

Destillation mit Perchloräthylen) und in Hartmann-Anlagen (Druckaufschluß) in Verbindung mit Fütterungs- und Düngungsversuchen mit den dabei gewonnenen Verkochrückständen zeigten, daß zu Fütterungszwecken das weitgehend aufgeschlossene und zu Düngezwecken das möglichst wenig aufgeschlossene Material am besten geeignet ist. Das sofort nach der Schlachtung gewonnene, noch nicht mit $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{S}$ zum Quellen gebrachte Material hatte einen geringeren Wassergehalt (65 %), doch läßt sich auch das alkalisch-behandelte Material mechanisch (Schneckenpressen) bis auf diesen H_2O -Gehalt entwässern. Der Sulfid-Gehalt sinkt bei dem Aufschluß so weit, daß er physiologisch nicht mehr schädlich ist. Das Fett läßt sich befriedigend abtrennen, ist aber bei der Gewinnung aus gekalktem Material von minderer Qualität. Das Leimleder läßt sich unter geeigneten Bedingungen in relativ kurzer Zeit (3 Monate) zu einem stark stickstoff-haltigen Dünger verkompostieren. Dagegen ist eine Vergärung zu Methan-Gas nicht lohnend.

G. REICH und H. LEGUTKE, Freiberg/Sa.: Über Teilchengröße und Gerbgeschwindigkeit pflanzlicher Gerbstoffe.

Die mittleren Teilchengewichte von nicht fraktionierten technischen Auszügen von Fichtenrinde (18800), Mimosarinde (11700), Eichenholz (6400), Quebracho (5200), Kastanienholz (3500) wurden osmometrisch nach der Kompensationsmethode von Sørensen bestimmt. Die daraus errechneten Teilchendurchmesser (unter der Voraussetzung einer Kugelform) liegen zwischen 33,6 und 19,4 Å. Mit steigender Konzentration nimmt die Teilchengröße in Auszügen von Fichtenrinde und Mimosarinde stark, in den anderen Gerbstofflösungen nur wenig zu. pH-Erhöhung verringert, Salzzusatz erhöht die Teilchengröße. Wenn trotzdem die Diffusionsgeschwindigkeit in die Haut durch Salzzusatz erhöht wird, so ist das auf eine Entquellung der Hautfibrillen durch das Salz zurückzuführen. Beim Vergleich der osmotisch ermittelten Werte mit dem Verhalten bei der Diffusion der Gerbstoffe in die Haut zeigt sich, daß außerdem die spezifische Affinität (Adstringenz) der Gerbstoffe zum Hautprotein berücksichtigt werden muß.

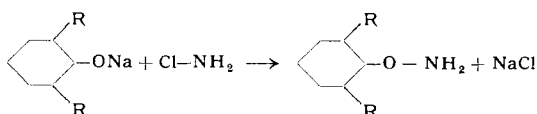
[VB 338]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

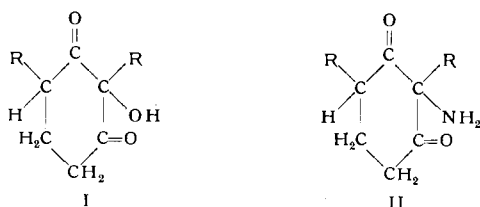
am 13. Mai 1960 in Tübingen

W. THEILACKER, Hannover: O-Aryl-hydroxylamine und ihre Umlagerung¹⁾.

Durch Umsetzung von Chloramin mit Phenolaten, die in o,o'-Stellung substituiert sind, konnten O-Aryl-hydroxylamine hergestellt werden:



Die Phenole brauchen in p-Stellung nicht substituiert zu sein, haben sie jedoch eine freie o-Stellung, so entstehen o-Amino-phenole. Auf diese Weise konnten O-2.4.6-Trimethyl-, O-2.6-Dimethyl-, O-2.6-Diäthyl- und O-2.6-Diisopropyl-phenylhydroxylamine dargestellt werden. Diese O-Aryl-hydroxylamine sind sehr schwache Basen, sie lassen sich nicht acetylieren und auch nicht mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Durch wäßrige Mineralsäuren werden sie verändert: Es entstehen unter Abspaltung von Ammoniumsalzen Verbindungen, die drei Sauerstoff-Atome im Molekül enthalten und sehr wahrscheinlich 2-Hydroxy-2.6-dialkyl-cyclohexandione-(1.3) (I) sind. Mit Chlorwasserstoff in Butanol entsteht neben



viel Harz eine stickstoff-haltige Substanz, wahrscheinlich II. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde diskutiert. [VB 340]

¹⁾ Vorgetragen vor der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 10. 5. 1960, vor der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 12. 5. 1960.

GDCh-Ortsverband München

am 3. Mai 1960

N. J. LEONARD, Urbana, Illinois (USA), z. Zt. Basel: Enamine Chemistry.

Enamine (α,β -ungesättigte tert. Amine) können als nucleophile (und ihre Salze als elektrophile) Agenzien viele Reaktionen eingehen. Die beiden wesentlichsten Synthesewege zu ihrer Darstellung sind die selektive Oxydation tert. Amine und die Mannich-Reaktion von Aldehyden oder Ketonen mit sek. Aminen.

Vortr. hat vor allem die Einwirkung von $\text{Hg}(\text{II})$ -acetat auf tert. Amine untersucht. Die entstehenden Produkte, gewöhnlich Enamine, forderten die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der zum Stickstoff-Atom α,β -ständigen Doppelbindung und zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung, wenn eines der α -Kohlenstoff-Atome einen Substituenten trägt, das andere hingegen nicht. Die Salze der Enamine liegen gewöhnlich in der ternären Iminium-Form vor ($>\text{C}=\text{N}^+ \leftrightarrow >\text{C}^+-\text{N}$), sofern solche Strukturen sterisch begünstigt sind. In Strukturbestimmungen und in Synthesen haben sich die Reaktionen der unkonjugierten ternären Iminium-Gruppierung mit nucleophilen Reagenzien, einschließlich Grignard-Verbindungen, Lithiumalkylen, Metallhydriden, Mercaptiden, Cyanide und Formiate als nützlich erwiesen.

Die synthetischen Anwendungen über Enamine verlaufender $\text{Hg}(\text{II})$ -acetat-Oxydationen tert. Amine umfassen neue Synthesewege zu substituierten cyclischen Aminen sowie dimeren und trimeren Enaminen, Ringöffnungsreaktionen, strukturelle und stereochemische Veränderungen an Alkaloiden und anderen Heterocyclen, Ringschlußreaktionen einschließlich der leichten Bildung von Oxazolidinen, Tetrahydro-1.3-oxazinen und cyclischen Amino-ketonen.

[VB 325]

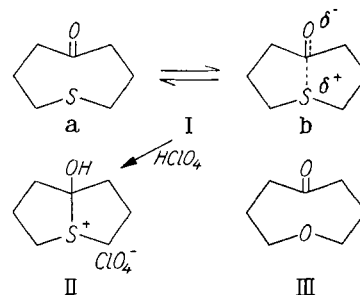
GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 6. Mai 1960

N. J. LEONARD, Urbana, Illinois (USA), z. Zt. Basel: New Findings in Transannular Interactions.

Typisch für carbocyclische und heterocyclische Ringe mittlerer Größe (8–11 Glieder) ist nicht nur ihre schwierige Bildung, welche zum Teil auf die sterische Wechselwirkung innerhalb der Ringe zurückzuführen ist, sondern, wenn sie einmal entstanden sind, ihre Tendenz in bicyclische Systeme überzugehen, um diese sterische Spannung herabzusetzen. Meist ist damit eine Entropiezunahme verbunden. In Übereinstimmung damit zeigte sich, daß transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen gegenüberliegenden funktionellen Gruppen in mittleren Ringen stattfinden, was zu teilweiser oder vollständiger transannularer Bindung führt.

Die Sulfid-Carbonyl-Wechselwirkung wurde im 1-Thiacyclo-octan-5-on (I) bestimmt. Die Existenz sowohl der Form Ia als auch Ib des 8-gliedrigen Ringes wurde in Lösung mit Hilfe des IR-Spektrums von I im $\delta\text{-}\mu$ -Bereich nachgewiesen. Dabei fand Vortr.,



daß das Gleichgewicht beider Konformationen eine Funktion der Polarität des Lösungsmittels ist. Die Ladungstrennung, die bei dieser Wechselwirkung auftritt, wird durch Anregung der Moleküle mit UV-Licht verstärkt. Dabei ist die Überführungsenergie (bei 226–242 m μ , ϵ 2400–2800) ebenfalls eine (lineare) Funktion der Lösungsmittelpolarität, was mit Hilfe des Z-Parameters (von Kosower) gemessen wurde. Ein weiterer Beweis für die transannulare S-C_{co}-Wechselwirkung wird durch Dipolmomentmessung geliefert. Ein chemischer Beweis für die abnormale Elektronenverteilung wird erbracht durch Isolierung einiger bicyclischer Sulfoniumsalze (II), die in transannularer Reaktion entstehen. Das Studium dieser Salze führte zu einer neuen Chemie der Schwefel-Verbindungen. In der Sauerstoff-Verbindung 1-Oxacyclooctan-5-on (III) ist im Gegensatz zur Schwefel-Verbindung keine O-C_{co}-Wechselwirkung nachweisbar. Die Untersuchungen an Kombinationen schwacher Lewis-Säuren und -Basen wird fortgesetzt.

[VB 326]