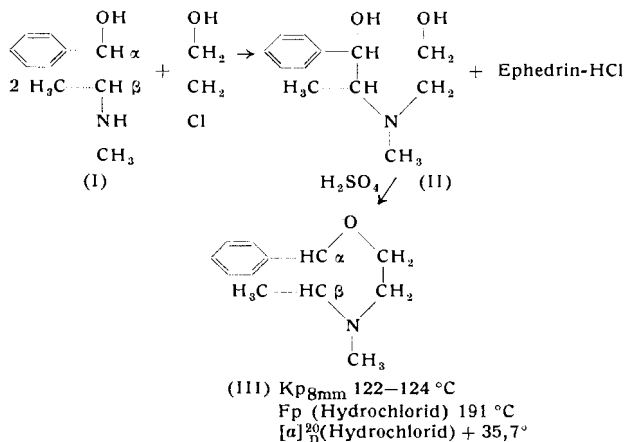


Es zeigt sich, daß durch den Ringschluß aus dem linksdrehenden Oxyäthylephedrin das rechtsdrehende 2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin entsteht.

l-Ephedrin hat zwei Asymmetriezentren, wobei das  $\alpha$ -C-Atom stärker nach links dreht, als das  $\beta$ -C-Atom rechts dreht. Insgesamt resultiert eine Linksdrehung. Ob bei der Bildung des Morpholin-Ringes die Änderung des optischen Drehsinnes darauf beruht, daß sich die Drehrichtung des  $\alpha$ -C-Atomes ändert, oder die Linksdrehung relativ abgeschwächt wird und damit die Rechtsdrehung des  $\beta$ -C-Atomes dominiert, oder bei gleichbleibendem l-Wert der d-Wert des  $\beta$ -C-Atomes erhöht wird, bleibt offen.



Das d-2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin wird als Arzneistoff, insbes. als zentrales Tonikum verwendet. Gegenüber dem Racemat der Nor-Verbindung ist es weniger toxisch, hat einen günstigeren therapeutischen Index und steigert selbst bei Verabreichung der dreifachen therapeutischen Dosis den Blutdruck nicht. Die Pulsfrequenz bleibt unbeeinflusst.

Eingegangen am 21. Januar 1956 [Z 292]

### Endpunkterkennung bei der Mangan-Titration nach Volhard-Wolff

Von stud. chem. G. TALSKEY, München

Mangan(II)-Salze lassen sich nach Volhard-Wolff in Gegenwart von  $ZnSO_4$  und  $ZnO$  bei etwa 90°C direkt mit  $KMnO_4$  quantitativ zu Braunstein oxydieren. Der Endpunkt ist erreicht, wenn nach Absetzen des Niederschlages die überstehende Flüssigkeit einen leicht rosa Farbton annimmt. Oft flockt aber der Braunstein nicht völlig aus und bleibt teilweise kolloid in Lösung. Es ist dann besonders bei künstlicher Beleuchtung schwierig, den Endpunkt genau zu erkennen. In diesem Fall leistet ein Taschenspektroskop gute Dienste. Betrachtet man die Lösung im durchfallenden Licht mit dem Spektroskop, so kann man schon bei geringem  $KMnO_4$ -Überschuß charakteristische Absorptionsbanden im grünen Teil des Spektrums feststellen, wenn die Lösung äußerlich noch gelblich erscheint. Als Lichtquelle eignet sich Tageslicht oder jede starke Arbeitstischlampe. Leuchtröhren sind wegen der auftretenden Eigenspektren ungeeignet.

Die Endpunktbestimmung eignet sich auch für manganometrische Titrationen gefärbter Lösungen, vorausgesetzt natürlich, daß die farbige Substanz nicht im grünen Teil des Spektrums absorbiert. — So kann man z. B. gefärbte  $H_2O_2$ -Lösungen ohne Schwierigkeiten direkt mit  $KMnO_4$  titrieren.

Eingegangen am 23. Dezember 1955 [Z 295]

### Explosion beim Destillieren von Tetrahydrofuran<sup>1)</sup>

Von Dr. J. SCHURZ und H. STÜBCHEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Vor kurzem war der eine von uns (H. St.) damit beschäftigt, Tetrahydrofuran durch Destillieren zu reinigen. Es handelte sich um ein als „purum“ bezeichnetes kommerzielles Produkt. Um gebildete Peroxyde unschädlich zu machen, war vorher mit festem Eisen(II)-sulfat geschüttelt worden, bis dieses grün blieb. Anschließend wurde in einer Schliffapparatur im Abzug unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen abdestilliert. Nach

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 62, 120 [1950].

Beendigung der Destillation wurde die Heizung entfernt und die Vorlage ausgeleert. Als sich der Experimentator wieder dem Abzug zuwandte, um den Destillationskolben mit dem Rückstand ebenfalls zu entfernen, ereignete sich eine sehr heftige Explosion, die die Apparatur vollständig zertrümmerte und dem Experimentator im Gesicht zahlreiche, zum Glück ungefährliche Schnittwunden zufügte.

Offenbar hatte das zugegebene Eisen(II)-sulfat nicht ausgereicht, alle Peroxyde unschädlich zu machen und überdies dürften diese durch die zu weit geführte Destillation im Rückstand angereichert worden sein. Dieser Vorfall zeigt, daß Tetrahydrofuran, als Peroxyd-Bildner, mit derselben Vorsicht zu behandeln ist wie Äther und stets in braunen, vollkommen gefüllten Flaschen aufbewahrt werden soll. Beim Destillieren sind folgende Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten:

- 1.) Verwendung eines Wasserbades und einer Schutzbrille.
- 2.) Versetzen mit Eisen(II)-sulfat bis dieses auch in der Wärme grün bleibt.
- 3.) Abbrechen der Destillation bei großem Rückstand, um eine Anreicherung von Peroxyden zu vermeiden.

Eingegangen am 9. Februar 1956 [Z 296]

### Die Bindung des Wassers in den durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden entstandenen Phasen

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK und Dipl. chem. G. RIECK

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Wir berichteten kürzlich über die Produkte, die bei der fortlaufenden Erhitzung von verschiedenen Aluminiumhydroxyden entstehen<sup>1)</sup>. Seit langem weiß man, daß vollständige Entwässerung schwierig ist, und daß die Präparate hygroskopisch sind. Erst beim Übergang in Korund ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) verschwinden diese Eigenschaften.

Erneute Ultrarotmessungen an Präparaten, die vorsichtig unter Feuchtigkeitsausschluß in Paraffinöl eingebettet<sup>2)</sup> wurden, ergaben bei allen Erhitzungsprodukten nur die Absorption der OH-Valenzschwingung, während die Absorption der Deformationsschwingung des Wassers fehlte. Das Maximum der beobachteten Absorption liegt bei etwa 3  $\mu$ ; die Bande ist aber stark verbreitert, besonders stark nach längeren Wellen bis nahezu 4  $\mu$ . In den untersuchten Phasen liegen also Wasserstoffbrückenbindungen der Art O—H...O vor und zwar teilweise sehr feste Bindungen, da die Lage der OH-Absorption um so langwelliger wird, je kürzer der O—H...O-Abstand ist, d. h. je fester diese Bindung ist<sup>3,4)</sup>. Der Verbreiterung der OH-Bande von etwa 3 bis 4  $\mu$  entspricht demnach eine Folge von verschiedenen O—H...O-Abständen im Gitter, die mit dem wenig geordneten Zustand dieser Phasen zusammenhängen müssen.

Der hygroskopische Charakter der Verbindungen wird durch unsere Untersuchungen ebenfalls verständlich. Kleine Wassermengen werden vollständig, größere überwiegend in Form von OH-Gruppen gebunden, wobei wieder die stark verbreiterte OH-Bande bei 3–4  $\mu$  auffällt. Beispielsweise setzen wir einen 2 h auf 600°C erhitzten Hydrargillit (Wassergehalt des Präparats 2%; im Ultrarot nur die OH-Bande festzustellen) 18 h einem Wasserdampfdruck von 10 Torr aus. Das entstandene Präparat hatte einen Wassergehalt von 15,9%. Im Ultrarot wurde neben der stark erhöhten Intensität der OH-Bande nur eine schwache Bande der Deformationsschwingung des Wassers beobachtet: nahezu alles Wasser wurde in das Gitter in Form von OH-Gruppen eingebaut.

Die durch thermische Zersetzung von Aluminiumhydroxyden erhaltenen Phasen können auch als nichtstöchiometrische Hydroxyde mit wechselndem OH-Gehalt betrachtet werden. Wie weitere Versuche ergaben, ist die  $\eta$ - $Al_2O_3$ -Phase bei 180-stündigem Erhitzen auf 700°C vollständig zu entwässern, wobei das Gitter erhalten bleibt. Ob dies bei den anderen Phasen auch der Fall ist, wird z. Zt. geprüft.

Eingegangen am 20. Februar 1956 [Z 297]

<sup>1)</sup> O. Glemser u. G. Rieck, diese Ztschr. 67, 652 [1955].

<sup>2)</sup> Die bei O. Glemser u. G. Rieck, loc. cit. erwähnten Ultrarotmessungen wurden mit der KBr-Methode ausgeführt. Wir stellten aber neuerdings fest, daß diese Methode für die vorliegenden Präparate nicht geeignet ist, da sie durch den dabei angewandten hohen Druck verändert werden.

<sup>3)</sup> E. Hartert u. O. Glemser, Naturwissenschaften 40, 199 [1953].

<sup>4)</sup> O. Glemser u. E. Hartert, Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 [1956]. Dort wird auf S. 120 über Energiiewerte der Wasserstoffbrückenbindung von Hydroxyden berichtet, die auf Grund unserer Messungen errechnet wurden.