Kalk ausgefällt sind. (Ind. Engng. Chem. 45, 1253 [1953]). (U.S.-Pat. 2628165, 1953). —He. (1030)

**Lösungen von  $^{32}P$ , die als Radioaktivitäts-Standards dienen,** können durch Phosphat-assimilierende Pilze in ihrer spezifischen Aktivität vermindert werden. Die Verluste können bis zu 50 % in einer Woche betragen. Um das Wachstum solchen Mikroorganismen zu verhindern, wird den Lösungen 1 % Formaldehyd zugesetzt. (Nature [London] 171, 1141 [1953]). —J. (1035)

**Schweres Wasser,  $D_2O$ , als Lösungsmittel für die Ultrarotspektroskopie** verwendet V. B. Eustigneo.  $D_2O$  läßt gegenüber  $H_2O$  zwischen 1,1 und 2  $\mu$  recht viel UR durch und kann daher für Absorptionsmessungen gut verwendet werden. Es wurden Ab-

sorptionskurven von  $H_2O$ , Mannit, Saccharose, Harnstoff, Cyanin, Glutamin,  $NH_4Cl$ , Hydroxylamin, Anilin und  $KCl$  in  $D_2O$  aufgenommen. (Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 89, 105 [1953]). —Bo. (1033)

**Die Darstellung von Samarium-Metall hohen Reinheitsgrades** teilen A. H. Daane, D. H. Dennison und F. H. Spedding mit. In einem Tantal-Tiegel wurde eine Mischung von Samariumoxyd und Lanthan-Metall in einem Vakuum von  $< 1 \mu$  30 min auf 1450 °C erhitzt. Das Metall wurde in Form silberglänzender Kristalle an den aus dem Ofen ragenden Teilen der Apparatur in 80 proz. Ausbeute, bezogen auf Oxyd, erhalten. Der Reinheitsgrad betrug 98 %. Fp und Dichte des geschmolzenen Metalls wurden bestimmt. Ytterbium konnte nach der gleichen Methode erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 75, 2272 [1953]); Chem. Engng. News 31, 2090 [1953]). —Ma. (999)

**Uran(IV)-borhydrid,  $U(BH_4)_4$** , erhielten H. J. Schlesinger und H. C. Brown nach  $UF_4 + 2 Al(BH_4)_3 \rightarrow U(BH_4)_4 + 2 AlF_3(BH_4)$ , in Form grüner, bei Raumtemperatur flüchtiger Kristalle. Die Substanz reagiert mit  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  und  $HCl$ . In zugeschmolzenen evakuierten Ampullen kann sie ohne wesentliche Zersetzung aufbewahrt werden. Bei 100 °C tritt Zersetzung zu  $U(BH_4)_3$ , einer rotbraunen Substanz,  $\frac{1}{2} H_2$  und  $\frac{1}{2} B_2H_4$  ein. Zwischen 150 °C und 200 °C entsteht ein metallischer Spiegel:  $U(BH_4)_4 \rightarrow UB_4$  (oder  $U + 4B$ ) +  $8H_2$ .  $U(BH_4)_3$  ist pyrophor, während  $U(BH_4)_4$  in trockener Luft relativ stabil ist. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 219 [1953]). —Bo. (1016)

**Ein neues Reagenz zur Bestimmung von Wasser in inerten organischen Lösungsmitteln** geben R. Belcher und T. S. West an. Es besteht aus einer Lösung von  $SO_2$  und Brom in Chloroform und wird ähnlich wie das Reagenz nach K. Fischer verwendet. Dioxan,