

K. HERMANN, Halle/S.: Über die fermentative Oxydation der Gallussäure.

Eines der bedeutsamsten Oxydationsfermente der Pflanzen ist die o-Polyphenoloxidase. Sie oxydiert 2 Mol. Gallussäure in schwach saurem Medium unter Verlust von 4 Atomen Wasserstoff und 2 Molekülen CO_2 zu einem Benzotropolon, der Purpurogallin-carbonsäure. In der Natur ist diese Säure noch nicht gefunden worden, dürfte aber bei der Beschädigung Gallussäure-haltiger Pflanzen auftreten. Sie unterliegt weiterer Oxydation, wobei an Sauerstoff ärmere „Humin“-ähnliche amorphe Kondensationsprodukte entstehen. Die Purpurogallin-carbonsäure zeigt gegenüber der Gallussäure in stärkerem Maße Gerbstoffeigenschaften; als Gerbstoff kann man sie aber noch nicht bezeichnen. Oxydiert man den nahe verwandten Gallusaldehyd, so entsteht kein Benzotropolon.

K. SCHREIBER, Rostock: Über die Glykoalkaloide einiger Solanum-Arten¹⁹⁾.

Es erschien lohnend, einige in ihrem Glykoalkaloidgehalt noch unbekannte Solanum-Arten zu untersuchen, insbes. diejenigen Arten, die sich durch eine auffallende Resistenz bzw. Anfälligkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer auszeichnen.

Die Wildkartoffeln *Sol. chacoense* Bitt., *Sol. commersonii* Dun. und *Sol. schickii* Juz. et Buk. enthalten Solanin, also das Glykoalkaloid, das auch in unserer Kulturkartoffel *Sol. tuberosum* L. vorhanden ist.

Aus der südamerikanischen Wildkartoffel *Sol. acaule* Bitt. wurde ein bisher unbekanntes Glykoalkaloid, Solacaulin, isoliert, das aus dem Aglykon Solanidin, 2 Mol. D-Xylose und 1 Mol. D-Glukose zusammengesetzt ist²⁰⁾. Mit Hilfe der Methode von Kuhn und Gauhe wurde die Kartoffelkäferwirksamkeit des Solacaulins getestet. Es zeigte im Vergleich zu dem unwirksamen Solanin und dem stark vergällenden Demissin aus *Sol. demissum* Lindl. eine mittelständige Wirkung.

W. KNOBLOCH, Dresden: Konstitutionsaufklärung eines Nebenproduktes der Codeinhydrierung.

Nach schwierigen und verlustreichen Reinigungsoperationen konnte aus Nebenprodukten der Codeinhydrierung eine chemisch einheitliche Substanz isoliert werden, welche als Hauptbestandteil des Nebenproduktes angesehen werden mußte. Das Produkt bildete Oxim, Hydrazone usw., ist also ein Keton; da es alkalilöslich ist, mußte eine phenolische Hydroxyl-Gruppe angenommen werden. Der Abbau durch erschöpfende Methylierung nach Hofmann lieferte ein Produkt, welches mit dem Abbauprodukt des Dihydrothebainons identisch war. Vergleiche mit authentischem Material ergaben die Einheitlichkeit beider Substanzen. Zur Nutzbarmachung dieses an und für sich wertlosen Produktes wurde ein Verfahren von Schöpf zur Schließung der Äther-Brücke modifiziert und in guter Ausbeute das wertvolle Dihydrocodeinon erhalten.

H.-G. SCHÄFER, Freiberg/Sa.: Steinkohleterpech, seine Verwendung und Untersuchung.

S. PREISS, Leuna: Untersuchungen über die Zusammensetzung des mitteldeutschen Braunkohlenteerxylenols.

Da die Zusammensetzung des Braunkohlenteerxylenols sich weder durch Überführung der Phenole in ihre entspr. Methyläther noch durch die bei der Oxydation der aliphatischen Seitenketten aus den Phenolen erhaltenen Oxycarbonsäuren in befriedigender Weise aufklären läßt, wurden die Phenole durch chemische Trennungsmethoden isoliert. Nach Zerlegung des Rohxylenols in eng geschnittene Fraktionen wurden aus diesen einzelne Bestandteile teils über die freien Sulfonsäuren, teils über deren Kaliumsalze, teils über die Natriumsalze, erhalten. Die Untersuchungen bestätigten die Vermutung, daß der Hauptbestandteil der Xylenol-Fraktion Äthylphenole sind. Neben den Xylenolen und ihren Homologen wurden mehrere unbekannte Verbindungen gefunden, darunter Monomethyläther zweiwertiger Phenole, sowie neutrale Äther einwertiger Phenole.

A. HUNYAR, Berlin-Teltow: Über die Polymerisation von Acrylnitril.

Wenn man aus Polyacrylnitril Fasern spinnen will, so muß man an das Polymerisat gewisse Anforderungen stellen. Vortr. zeigte, wie man den Verlauf der Polymerisation so lenken kann, daß ganz bestimmte Eigenschaften des Polymerisates sich ergeben. Es gelingt durch Auswahl der Bedingungen, Polymerisate mit möglichst geringen Abweichungen vom mittleren gemessenen Molekulargewicht herzustellen. [VB 609]

¹⁹⁾ Literaturübersicht erscheint in Chem. Techn.

²⁰⁾ K. Schreiber, Chem. Ber. 87, 1007 [1954].

GDCh-Ortsverband Marl

22. September 1954

J. GOUBEAU, Stuttgart: Thermische Zersetzung flüchtiger Metallalkyle.

Bei den Metallalkylen der 2. und 3. Hauptgruppe werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften, darunter auch das Reaktionsvermögen, stark durch die Struktur dieser Verbindungen beeinflußt. Diese ist bei Beryllium, Magnesium und Aluminium im Gegensatz zum Bor durch starke Assoziation charakterisiert, bedingt durch einen besonderen Bindungsmechanismus. Bei allen untersuchten thermischen Zersetzung (Be, Mg und B) werden Gase (meistens Kohlenwasserstoffe), ferner flüchtige und nicht-flüchtige Metallverbindungen erhalten. Beim Beryllium-diäthyl (untersucht von B. Rodewald und Edgar Klein) müssen fünf verschiedene, meist nebeneinander ablaufende Reaktionstypen angenommen werden:

- 1.) Die Abspaltung von Äthylen führt zu —BeH-Bindungen.
- 2.) Die Abspaltung von Äthan führt zu einer Verknüpfung von zwei Metallalkylen: $2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{BeC}_2\text{H}_4\text{BeC}_2\text{H}_5$. Die letztere Verbindung kann nach 1.) Äthylen abspalten.
- 3.) In Gegenwart von flüssigem Beryllium-alkyl tritt Polymerisation des Äthylens ein.
- 4.) Das mit steigender Temperatur zunehmende Auftreten von Methan bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte beweist die Sprengung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.
- 5.) Aus der Zusammensetzung des nichtflüchtigen Rückstandes — ein hochpolymerer Kohlenwasserstoff, auf 1 bis 3 C-Atome mit je einer Be-R-Gruppe substituiert ($R = 70\% \text{H}, 10\% \text{CH}_3$ und $20\% \text{C}_2\text{H}_5$) — muß auf eine von 3.) verschiedene Polymerisations-Reaktion geschlossen werden.

Bei der Vielzahl der Reaktionsprodukte und den zwischen ihnen herrschenden starken zwischenmolekularen Kräften ist eine Reindarstellung einzelner Verbindungen sehr schwierig. Ein gewisser Erfolg wurde durch geeignete Reaktionsführung und durch fraktionierte Destillation erzielt. Durch Anlagerung von Trimethylamin gelang die Reindarstellung der dimeren Verbindung $[\text{C}_2\text{H}_5\text{BeH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$. Beim Magnesium-diäthyl (untersucht von F. Kasack) wurden unter ähnlichen Bedingungen nur die Reaktionen 1., 2.) und 5.) beobachtet. Die nach 2.) entstehende Verbindung (MgC_2H_4) ist wahrscheinlich di- oder trimer. Die thermische Zersetzung von Bortrimethyl (mit H. J. Becher, M. Saufer und R. Epple) verläuft bei wesentlich höheren Temperaturen (über 400°), wahrscheinlich als Radikalreaktion. Unter den sehr zahlreichen Reaktionsprodukten konnte eine leicht flüchtige Verbindung der Formel $(\text{BC}_2\text{H}_5)_x$ und eine feste der Formel $(\text{BCH})_x$ bisher identifiziert werden. Der Vergleich aller bisher bekannten Tatsachen über die thermische Zersetzung von Metallalkylen lehrt, daß die Reaktion sehr stark von der Polarität der Bindung Metall-Kohlenstoff abhängt. [VB 621]

GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

Gmunden (Österreich), 29. August 1954

E. EBERRIUS, Duisburg-Hamborn: Die direkte Sauerstoff-Bestimmung in Metalloxyden.

Eine rasche und sichere Bestimmung des Sauerstoffs in Metalloxyden erzielt man durch Auflösung des Oxyds oder der Oxyd-haltigen Substanzen in einem Halogenwasserstoff-haltigen, wasserfreien Lösungsmittel und nachfolgende Titration des durch die Umsetzung des Halogenwasserstoffs mit dem Oxyd gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Lösung. Bewährt hat sich eine gesättigte, ca. 9 proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig. Nach dem Auflösen wird zur Bindung des unverbrauchten Chlorwasserstoffs Pyridin zugesetzt. Das dem gebundenen Sauerstoff äquivalente Wasser wird mit Fischer-Lösung vom Titer 2 bis 4 mg Wasser/ml in bekannter Weise titriert¹⁾ und der Verbrauch abzüglich des Blindwertes für Lösungsmittel und Pyridin auf Sauerstoff bzw. Oxydgehalt umgerechnet.

Auf diese einfache Weise wurden CaO , MgO , HgO , CdO , Cu_2O , Bi_2O_3 , As_2O_3 und ZnO analysiert. Einer zusätzlichen Manipulation bedürfen MnO , CuO , PbO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 und PbO_2 . PbO wird in reinem Eisessig unter späterem Zusatz von KJ gelöst, die Eisenoxide im Chlorwasserstoff/Eisessig-Gemisch unter Zusatz wasserfreier Phosphorsäure. Die Lösung der anderen Oxyde ist nach Zugabe des Pyridins zu dunkel für eine visuelle Titration. Mittels Schwefeldioxyd-haltigem Pyridin werden die Lösungen von MnO , MnO_2 und PbO_2 entfärbt, durch Zusatz von

¹⁾ Vgl. E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Monographie zu Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieurtechnik, Nr. 65, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim a. d. B. 1954.