

Zweite Auswärtige Vortragstagung der GDCh

Berlin 17./18. Juli 1953

Der zweiten Auswärtigen Vortragstagung der GDCh am 18. Juli ging eine Sitzung des GDCh-Ortsverbandes Berlin am 17. 7. voraus. Der Inhalt der dort gehaltenen Vorträge ist im Anschluß an diesen Bericht wiedergegeben.

Auf der Vortragstagung am 18. 7. 1953 wurden Prof. Adams, Urbana, sowie Prof. Segré, Berkeley, die A.-W.-von-Hofmann-Denkstätte der GDCh verliehen¹⁾.

Vorträge am 18. Juli 1953

E. SEGRÉ, Berkeley: Zur Geschichte der künstlich hergestellten Elemente.

Der Vortrag wurde von Prof. B. Reuter, Berlin, verlesen. Er schilderte die Beiträge Prof. Segrés zur Entdeckung des Technetiums, Prometiums und der Transurane, soweit Prof. Segré an diesen Arbeiten selbst beteiligt war (erscheint auszugsweise in den „Nachrichten aus Chemie und Technik“).

R. ADAMS, Urbana (Ill.): Die Chemie der Senecio- und verwandter Alkaloide²⁾.

Vorträge am 17. Juli 1953

J. SCHORMÜLLER, Berlin: Das Verhalten von Serin und Threonin beim Erhitzen eiweißkohlehydrat-haltiger Lebensmittel.

Es wurde der Einfluß einer Hitzebehandlung unter verschiedenen Bedingungen auf den Serin-, Threonin- und Stickstoff-Gehalt von Caseinproben mit und ohne Glucose-Zusatz untersucht. Reines Casein zeigt hierbei relativ große Beständigkeit bis zu etwa 160 °C. Oberhalb 170 °C jedoch wird die Schädigung beider Aminosäuren erheblich. In Gegenwart von Glucose tritt die Aminosäure-Zerstörung schon bei wesentlich niedriger Temperatur auf, geht jedoch bis zu 200 °C kaum über die Verluste für reines Casein hinaus. Erhitzen in Stickstoff-Atmosphäre mindert in allen Fällen die Verluste, Erhitzen bei Gegenwart von Olivenöl steigert den Aminosäure-Abbau. Kochen mit wässriger Glucose-Lösung ist, im Gegensatz zum Verhalten anderer Aminosäuren, ohne Einfluß. Auch Lagerung über einen Zeitraum bis zu 2 Monaten schädigt Threonin und Serin nicht. Die Ultraviolett-spektren der Umsetzungsprodukte können nach Lage und Form der Kurve als Maß der Aminosäure-Schädigung angesehen werden.

G. BRATFISCH, Berlin: Chemie und Physiologie der Kohlensäureanhydratase.

Kohlensäureanhydratase ist ein Zn enthaltendes Ferment, das in hoher Konzentration vor allem in den roten Blutkörperchen, in den Magenwandzellen und im Pankreas vorkommt. In den Blättern vieler Pflanzen wurde ein ähnliches Ferment nachgewiesen.

Die Kohlensäureanhydratase katalysiert die Hydratation von CO₂ und die Dehydratation von H₂CO₃. Unbeeinflusst hierbei bleibt die folgende Dissoziation:



Bei pH 7,4 ist ein möglicher Einfluß durch OH-Ionen zu vernachlässigen. Abgesehen hiervon katalysieren Anionen wie HPO₄²⁻, H₂BO₃⁻, AsO₃³⁻, OCl⁻ und cyclische Stickstoff-Basen die Hydratation von CO₂. Kohlensäureanhydratase übersteigt in ihrer Wirkung die der vorgenannten Verbindungen auf gleiches Gewicht berechnet um mehr als das 1000-fache.

Die Geschwindigkeit der Hydratation von CO₂ bzw. Dehydratation von H₂CO₃ ist bei vielen physiologischen Vorgängen von großer Wichtigkeit. So hat die Kohlensäureanhydratase im Prinzip zwei Aufgaben:

1.) Ermöglichung des Transportes von CO₂ durch das Blut von den Körperzellen zum Ausscheidungsorgan der äußeren Atmung. (Der Hauptanteil des CO₂ kann in molekularer Form nicht transportiert werden).

2.) Durch die Wirkung des Fermentes kann CO₂ an gewissen Stellen für physiologische Zwecke als H⁺- und Carbonationen-Bildner fungieren: zur Regulierung von pH und Ionenzusammensetzung zur Aufrechterhaltung des Säure-Basengleichgewichtes.

F. NERDEL, Berlin: Über o-substituierte Phenyl Diazoketone.

Im Rahmen einer Arbeit über substituierte Hydratropasäuren wurde o-Nitrophenyl-α-diazoäthylketon der Arndt-Eistertischen Reaktion unterworfen. Bei der üblichen Behandlung mit Eis-

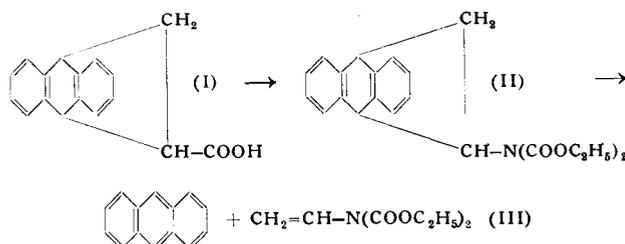
essig/Ameisensäure ergab dieses Diazoketon tiefrote, uneinheitliche Zersetzungsprodukte, die die Vermutung nahelegten, daß analog anderen bekannten Beispielen ein Ringschluß eingetreten war³⁾. Das Reaktionsprodukt, das daraufhin durch Verwendung von Eisessig ohne HCOOH-Zusatz umgelagert worden war, ließ sich in saure und neutrale Bestandteile trennen. Die chromatographische Trennung der sauren Anteile ergab drei verschiedene Substanzen, deren Untersuchung noch in Arbeit ist; die Chromatographie der Neutralstoffe an Aluminiumoxyd erlaubte unter anderem die Isolierung eines Stoffes C₉H₇O₃N. Diese Substanz hatte also dem Ausgangsstoff gegenüber nur einen Mindergehalt von 2 Stickstoff-Atomen. Die Konstitution der Verbindung wurde schließlich durch Vergleich mit einer authentischen Probe aufgeklärt. Sie erwies sich als reines N-Acetyl-benzisoxazolone. Ihre Reduktion ergibt, genau wie das nach Bamberger dargestellte Produkt, N-Acetyl-anthranylensäure. — Es ergab sich die Frage: Wird der N-Acetyl-Rest vom Eisessig geliefert oder liegt, was formal durchaus möglich ist, eine zwar komplizierte, doch rein innermolekulare Umlagerung vor? — Die Wiederholung der Umsetzung des Diazoketones in wasserfreier Buttersäure oder Propionsäure führte zu einem anderen Produkt C₁₈H₁₄O₆N₂, dessen Konstitutionsaufklärung noch aussteht. Wird die Umlagerung jedoch in 85proz. HCOOH vorgenommen, so erhält man das N-Formyl-Derivat des Benzisoxazolons. Somit ist anzunehmen, daß die Umlagerung des Diazoäthylketons — im Gegensatz zu dem Methyl-Homologen und allen anderen bisher untersuchten o-substituierten Diazomethylketonen — unter Abspaltung des gesamten Diazoäthyl-Restes verläuft und etwa 50% der gebildeten Verbindungen aus dem als Zwischenprodukt entstehenden Benzisoxazolone hervorgehen. Die tiefgefärbten sauren Bestandteile stellen demnach Zersetzungsprodukte der empfindlichen Base (o,o'-Azodibenzoesäure u. a.) dar.

H. SCHEIBLER, Berlin: Über die Synthese von Polyvinylamin⁴⁾.

Bisher sind alle Versuche Polyvinylamin darzustellen erfolglos geblieben. Dies hat u. a. seinen Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des monomeren Vinylamins. Dagegen sind N,N-dialkylsubstituierte Vinylamine beständig.

Zur Synthese des unsubstituierten Polyvinylamins wurde ein Diacyl-Derivat des Vinylamins dargestellt, welches nach Polymerisation durch Verseifung in Polyvinylamin übergeführt wurde. Versuche, Vinylamin-dicarbonsäureester über in 2-Stellung durch X substituierte N-Äthyl-carbaminsäureester darzustellen (X = Cl, OH, OAc usw.) scheiterten, da sich unter den für eine HX-Abspaltung üblichen Bedingungen ein Oxazolin-Derivat bildete.

Durch Anlagerung von Acrylsäure als dienophiler Komponente an Anthracen, das als Dien fungiert, wurde Dibenzo-bicyclo-(2,2,2)-octancarbonsäure (I) dargestellt, die mittels des Curtius-schen Abbaues in das entspr. Urethan übergeführt wurde. Durch Umsatz der Kalium-Verbindung mit Chlorameisensäureester wurde Dibenzo-bicyclo(2,2,2)-octylamin-dicarbonsäureester (II) gewonnen, der thermisch in seine Komponenten: Anthracen und Vinylamin-dicarbonsäureester (III) gespalten wurde.



Nach der Polymerisation dieses beständigen Vinylamin-Derivats mit Benzoylperoxyd wurde durch Verseifung Polyvinylamin gewonnen. Es ist eine harte Masse, die in Säuren und in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Kohlenwasserstoffen und Äthern löslich ist, quillt in heißem Wasser auf und wird plastisch. Die freien primären Amino-Gruppen wurden durch Stickstoff-Entwicklung mit salpetriger Säure nachgewiesen.

¹⁾ Vgl. „Nachr. Chem. u. Technik“ 1, 74 [1953]; 1, 119 [1953].

²⁾ Vgl. den Aufsatz in diesem Heft, S. 433.

³⁾ Chem. Ber. 85, 158 [1952].

⁴⁾ Dissertat. U. Scheibler, Berlin 1953.

W. LAUTSCH, Berlin: *Fermentmodelle und ihre Beziehungen zu den Einschlußverbindungen*⁵⁾.

G. JANDER, Berlin: *Über die Rolle des Wassers in der Chemie der Essigsäure*.

Die wasserfreie Essigsäure als wasserähnliches Lösungsmittel zu betrachten, ergibt sich aus folgenden Merkmalen:

1.) Gutes Auflösungsvermögen für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen.

2.) Geringes elektrisches Leitvermögen; schwache Dissoziation:
 $2 \text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{H})^+ + (\text{CH}_3\text{COO})^-$

3.) Relativ gutes Leitvermögen von Auflösungen zahlreicher Substanzen in Eisessig, die demnach dissoziiert vorliegen müssen.

4.) Tendenz mit abgesättigten Verbindungen oder Ionen Solvate zu bilden.

5.) Das Vorhandensein von „Säureanalogen“ und „Basenanalogen“.

6.) Die Existenz potentieller Elektrolyte basischer Natur, d. h. Verbindungen wie zahlreiche organische Stickstoff-haltige Substanzen, die beim Auflösen ein Lösungsmittelmolekel anlagern und dann das Acetat-Ion abdissoziieren.

7.) Typ der neutralisations-analogen Reaktion.

Die Stärke der Säureanalogie nimmt in der Reihe HClO_4 , HBr , $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HNO_3 , CCl_3COOH ab. Sie bilden in Essigsäure solvatisierte H-Ionen, also Acetacidium-Ionen. HClO_4 - und H_2SO_4 -Lösungen haben keinen hyperaciden Charakter. Aus Molekulargewichtsbestimmungen folgt, daß die Säureanalogie bei höheren Konzentrationen auch assoziiert vorliegen. An konduktometrischen und potentiometrischen Meßkurven wurde die gute Verfolgbarkeit der neutralisationsanalogen Reaktionen demonstriert.

Hinsichtlich der Bedeutung des Wassers in Eisessig-Lösungen ist anzunehmen, daß sein Charakter basenanalog ist, da Essigsäure im Vergleich zu Wasser ein saureres Lösungsmittel ist. An konduktometrischen und potentiometrischen Titrationskurven wurde gezeigt, daß diese Annahme zutrifft. Wasser ist in essigsaurer Lösung mit Perchlorsäure makroanalytisch zu bestimmen, allerdings nur von 1–2 n aufwärts. In Konzentrationen von n/10 oder n/100 und geringer ist weder ein Potentialsprung noch ein Knick in der konduktometrischen Titrationskurve feststellbar, so daß also geringe Spuren Wasser bei Titrations in absoluter Essigsäure vernachlässigt werden können.

Dieser Sachverhalt wurde belegt durch:

1.) Direkte potentiometrische Titration von 2 n HClO_4 mit 2 n H_2O -Lösung in Essigsäure.

2.) Potentiometrische Verdrängungstitration, vorgelegt 1 n H_2O mit Überschuß 1 n HClO_4 in Essigsäure, titriert mit 2 n Diäthyl-aniliniumacetat-Lösung in Essigsäure.

3.) Konduktometrische Verdrängungstitration wie 2.

Zum Vergleich wurde die konduktometrische und die potentiometrische Meßkurve der Verdrängung der schwächeren Base Li- (CH_3COO) aus perchlorsaurer Lösung mit Diäthyl-aniliniumacetat in Essigsäure gezeigt.

K. PLIETH, Berlin: *Über die Arsentrioxyde*.

Durch Stranski und seine Mitarbeiter sind die Modifikationen des Arsentrioxyds eingehend untersucht worden. Als wesentliches Ergebnis erkennt man eine Revidierung und Erweiterung der bisher geläufigen Vorstellung über den Sublimationsvorgang⁶⁾. Zu der bekannten Struktur des kubischen Arsenoliths wird die Struktur des monoklinen Claudetit I und die bei den Züchtungsversuchen der Kristalle aus der Dampfphase erhaltene neue Modifikation Claudetit II bestimmt. Im Gegensatz zum Arsenolith, der ein Molekelgitter mit As_2O_3 -Bausteinen bildet, liegen im Claudetit I und II Hauptvalenzgitter vor, die aus 2-fach unendlichen S-förmigen Schichtpaketen aufgebaut sind. Aus den Fourier-Synthesen erkennt man, daß die Dicke des Schichtpaketes beim Claudetit I 4 Å und beim Claudetit II nur 2,3 Å beträgt. Die zweite monokline Modifikation ist im ganzen lockerer gebaut, was man auch aus der geringeren Dichte von 4,01 gegenüber 4,21 g/cm³ ersieht. Die Arsenikglas-Struktur erscheint in der Nahordnung dem Claudetit ähnlicher. Diese Strukturunterschiede, einmal ein Molekelgitter mit Bausteinen, die den Dampfmolekeln entsprechen und die anderen Male Hauptvalenzgitter, bedingen nun, daß der Arsenolith eine viel größere Sublimationsgeschwindigkeit besitzt als die Claudetite und daß die Umwandlungen ineinander nur über den völligen Abbau der Ausgangsstrukturen möglich sind. Die Lösungsgeschwindigkeiten dagegen zeigen eine Überlegenheit der Claudetite gegenüber dem Arsenolith. Offenbar sind die in den Arsenik-Lösungen enthaltenen Teilchen als Bruchstücke der Strukturen aus dem Claudetit leichter als aus dem Arsenolith zu erhalten.

⁵⁾ Vorgesehen zum ausführlichen Abdruck in dieser Ztschr.

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243, 521 [1951].

IRMENGARD SCHÖNEWALD, Berlin: *Über Tribolumineszenz*⁷⁾.

Tribolumineszenz tritt fast ausschließlich an kristallinem Material auf. Es konnte durch Untersuchungen an etwa 2000 Substanzen, von denen 24 % tribolumineszierend, ein Zusammenhang zwischen Tribolumineszenzfähigkeit und Kristall- und Molekülstruktur nachgewiesen werden. Tribolumineszenz tritt vorwiegend bei Substanzen auf, die piezo- oder pyroelektrisch erregbar sind. Aber auch bei anderen Kristallstrukturen wird sie angetroffen, und zwar bei solchen, bei denen entgegengesetzt geladene Bruchflächen auftreten können. Dies setzt fixierte elektrische Ladungsträger und die Abwesenheit von elektrischer Leitfähigkeit voraus. Dieser Zusammenhang läßt einen elektrischen Charakter der Tribolumineszenz vermuten, der auch durch andere Versuche wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Die durch die Struktur bedingte Tribolumineszenz ist permanent, es gibt jedoch auch Substanzen, bei denen die Fähigkeit zu tribolumineszieren mit der Zeit abnimmt. Diese temporäre Tribolumineszenz dürfte im allgemeinen auf Gitterstörungen beruhen. Die temporäre Tribolumineszenz wurde im speziellen am Arsenolith, der regulären Modifikation des Arsens, untersucht. Bei dieser Substanz konnte das Vorliegen von für die Tribolumineszenz verantwortlichen Gitterstörungen nachgewiesen werden. Außerdem konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß sich dem elektrischen Vorgang noch ein zweiter überlagert, der auf eine sekundär erregte Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zurückzuführen ist, oder ein Rekombinationsleuchten von Gitterbausteinen darstellt.

Die Untersuchungen wurden auf Anregung von I. N. Stranski und unter Mitarbeit von G. Wolff ausgeführt.

J. D'ANS, Berlin: *Über Derivate des Wasserstoffperoxydes und Katalysen*.

Vortr. berichtet über eine größere Anzahl von eigenen Arbeiten⁸⁾.

Zur weiteren Erforschung der Autoxydation des Acetaldehydes wurden von Dipl.-Ing. Dossow hergestellt: ein Addukt der Acetpersäure mit Acetaldehyd, von dem auch ein wohlkristallisierendes Ätherat erhalten wurde; das aus Aldehyd mit H_2O_2 gewonnene Oxyäthylhydroperoxyd wurde mit Keten behandelt und ein α -Acetoxyäthyl- α -acetylperoxyd erhalten, während die Acetylierung des erwähnten Adduktes zu einer Spaltung führt. Endlich wurde durch Einleiten von Sauerstoff in Acetaldehyd bei -20°C und Verdampfen im Vakuum ein wohlkristallisierender geruchloser Stoff erhalten, der bei $+22$ – 23°C schmilzt, bei der Zersetzung Acetpersäure und Aldehyd und dann Essigsäure liefert. Seine Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{H})_2\cdot\text{O}_2$ wurde durch Analyse und durch Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. [VB 491]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 24. Juni 1953

R. N. HASZELDINE, Cambridge: *Moderne Fluorchemie*.

Es ist jetzt wahrscheinlich, daß eine vollständige synthetische Chemie der organischen Fluor-Verbindungen entwickelt werden kann, die sich auf den perfluorierten Kohlenwasserstoffen als den Muttersubstanzen aufbaut. Schlüsselverbindungen für diese synthetische Chemie sind die Perfluoralkyljodide, und die Herstellungsbedingungen für solche Verbindungen wurden besprochen. Die Kohlenstoff-Jod-Bindung in den Fluorjodiden spaltet sehr leicht auf, wobei ein freies Fluorkohlenstoff-Radikal und ein Jodatome entstehen. Das freie Radikal kann daran anschließend mit Äthylen, Acetylen, Tetrafluoräthylen, usw. reagieren. Verbindungen vom Typus $\text{RCH}\cdot\text{CH}_2$, $\text{RCH}\cdot\text{CHCH}\cdot\text{CH}_2$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$, $\text{R}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_n\cdot\text{J}$, $\text{R}\cdot(\text{CF}_2\cdot\text{CF}_2)_n\cdot\text{J}$, $\text{R}\cdot\text{COOH}$, RNO , RNO_2 , RCHN_2 , RNCO , RCH_2OH , $\text{RCF}\cdot\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\cdot\text{CFCF}\cdot\text{CF}_2$ usw. wurden synthetisiert. R kann hierbei CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , cyclo- C_6F_{11} usw. sein. Die Eigenschaften einiger dieser Verbindungen wurden besprochen, besonders der bemerkenswerte Wechsel des chemischen Verhaltens einer normalen funktionellen Gruppe, wenn sie mit der elektronegativen Perfluoralkyl-Gruppe verbunden ist. Die Faktoren, welche die Richtung der Addition eines freien Radikals oder Atoms an eine Serie von Olefinen beeinflussen, wurden besprochen, und eine hiermit in Einklang stehende Theorie wurde entwickelt. Perfluoralkyl-Radikale verbinden sich leicht mit Phosphor oder Schwefel, und die Chemie der so erhaltenen metalloiden organischen Verbindungen wurde erläutert. Eine Serie von Reaktionen der Perfluoralkyl-Grignard-Verbindungen sowie Wege zu den Perfluoralkyl-Silikonverbindungen wurden beschrieben. Der deutliche Unterschied in der Wasserstoffbrückenbindung bei Fluor-Alkoholen wie $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CHOH}$ und $(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{COH}$ wird durch ultrarotspektroskopische Studien gezeigt. H. [VB 486]

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 279 [1952].

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 368, 486 [1951]; 64, 448 [1952]; 65, 368 [1953].