

Ein strenger Vergleich der von G. Porter und Mitarbeitern durch die Blitzlichtspektroskopie nachgewiesenen Molekeln in einem langlebigen photochemischen Anregungszustand mit den chemisch und kinetisch nachgewiesenen phototrop-isomeren Diradikalen ist erst möglich, wenn, wie beabsichtigt, gleiche Objekte unter übereinstimmenden Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur usw.) mit den im übrigen völlig verschiedenen Methoden in Cambridge und in Göttingen untersucht sind. Die blitzspektroskopisch untersuchten Anregungsprodukte des Anthracens und der Chlorophylle und die phototrop-isomeren Diradikale dieser Verbindungen zeigen gemeinsam die charakteristische  $O_2$ -Affinität und müssen jeweils identisch sein, da gleichen Molekeln bei gleicher wirksamer Absorption der gleiche photochemische Primärakt zukommt.

—K. [VB 600]

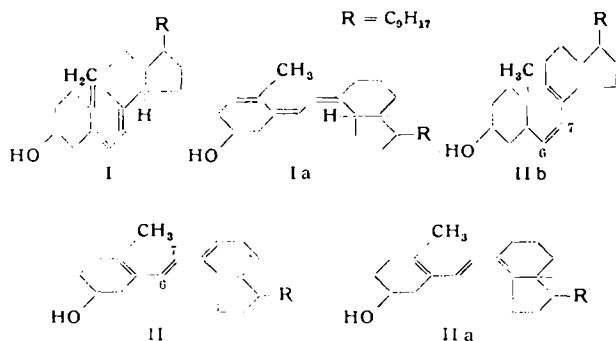
## GDCh-Ortsverband Göttingen

am 9. Juli 1954

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Partialsynthesen und Umlagerungen in der Vitamin-D-Reihe; zugleich ein Beitrag zur Konstitution der ringoffenen Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.*

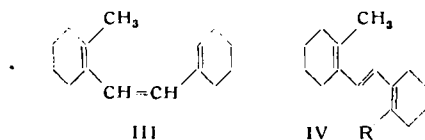
Bei partialsynthetischen Versuchen in der Vitamin-D-Reihe bereitet die richtige Lage des Triensystems Schwierigkeiten. Solche Schwierigkeiten waren für das Vitamin D mit seiner semicyclischen Doppelbindung eher zu erwarten als für das Tachysterin. Eine Synthese des Tachysterins würde aber schließlich entweder durch Einwirkung des UV-Lichtes (Windaus) zum Vitamin D führen, oder auch durch eine, der thermischen Bildung der Pyrovitamine aus Vitamin D analoge, vielleicht chemische Ringschlußreaktion in die Sterinreihe führen.

Bei den beiden bisher ausgeführten Partialsynthesen entstehen jedoch weder Vitamin D (I) noch Tachysterin (II), sondern iso-Vitamin D (Ia) und iso-Tachysterin (IIa). Die Konfiguration von Ia und IIa scheint so stark begünstigt zu sein, daß die Aussicht auf einen Übergang in I oder II mit den bisher bekannten Methoden kaum besteht.



Auch die oben erwähnte Ringschlußreaktion zu einem Sterin ließ sich bisher weder mit Ia noch mit IIa verwirklichen. Es ergab sich, daß Tachysterin zwischen  $C_6$  und  $C_7$  nicht, wie bisher angenommen, cis-(IIb) sondern trans-Konfiguration (II) besitzt. Die Konfiguration der cis-Verbindung IIb wird dem Windauschen Protachysterin zuerteilt; sie bildet ein weiteres, bisher nicht genauer bekanntes Zwischenglied in der Reihe der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.

Als Tachysterin-Modell wurden die cis-trans-Isomeren III und IV aufgebaut, die bei 250 (cis) bzw. 278  $m\mu$  (trans) absorbieren ( $R = H$ ). Das Methyl-Derivat von IV, ( $R = CH_3$ ), absorbiert bei 284  $m\mu$ , also 6  $m\mu$  kurzwelliger als das „homologe“ iso-Tachysterin (IIa, 290  $m\mu$ ). Hieraus und an Hand weiterer Vergleichspaare errechnet sich der bathochrome Einfluß der Substitution



durch den Fünfring zu 6  $m\mu$ . Werden diese 6  $m\mu$  den Absorptionswerten von III und IV ( $R = H$ ) hinzugerechnet, so kommt man rein rechnerisch für ein cis-Tachysterin (IIb) zu einer Absorption bei 256  $m\mu$  und für ein trans-Tachysterin bei 284  $m\mu$ . Der für Tachysterin gemessene Wert von 281  $m\mu$  stimmt gut mit dem für die trans-Verbindung (II) errechneten überein.

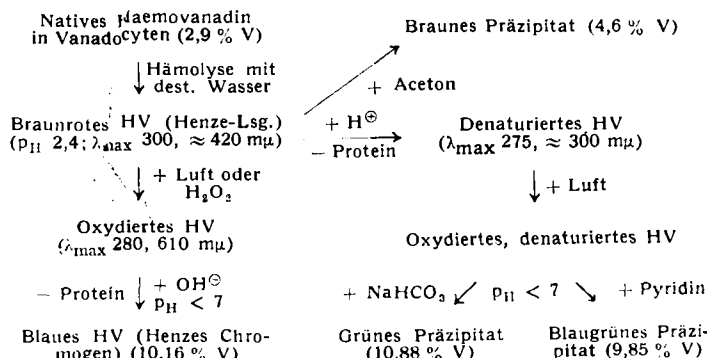
—K. [VB 590]

## GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 24. Juni 1954

H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg/Br.: *Über einen Vanadin enthaltenden Blutfarbstoff<sup>1)</sup>.*

Haemovanadin (HV), der in der Seescheide *Phallusia mammillata* Cuvier vorkommende, Vanadin enthaltende Blutfarbstoff läßt sich in folgenden Formen erhalten<sup>2)</sup>:



In den Vanadocyten und in der Henzelösung ist das Vanadium nach Bestimmung des aus Triphenyl-tetrazoliumchlorid bei  $p_H$  8,5 gebildeten Formazans 3wertig, im blaugrünen Präzipitat 4wertig<sup>3)</sup>. Magnetische Messungen am braunen Präzipitat<sup>3)</sup> ergaben 2,52 Bohr'sche Magnetonen (VIII ber. 2,83 BM), am grünen Präzipitat<sup>2)</sup> 1,68 Bohr'sche Magnetonen (VIV ber. 1,73 BM).

Entsprechend dem aus Salicylaldehyd-äthylendiimin und Sulfatovanadin(III)-säure erhaltenen Modellkomplex Disulfato-salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadin(III)-säure<sup>4)</sup> kommen im natürlichen Haemovanadin ebenfalls 2 komplex gebundene Sulfatogruppen auf 1 Atom 3wertiges Vanadium. Der dissoziierbare Wasserstoff ist wahrscheinlich ganz oder teilweise salzartig durch  $R-NH_3^+$ -Gruppen ersetzt, die von Protein herrühren. Das in den Hämolytaten enthaltene braunrote Haemovanadin ist ein Chromoprotein, dessen Molegewicht nach anaeroben Diffusionsmessungen  $24400 \pm 1900$  beträgt, und das je Molekül etwa 24 Atome Vanadium aufweist<sup>5)</sup>. Die Dissoziation des braunen Komplexes unter Freilegung von  $SO_4$ -Ionen spricht für einen Normalkomplex. Die Proteinbindung wird durch Säuren und Alkalien gelöst. Die mit gesättigter, wäßriger Trichloressigsäure gefällte, Vanadin-freie Proteinkomponente enthält (Papierelktrophorese, Papierchromatographie) etwa 3 Teile neutrale Aminosäuren (Glycin, Alanin, Valin, Leucin oder Isoleucin, Serin, Threonin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin und Oxyprolin), 1 Teil basische Aminosäuren (Arginin, Histidin, Lysin) und 1 Teil saure Aminosäuren (Glutaminsäure, Asparaginsäure)<sup>2)</sup>. Ferner wurden 4,7% Tryptophan gefunden<sup>6)</sup>. Durch Säuren ( $p_H < 2$ ) wird die komplexe Bindung des Vanadiums gelöst und dieses dialysabel.

Bei der aeroben Neutralisation von so denaturiertem Haemovanadin tritt erneute Komplexbildung unter Fällung des grünen bzw. blaugrünen Präzipitates ein. Das grüne Präzipitat hat nahezu dieselbe elementare Zusammensetzung wie blaues Haemovanadin. Das blaugrüne Präzipitat weist zusätzlich eine Molekül Pyridin je 2 Atome Vanadium koordinativ gebunden auf. Beide Präzipitate sind Schwefel-frei. Im grünen VIV-Komplex kommen auf 1 Atom V 2 Atome N und 11 Atome O, von denen 1 Sauerstoffatom nach UR-spektroskopischen Befunden in der Vanadyl-Gruppierung vorliegt ( $\nu = O$ -Bande bei  $10,5 \mu$ )<sup>7)</sup>, wie sie auch im grünen Oxo-salicylaldehyd-äthylendiimin (IV) gefunden wird.

Mit 8-Oxychinolin in methanolischer Lösung läßt sich das 3wertige Vanadium aus dem braunen Präzipitat in das äußerst stabile Tri-(8-oxychinolino)-vanadin (III)<sup>2)</sup> überführen<sup>3)</sup>. Entsprechend geht das 4wertige Vanadium aus dem grünen Präzipitat mit 8-Oxychinolin primär in das olivgrüne Oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin (IV) über, das sich rasch zur roten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin (V) autoxydiert<sup>8)</sup>. Die rote Form, welche sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanadiums eignet (Grenzkonz. 0,2  $\gamma$  V je 1 ml  $CHCl_3$ )<sup>2)</sup> entsteht auch unter der katalytischen Wirkung von alkoholischem

<sup>1)</sup> Gleichfalls vorgetragen vor den Chemischen Gesellschaften zu Heidelberg am 15. Juni und Marburg am 9. Juli.

<sup>2)</sup> H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Publ. Staz. zool. Napoli 25, 26 [1954].

<sup>3)</sup> E. Bayer, H.-J. Bielig u. K. H. Hauser, unveröffentl.

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 64, 624 [1952]. — H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 580, 135 [1953].

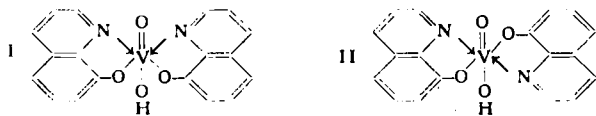
<sup>5)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Experientia, 10, 300 [1954].

<sup>6)</sup> L. Califano u. P. Caselli, Publ. Staz. zool. Napoli 21, 235 [1948].

<sup>7)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 581, 96 [1953].

<sup>8)</sup> E. Bayer, Dissert. Freiburg/Br. [1954].

Hydroxyl aus der violetten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin(V). Dieses bildet sich aus 8-Oxychinolin und



Natriumvanadat bei  $p_H$  4,2 über die Stufe eines mono-Natrium-dichinolyl-ortho-vanadates<sup>7)</sup>. Der violette und der rote Durchdringungskomplex stehen zueinander im Verhältnis einer trans-syn-syn Form (I) zur trans-anti-anti Form (II).

—B. [VB 593]

## Technical Section Canadian Pulp and Paper Association

Montreal, 27. bis 29. Januar 1954

In den Vorträgen wurden neben der Grundlagenforschung im wesentlichen Probleme des Holzaufschlusses, der Zellstoffbleiche, der Papierherstellung und der damit zusammenhängenden technischen Prozesse behandelt. Einige spezielle Vorträge betrafen die Koherkorrosionen beim alkalischen Aufschluß, die Sulfitablaugen-Eindampfung und -Verbrennung, sowie verschiedene Test- und Kontrollmethoden. Der größte Teil der Vorträge wird ungekürzt 1954 im „Pulp and Paper Magazine of Canada“ veröffentlicht werden.

W. H. RAPSON, Toronto: *Kontinuierliche Herstellung von Chlordioxyd.*

Es werden weitere Verbesserungen der durch U.S.-Patente 2598087, 2481240, 2481241 geschützten Verfahren (Canadian International Paper Co) mitgeteilt. Der bei der Chlordioxyd-Abspaltung aus Chlorat mit Schwefeldioxyd gebildeten Schwefelsäure kommt für den Reaktionsablauf besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu anderen bekannten Verfahren erübrigt sich ein Schwefelsäure-Zusatz.

C. B. PURVES, Montreal: *Einwirkung von Chlordioxyd auf Lignin und Modellsubstanzen.*

In Analogie zu den technischen Bleichvorgängen wird die Einwirkung von Natriumchlorit sowie Chlordioxyd auf Methoxyhydrochinon, Vanillin, Acetylvanillin, Veratrumaldehyd, mehrwertige Phenole und Perjodatlignin in verschiedenen  $p_H$ -Bereichen näher untersucht. Bei niederen  $p_H$ -Werten und gewöhnlicher Temperatur wird Methoxyhydrochinon sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd zum gelben Chinon oxidiert. Bei steigendem  $p_H$  ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede in der Oxydation mit Chlorit bzw. Chlordioxyd. Im ersteren Falle bildet sich 4,4'-Dimethoxydichinon. Bei Vanillin ist bei  $p_H$  6 die Oxydation durch Chlorit gering, die durch Chlordioxyd beträchtlich. Das Oxydationsprodukt war im  $p_H$ -Bereich von 4 bis 5 in beiden Fällen ein Dioxyvanillin. Bei  $p_H$  3 und darunter gab Vanillin eine phenolische Substanz, bei der die Aldehyd-Gruppe in eine Carboxyl-Gruppe umgewandelt war. Veratrumaldehyd wird bei  $p_H$  2,5 und gewöhnlicher Temperatur von Chlordioxyd nur wenig angegriffen, bei  $p_H$  1 wird pro Mol 1 Mol verbraucht. Es bildet sich Veratrumäure. Der acetylierte Aldehyd gibt die acetylierte Säure. Bei  $p_H$  1 zeigt sich rasche Bildung von 6-Chlor- und 5,6-Dichlor-vanillinsäure. Mehrwertige Phenole werden in niederen  $p_H$ -Bereichen sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd angegriffen, in höheren im wesentlichen nur vom Chlordioxyd. N. Levitin und N. Thompson haben die Einwirkung von Chlorit und Chlordioxyd auf Fichten-Perjodatlignin untersucht. Chlordioxyd oxidiert rascher und unter wesentlich geringerem Verbrauch zu einer Lösung des Lignins. Das Lignin zeigt mehr das Verhalten eines Phenoläthers als das eines freien Phenols. Es scheint, daß auch in der Chlorit-Oxydation das wirksame Agens Chlordioxyd ist. Die Chlordioxyd-Oxydation des Lignins zeigte sich als  $p_H$ -unabhängig. Durch fraktioniertes Lösen wurden die Fraktionen A, B und C des Oxyglignins erhalten. Fraktion A enthält zusätzliche phenolische Hydroxyl-Gruppen, die in den stärker oxidierten Fraktionen B und C zerstört erscheinen und zwar unter Ausbildung stark saurer Carboxyl-Gruppen. Der Methoxyl-Gehalt in Fraktion B ist vermindert, in Fraktion C fast gänzlich eliminiert. Die Fraktionen B und C zeigten sich gegenüber Alkali unbeständig und gaben stark gefärbte Lösungen. Die UV-Spektren zeigen bei den Oxygligninen ein Verschwinden der für normales Lignin charakteristischen Absorption im Bereich von 280 m $\mu$ . Dieser Befund ist praktisch wichtig, denn er zeigt, daß die Bestimmung des Restlignins durch UV-Absorption bei mit Chlorit oder Chlordioxyd gebleichten Zellstoffen ungeeignet ist.

R. M. DORLAND, R. A. LEASK und J. W. McKINNEY, Saulte Ste. Marie: *Neutraler Sulfitaufschluß von Harthölzern.*

Der „Semichemical“-Aufschluß von Aspenholz und Hartholzmischungen (Hackspäne) mit neutralem Natriumsulfit wurde näher untersucht. Beim Aspenholz fallen die Ausbeuten mit zunehmender Kochdauer, werden aber durch steigende Chemikalienkonzentrationen nicht wesentlich beeinflusst. Die Permanganat-Zahlen nehmen mit zunehmender Aufschlußzeit und Chemikalienkonzentration ab. Die Berstzahl zeigt ein Maximum bei einer Natriumsulfit-Konzentration von 20 % bezogen auf Holz, während die Reißfestigkeit gleichzeitig ein Minimum zeigt. Hartholzmischungen ergaben ähnliche Resultate, etwas höhere Ausbeuten und Permanganat-Zahlen bei geringerem Weißgrad.

F. G. HURTUBISE, Hawkesbury: *Chlordioxydaufschluß von Jack Pine- und Black Spruce-Hackspänen.*

Der Verlauf des Aufschlusses ist im wesentlichen vom Eindringen des Chlordioxydes in die Hackspäne abhängig. Dünne Black Spruce-Hackspäne ergaben in einem Arbeitsgang in hohen Ausbeuten weiße Zellstoffe, die praktisch frei von Lignin und Harz waren. Der Pentosan-Gehalt solcher Zellstoffe liegt bei etwa 10 %. Der hohe Chlordioxyd-Verbrauch von etwa 50 % bezogen auf Holz ermöglicht zur Zeit keine wirtschaftliche Anwendung.

G. GAVELIN, Quebec City: *Der Einfluß von Gasblasen auf die Eigenschaften von Fasersuspensionen.*

Der Einfluß von Luft im Stoff auf Blattbildung und Papierqualität unter technischen Bedingungen mit und ohne Stoffentlüftung ist bereits von R. D. Duncan und Mitarbeitern untersucht worden. Dieser Vortrag beschäftigt sich mit dem Einfluß auf die Entwässerung auf den Sieben und Saugpressen. Die im Stoff als dreiphasiges System enthaltenen Gasblasen gehören zwei Gruppen an und zwar verhältnismäßig großen und leicht entweichenden Blasen mitgerissener Luft einerseits und kleinen an den Fasern fest haltenden kleinen Gasbläschen andererseits, die aus ihren Lösungen in den Stoffsuspensionen entwickelt werden und die als Restgas bezeichnet werden. Die Entwicklung der Restgasbläschen hat ihre Ursache in auftretenden Übersättigungen und wird beeinflusst durch Oberflächenspannung und vorhandene hydrophobe Partikel. Je stärker wasserabweisend die Faserflächen sind, umso geringer ist der zur Blasenbildung nötige Druckunterschied zwischen gelöster und gasförmiger Phase. Feine Blasen bilden sich, wenn übersättigte Gaslösungen mit den Fasern in Berührung kommen, z. B. beim Verdünnen von Fasersuspensionen. Es trifft dies besonders für mit Harz und Aluminiumsulfat geleimten Stoff zu, dessen wasserabstoßende Eigenschaften stark erhöht sind. Die feinen Bläschen des Restgases in Fasersuspensionen mit niederm  $p_H$  enthalten erhebliche Mengen  $CO_2$ . Unter den gelösten Gasen erreicht  $CO_2$  den höchsten Grad an Übersättigung und leitet daher die Blasenbildung ein. Die feinen Bläschen des Restgases beeinflussen das Verhalten der Fasersuspensionen in mehrfacher Hinsicht: 1.) Sie beeinflussen das spez. Gewicht der Fasern und damit die Sedimentation derselben. 0,1 % Restgas in technischen Stoffsuspensionen entspricht volumemäßig etwa 25 % des Faser-volumens. 2.) In den Faserflocken berühren einzelne Bläschen zwei und mehrere Einzelfasern, die auf diese Weise zusammengehalten werden, wobei die auftretenden Kräfte der Oberflächenspannung entsprechen. 3.) Bei der Blattbildung erschweren die in den Kapillaren zwischen den Einzelfasern fest sitzenden Gasbläschen die Entwässerung und bedingen Ungleichmäßigkeiten, die besonders bei Druckpapieren unerwünscht sind. Die Versuche wurden mit dem Entwässerungsprüfgerät von Iverson bzw. mit einem eigens für technische Stoffsuspensionen entwickelten Gerät ausgeführt.

A. A. ROBERTSON und S. G. MASON, Montreal: *Über Flockung in fließenden Zellstoffsuspensionen.*

Es wurde die Flockung in fließenden Zellstoffsuspensionen von 0,1 bis 0,7 % Fasergehalt in einem Glasrohr (Durchmesser 22 mm, Länge 1828,8 mm) bei Fließgeschwindigkeiten bis zu 3,5 m/sec untersucht. Die Intensitätsschwankungen eines quer zur Fließrichtung durch die Fasersuspension fallenden Lichtstrahles wurden in einem speziellen Gerät bestimmt. Aus den Messungen wurden zwei Parameter abgeleitet, und zwar für die Änderung der Lichtintensität als Maß der Teilchengröße und für die Anzahl der Intensitätsschwankungen (Abweichungen vom Mittelwert) als Maß für die Flockenzahl. Mit steigender Geschwindigkeit ergeben sich zwei Übergangsgebiete, wovon das untere jenes Grenzgebiet darstellt, in dem über den ganzen Strömungsquerschnitt mit Ausnahme einer sehr kleinen Randzone annähernd gleiche Fließgeschwindigkeit herrscht, während im oberen bereits im ganzen Strömungsquerschnitt ein Geschwindigkeitsgradient auftritt. Im Zwischengebiet herrscht „gemischte“ Strömung. Bei steigenden