

verlaufen, wobei die Zwischenzustände II und III Wasserstoffbrücken-Assoziate sind. Die vom angeregten Hydroxypyren in den Zuständen I bis IV emittierten Fluoreszenzspektren sind verschieden und können in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen diesen Zuständen eindeutig zugeordnet werden.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten die einzelnen Reaktionsschritte, insbesondere die Bildung des H-Brücken-assoziats II, untersucht werden. Verwendet man nämlich als Acceptor Pyridin oder Pyridin-Derivate, dann ist das H-Brücken-assoziat fluoreszenzunfähig. Die Gesamtreaktion wird dadurch bei Zustand II abgebrochen, so daß  $k_1$  aus Messungen der Fluoreszenzintensität ermittelt werden kann. Dieser Reaktionsschritt verläuft im wesentlichen diffusionsbestimmt, kann aber durch Solvationseffekte verlangsamt werden. So ist  $k_1$  in Benzol um den Faktor 2 und in Dioxan um den Faktor 20 kleiner als in Methylcyclohexan.

Im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen, wo das Proton die Hydrathülle rasch durchwandern kann, ist in nichtwässrigen Lösungen ein direkter Kontakt der Reaktionspartner notwendig, damit sich das Gleichgewicht  $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$  einstellen kann, wofür nach Messungen an innermolekularen Protonenübergängen<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur weniger als  $10^{-11}$  sec benötigt werden.

<sup>2)</sup> A. Weller, Z. Elektrochem. 60, 1144 [1956].

FRAZ E. WITTIG und E. GEHRING, München: Das Verhalten der Mischungswärmen in den binären flüssigen Systemen des Antimons mit anderen B-Metallen.

Es wurde ein Hochtemperaturkalorimeter zur Messung von Reaktionswärmen mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C entwickelt und die Mischungswärmen in den flüssigen binären Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut im ganzen Konzentrationsbereich bestimmt. Die aus den Mischungswärmen HM gemäß  $\xi = \frac{HM}{x(1-x)}$  berechneten  $\xi$ -Kurven wurden nach der Position des zweiten Partners im Periodensystem zusammengestellt. Übereinstimmend mit früher von uns aufgestellten Regeln für diesen Bereich des Periodensystems fanden wir in der 5. Periode in der Folge Sb-Sn-In-Cd eine zweimalige Verschiebung der  $\xi$ -Kurven nach negativeren Werten (ausgehend von Sb-Sb mit  $\xi = 0$  über Sb-Sn bis zum Minimum bei Sb-In) und eine umgekehrte Verschiebung nach positiveren Werten für Sb-Cd. In der 6. Periode ergibt sich der gleiche Verlauf bei durchweg positiveren Werten. Ein ähnliches Verhalten kann in der 4. Periode erwartet werden.

In den Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium und Indium zeigen die  $\xi$ -Kurven in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Minimum im Sinne einer Verfestigung der A-B-Bindung. Elektrische Leitfähigkeit und diamagnetische Suszeptibilität zeigen ein ähnliches Verhalten, vermutlich bedingt durch eine stärkere Kopplung der p-Elektronen zur Verfestigung der A-B-Bindung.

[VB 363]

## Chemie-Dozenten-Tagung

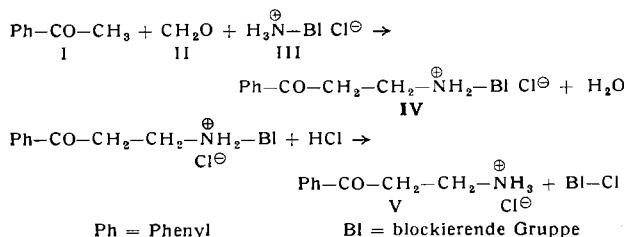
31. Mai bis 2. Juni 1960 in Jena

### Aus den Vorträgen:

H. BECKER, E. FANGHÄNEL und W. ECKNIG, Dresden: Untersuchungen zur Mannich-Reaktion. Eine einfache Darstellung sekundärer Mannich-Basen.

Prim. und sek. Mannich-Basen  $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}'$  sind bisher nur in Ausnahmefällen durch die direkte Mannich-Reaktion synthetisierbar.

Es wurden zunächst Modellversuche an Acetophenon beschrieben, prim. Mannich-Basen über am Stickstoff reversibel durch Alkygruppen blockierte sekundäre Mannich-Basen darzustellen:



Als Blockade-Gruppen dienen Alkylreste, die relativ energiearme Kationen zu bilden vermögen und deshalb eine monomolekulare Abspaltung aus der blockierten Mannich-Base erwarten lassen: Bl = tert.-Butyl- (a), Benzhydryl- (b), 4-Methoxy-benzhydryl- (c), 4,4'-Dimethoxy-benzhydryl- (d) und Tritetyl- (e). Diese Gruppen schirmen durch ihren sperrigen Bau die Amin-Funktion der Mannich-Base IV außerdem so weit ab, daß die sonst normale Weitereaktion zur tert. Mannich-Base ausbleibt. Die durch eine der Gruppen a-e blockierten sek. Mannich-Basen IV bilden sich sehr glatt mit Ausbeuten von 80–90%, während die Schutzgruppen d bzw. e bereits in der Mannich-Reaktion I → IV praktisch vollständig abgespalten werden, so daß mit weiterem Acetophenon und Formaldehyd tert. Mannich-Basen entstehen. Umgekehrt sind die Mannich-Basen IV mit den Schutzgruppen a bzw. b gegen konz. HCl bei 150 °C beständig, und nur c liefert unter diesen Bedingungen glatt die prim. Mannich-Base mit 74% Ausbeute (V). Das Verfahren erwies sich als ungeeignet zur Darstellung sek. Mannich-Basen, da diese unter den Bedingungen der Hydrolysereaktion analog IV nicht stabil sind. Es wurde jedoch gefunden, daß sek. Mannich-Basen, z. B.

$\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$ , glatt entstehen, wenn man in die Mannich-Reaktion nicht das Methylamin-chlorhydrat sondern das saure Oxalat einsetzt. Als saure Oxalate wurden erhalten:  $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$  (Fp 161–163 °C; 73%),  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$  (Fp 141–143 °C; 60%),  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$  (Fp 136–138 °C; 69%),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$  (Fp 164–166 °C; 74%).

Die Struktur wurde bewiesen durch Überführung in die N-p-Tosyl-Derivate, die auch durch Michael-Addition der entspr. Vinylketone an N-p-Tosyl-methylamin erhältlich sind.

L. BIRKOFER, CHRISTEL MARGOT KAISER und H. KOSMOL, Köln: Neue Inhaltsstoffe der Blüten von Petunia hybrida (vorgetr. von Chr. Kaiser).

Im Rahmen genetischer Untersuchungen wurden im Botanischen Institut der Universität Köln Pflanzen von *Petunia hybrida* gezüchtet. Ihre Blüten enthalten, wie die chromatographische Auf trennung zeigt, neben Anthocyane und Flavonen eine Reihe von im UV-Licht leuchtend blau fluoreszierenden Stoffen. Rf-Werte und Fluoreszenzfärbungen ließen das Vorliegen von Chlorogensäuren und der entspr. Ester der Chinasäure mit Ferula- und p-Cumarsäure vermuten. Nach der alkalischen Hydrolyse wurde jedoch neben Kaffee-, Ferula- bzw. p-Cumarsäure als zweites Spaltstück keine Chinasäure, sondern Glucose bzw. Gentiobiose gefunden, was gegen Substanzen vom Chlorogensäure-Typus sprach. Die positive Hydroxamsäure-Probe und die Empfindlichkeit gegen 1-proz. Salzsäure und Natronlauge bei Raumtemperatur weisen auf eine esterartige Bindung der hydroxylierten Zimtsäuren mit dem C<sub>1</sub>-Atom der Zucker hin. Zum Beweis wurden die bisher unbekannte 1-Kaffoyl-β-D-glucose, 1-Kaffoyl-β-gentiobiose und 1-Feruloyl-β-D-glucose hergestellt. Sie sind UV-spektroskopisch, fluoreszenz-analytisch und papierchromatographisch [Rf-Werte (Butanol-Eisessig-Wasser 40:10:22): 0,54; 0,30; 0,58] mit den entspr. Verbindungen aus Petunienblüten identisch. Neben diesen in ihrer Struktur gesicherten Estern wurden Stoffe mit den Rf-Werten 0,35; 0,40; und 0,62 isoliert, von denen Vortr. aus Analogiegründen annehmen, daß es sich um 1-Feruloyl-, 1-p-Cumaroyl-gentiobiose und 1-p-Cumaroyl-β-D-glucose handelt.

In diesen Zuckeresten liegt ein neuer, natürlich vorkommender Verbindungstyp der im Pflanzenreich weitverbreiteten Kaffee-, Ferula- und p-Cumarsäure vor, dessen Auftreten, wie Vortr. inzwischen festgestellt haben, nicht auf Petunien beschränkt ist.

H. G. DÄSSLER, Tharandt: Zur Rauchschadendiagnostik. Bestimmung von  $\text{SO}_2$  auf Pflanzenleisten.

Die Polarographie erlaubt die qualitative und quantitative Ermittlung auf Pflanzenteilen niedergeschlagener Schwefeldioxydmengen. Die schweflige Säure wird mit 0,01 n-Natronlauge von den Zweigen abgewaschen und unmittelbar vor dem Polarographieren mit 5 n-Salzsäure in Freiheit gesetzt. Fixieren des Schwefeldioxyds mit Wasser ergibt Verluste beim Entlüften der polarographischen Zelle und damit ungenaue Werte. Zur Feststellung der vorhandenen  $\text{SO}_2$ -Mengen dienen Testpolarogramme, die teils durch Begasen von Versuchspflanzen mit definierten  $\text{SO}_2$ -Luftgemischen, teils durch Einleiten bestimmter Gasmengen in 0,01 n-Natronlauge hergestellt werden. Die Stufenhöhe von Lösungen mit unbekanntem Gehalt an schwefriger Säure wird mit den Testpolarogrammen verglichen und somit auf den wirklichen Schadgasgehalt geschlossen. Der bisher tiefste, einwandfrei ermittelte Wert lag bei 0,011 mg. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Rauchschäden in der Forstwirtschaft.

H. GEHLEN und G. BLANKENSTEIN, Potsdam:  
Über die Konstitution der aus Säurehydraziden und Bromcyan entstehenden Verbindungen.

H. Gehlen<sup>1)</sup> hat die aus Carbonsäurehydraziden und Bromcyan entstehenden Verbindungen als N<sup>9</sup>-Cyan-carbonsäurehydrazide aufgefaßt. H.G. Mautner und W.D. Kumler<sup>2)</sup> nehmen an, daß es sich um 5-Alkyl(aryl)-1,2,4-Δ<sup>4</sup>-triazolone-(3) handelt und begründen diese Auffassung im wesentlichen damit, daß es nicht gelingt, an die fraglichen Verbindungen Wasser oder Schwefelwasserstoff anzulagern und daß ihr IR-Spektrum keine Nitril-Bande erkennen läßt. Es wurde gezeigt<sup>3)</sup>, daß diese Annahmen nicht zutreffen. Bei den aus Säurehydraziden und Bromcyan erhaltenen Verbindungen handelt es sich um die in der Literatur bereits beschriebenen 2-Amino-1,3,4-oxiazole.

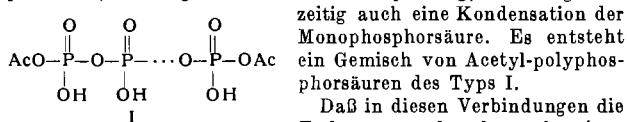
R. GEYER und H. STEINMETZER, Leuna-Merseburg:  
Neue Fluoreszenz-Redox-Indikatoren.

Hydrochinone, die bestimmte Substituenten zweiter Art enthalten, eignen sich als Fluoreszenz-Redox-Indikatoren. Solche Verbindungen sind reversibel oxydierbar, und die durch Oxydation gebildeten Chinone fluoreszieren im gelösten Zustand nicht. Vortr. stellten her: 3,6-Dihydroxy-phthalsäuredinitril, 3,6-Dihydroxyphthalimid, 3,6-Dihydroxyphthalsäure, 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylester, 4-Chlor-3,6-dihydroxy-phthalsäuredinitril, 4,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-phthalsäuredinitril, 4,5-Dichlor-3,6-dihydroxyphthalimid, 4,5-Dibrom-3,6-dihydroxy-phthalsäuredinitril, 4,5-Dibrom-3,6-dihydroxy-phthalimid.

Die meisten dieser Hydrochinone sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Es lassen sich jedoch wäßrige Indikatorlösungen verwenden, weil diese noch stark genug im UV-Licht fluoreszieren. Die Fluoreszenzfarbe ist vom pH der Lösung abhängig. Für Titrationen im alkalischen Medium eignen sich die Indikatoren nicht; hier werden die Hydrochinone schon durch Luftsauerstoff oxydiert, und die dabei entstehenden Chinone verändern sich schnell. Die Halbwertspotentiale wurden für schwefelsaure Lösungen gemessen, sie liegen zwischen 0,85 und 0,95 Volt (H<sub>2</sub>-Elektrode). Alle Indikatoren eignen sich zur Endpunktsanzeige bei Titrationen mit Permanganat, Cer(IV)-sulfat, Dichromat und Bromat. Auch für die volumetrische Chlorid- und Bromid-Bestimmung mit Quecksilber(II)-nitrat unter Zusatz von etwas Hexacyanoferrat(III) sind sie gut verwendbar.

INGRID GRUNZE, E. THILO und H. GRUNZE, Berlin:  
Über Acetyl-polyphosphorsäuren.

Nach Lynen<sup>4)</sup> läßt sich durch Umsetzung von Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit Acetylchlorid das Triacetyl-monophosphat (CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> darstellen. Verwendet man statt des Silbersalzes die freie Monophosphorsäure, so erfolgt nicht nur eine Acetylierung, sondern gleichzeitig auch eine Kondensation der Monophosphorsäure. Es entsteht ein Gemisch von Acetyl-polyphosphorsäuren des Typs I.



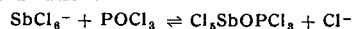
Polyphosphorsäure-Moleküle durch Acetyl-Gruppen abgesättigt sind, wurde aus der Tatsache geschlossen, daß das Acetyl:Phosphor-Verhältnis des Reaktionsproduktes mit der aus der papierchromatographisch bestimmten mittleren Kettenlänge erreichbaren Zahl der Endgruppen pro P-Atom übereinstimmt.

Setzt man Monophosphorsäure statt mit Acetylchlorid mit Essigsäureanhydrid um, so bilden sich Gemische von Acetyl-polyphosphorsäuren mit einem Acetyl:Phosphor-Verhältnis, das unabhängig von der jeweiligen mittleren Kettenlänge 1:1 beträgt und darauf schließen läßt, daß in diesem Falle nicht die Endgruppen, sondern die mittelständigen P-OH-Gruppen der Polyphosphorsäuren acetyliert sind. Gestützt wird diese Deutung durch den Befund, daß bei der Verwendung eines Gemisches von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid vollständig acetylierte Polyphosphorsäuren erhalten werden.

V. GUTMANN, Wien: Die Komplexchemie in einigen nichtwässrigen Lösungen.

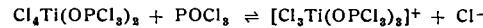
Während Ionenreaktionen in verschiedenen Chloriden, wie Arsen(III)-chlorid oder verflüssigtem Chlorwasserstoff in erster Linie zu Chlorokomplexen führen, liegen in Oxychloriden als Lösungsmittel z. B. Phosphoroxychlorid, Koordinationsgleichgewichte zwischen O-Koordination und Cl<sup>-</sup>-Koordination vor. In Lösungen stärkerer Chloridionen-Acceptoren, z. B. FeCl<sub>3</sub> oder SbCl<sub>5</sub>, führt Zusatz von Chloridionen-Donoren zur Bildung der relativ sta-

bilen Chlorokomplexe. Diese liegen auch in hochverdünnten Lösungen vor; erst im mäßig und stärker konzentrierten Bereich erfolgt O-Koordination:

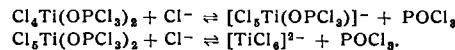


Chloridionen-Übergänge zwischen Chloridionen-Donoren und FeCl<sub>3</sub> können auf Grund des Unterschiedes der Spektren von (FeCl<sub>3</sub>)<sub>solv.</sub> und [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen nachgewiesen und damit relative Chloridionen-Donor- und Acceptorstärken verschiedener Chloride festgelegt werden. Bor(III)-chlorid ist z. B. ein etwas schwächerer Chloridionen-Acceptor; bei großen Kationen (Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) ist die Bildung von [BCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> vollständig, bei kleinen Kationen (K<sup>+</sup>) unvollständig.

Stärkere O-Komplexe bilden AlCl<sub>3</sub> oder TiCl<sub>4</sub>. Selbst in ihren hochverdünnten Lösungen liegen keine Chlorokomplexe vor; vielmehr können die O-koordinierten Komplexe Cl<sup>-</sup>-Ionen abgeben:



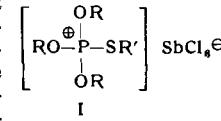
Nur Zusatz von Chloridionen führt zu Chlorokomplexen, und zwar:



Das Verhältnis von Donor und Acceptorstärke ist von der Konzentration abhängig; in verdünnten Lösungen ist TiCl<sub>4</sub> vor allem Donor, in konzentrierten Lösungen Acceptor.

G. HILGETAG und H. TEICHMANN, Berlin-Adlershof:  
Zur Reaktionsfähigkeit der Thiophosphoryl-Gruppe in Thionophosphaten.

Tertiäre Thionophosphorsäureester können über den Thionoschwellenwert mit Lewis-Säuren reagieren. Dabei entstehen z. T. stabile, feste Komplexverbindungen wie [(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PS]<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>, z. T. sind die Reaktionsprodukte extrem reaktionsfähig und lassen sich nicht in Substanz isolieren. Ihre Bildung verrät sich dann durch ein außerordentlich gesteigertes Alkylierungsvermögen der eingesetzten Trialkylthionophosphate. Die Systeme (RO)<sub>3</sub>PS → SbCl<sub>5</sub> z. B. reagieren mit SbCl<sub>5</sub>-Ätheraten in hohen Ausbeuten zu Trialkyl-oxoniumsalzen. In Abwesenheit anderer Reaktionspartner entsteht aus (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PS → SbCl<sub>5</sub> unter Disproportionierung die Verbindung I (R = R' = CH<sub>3</sub>), der erste Vertreter der bisher unbekannten Verbindungsklasse der Trialkoxy-alkylmercapto-phosphoniumsalze. Die gleiche Verbindung



wurde durch Methylierung von (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PS mit [CH<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]SbCl<sub>6</sub><sup>⊕</sup> erhalten. Eine allgemein anwendbare Methode zur Synthese der neuen Körperlasse besteht in der Einwirkung von Sulfenylchloriden und SbCl<sub>5</sub> auf Trialkylphosphite: (RO)<sub>3</sub>P + R'SCl + SbCl<sub>5</sub> → I. Der Zerfall der I verläuft über Phosphoryl-dialkylsulfonium-Verbindungen zu Trialkyl-sulfoniumsalzen.

L. KOLDITZ und A. FELTZ, Jena: Untersuchungen über Fluorozirkonate.

Die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte der Kalium- und Ammonium-fluorozirkonate gestattet Rückschlüsse auf den Hydrolyseablauf und die in wäßriger Lösung auftretenden Ionenarten. Bei der Hydrolyse von KZrF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O oder NH<sub>4</sub>ZrF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O in Wasser erhält man die Verbindung K<sub>1,5</sub>H<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>H<sub>0,7</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O mit nichtstöchiometrischem Kationengehalt. Die Entstehung von Zr<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sup>2-</sup>-Gruppen läßt sich durch Kondensation zweier ZrF<sub>4</sub>OH<sup>-</sup>-Ionen erklären, die sich durch Hydrolyse aus ZrF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen in wäßriger Lösung bilden. In alkalischer Medium führt die Hydrolyse zu ZrF<sub>3</sub>-(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen, denn beim Eintragen von verd. KOH oder NH<sub>3</sub> in eine wäßrige Lösung von K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> entstehen die Dihydroxo-trifluorozirkonate KZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und NH<sub>4</sub>ZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Auch in der wäßrigen Lösung von ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O kann man ein Gleichgewicht zwischen ZrF<sub>4</sub>OH<sup>-</sup> und ZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen annehmen. Beim Eintragen von ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in eine NH<sub>4</sub>Br-Lösung entsteht die Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>1,3</sub>H<sub>0,7</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O. Dagegen erhält man beim Erhitzen von in Wasser suspendiertem ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O die Verbindung ZrF<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O. Aus verdünnter Lösung fällt ZrF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O aus. Die thermische Zersetzung führt beim KZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O zu der polymeren Verbindung KZrF<sub>3</sub>O. NH<sub>4</sub>ZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ergibt über NH<sub>4</sub>ZrF<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> als Zwischenstufe die komplizierte Verbindung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, deren weitere Zersetzung zu dem Oxyfluorid Zr<sub>4</sub>F<sub>10</sub>O<sub>3</sub> führt. Die Zersetzung von ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O führt zu einem Oxyfluorid mit der Zusammensetzung Zr<sub>4</sub>F<sub>14</sub>O, ZrF<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O zerstetzt sich über Zr<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O·2H<sub>2</sub>O als Zwischenstufe zu dem Oxyfluorid Zr<sub>3</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub> und ZrF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O geht bei der thermischen Behandlung in das bekannte Oxyfluorid ZrF<sub>2</sub>O über. Sämtliche Oxyfluoride spalten oberhalb 500 °C ZrF<sub>4</sub> ab, so daß ZrO<sub>2</sub> als Rückstand verbleibt. — Die Radio-Papierchromatographie und -Elektro-

<sup>1)</sup> H. Gehlen, Liebigs Ann. Chem. 563, 185 [1949].

<sup>2)</sup> H.G. Mautner u. W.D. Kumler, J. Amer. chem. Soc. 77, 4076 [1955].

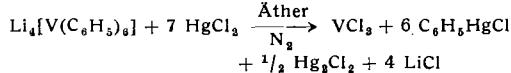
<sup>3)</sup> H. Gehlen u. G. Blankenstein, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>4)</sup> F. Lynen, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 367 [1940].

trophorese ist zur Untersuchung der löslichen Fluorozirkonate und Fluorohydroxozirkonate nicht ohne weiteres geeignet, da sich je nach den Bedingungen des verwendeten Laufmittels relativ schnell Gleichgewichte einstellen, die nicht mehr denjenigen der Ausgangslösungen entsprechen.

E. KURRAS, Jena: Über eine Organo-vanadin-Verbindung.

Aus einer ätherischen Phenyllithium-Lösung und  $\text{VCl}_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_5$  (I) erhält man das kaliumpermanganat-farbige, in Äther leicht lösliche, paramagnetische 4  $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{V}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (II) ( $\mu_{\text{eff}} = 3.85$  B.M.). II ist äußerst oxydations- und hydrolyseempfindlich. Mit Säuren, Wasser, Alkoholen bildet sich augenblicklich Benzol, mit Jod Jodbenzol, mit  $\text{HgCl}_2$  Phenylquecksilberchlorid nach



Wird eine ätherische Phenylmagnesiumbromid-Lösung mit I umgesetzt und das Reaktionsgemisch hydrolysiert, so läßt sich aus dem Rückstand der ätherischen Schicht durch Hochvakuumsublimation und fraktionierte Kristallisation neben Diphenyl der Aromatenkomplex  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}^{\text{O}}$  (III) isolieren. Die Eigenschaften stimmen mit den von E. O. Fischer<sup>6)</sup> angegebenen überein. Die Aufspaltung des Elektronenresonanzsignals ( $g = 1,990$ ) in die 8 Hyperfeinstruktur-Komponenten des  $^{51}\text{V}$  konnte beobachtet werden.

III entsteht auch aus II nach Umsetzung mit wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  und anschließender Hydrolyse, wobei eine Disproportionierungsreaktion nach



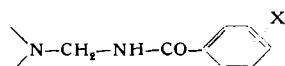
festgestellt wurde. Dieser Versuch macht eine echte Phenylvanadin-Verbindung als Vorstufe für die Aromatenkomplexbildung wahrscheinlich.

ROLAND MAYER und L. JÄSCHKE, Tharandt: Zur Umwandlung von Formaldehyd in Kohlehydrate (vorgetr. von R. Mayer).

Unter "Formose" versteht man das bei der Umsetzung von Formaldehyd im alkalischen Gebiet entstehende Zuckergemisch. Aus der papierchromatographischen Untersuchung der Zuckergemische folgt aber, daß es sich bei der Formosebildung in Gegenwart von  $\text{CaO}$  oder ähnlichen Alkalien bzw. bei Anwesenheit von  $\text{CaCO}_3$  um zwei Reaktionen handelt, die beide über Glykolaldehyd (I) als Primärprodukt verlaufen: Bei Gegenwart von  $\text{CaO}$  o. ä. dimerisiert das Primärprodukt I zu Tetrosen, von denen zwei Moleküle dann in je ein Molekül Pentose (vorrangig Xylose) und Dihydroxy-aceton (II) spalten ( $2\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4$ ;  $2\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_5 + \text{C}_3$ ). Die Hexosen entstehen in bekannter Weise durch Dimerisierung von  $\text{C}_3$  (Dihydroxy-aceton). Entgegen der bisherigen Meinung findet sich als  $\text{C}_3$ -Komponente ausschließlich Dihydroxy-aceton und kein Glycerinaldehyd. Arbeitet man mit  $\text{CaCO}_3$ , so erfolgt keine Dimerisierung von I, vielmehr lagert sich ein weiteres Molekül Formaldehyd an I zu Dihydroxy-aceton (II) an. I und II reagieren dann spontan zur D,L-Ribulose, dem einzigen papierchromatographisch nachweisbaren Zucker, der bei der Umsetzung von Formaldehyd in Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$  entsteht.

J. PÓRSZÁSZ, B. MATKOVICS und S. FÖLDEÁK Szeged: Synthese N-substituierter, auf das Zentralnervensystem wirkender tertiärer Amine.

Es wurden drei Gruppen von Verbindungen hergestellt, die auf das Zentralnervensystem wirken. Die Verbindungen der ersten Gruppe, tert. Aminoessigsäure- und -propionsäureester wurden aus sek. Aminen und Halogenestern synthetisiert; der Amin-Teil ist Pyrrolidin, Piperidin bzw. Morphin. Zur zweiten Gruppe gehören die tert. Amino-zimtsäure-Derivate, in denen der Amin-Rest, Pyrrolidin, Piperidin, Diäthylamin oder Morphin ist. Schließlich wurden Verbindungen mit der allgemeinen Formel



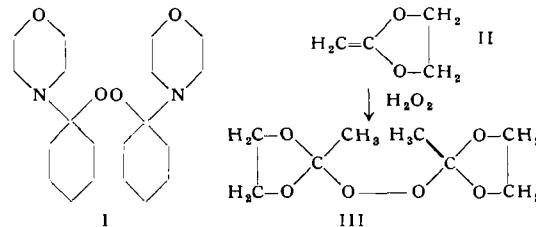
hergestellt (X = Cl, Br, J in o-, m-, p-Stellung). Die Verbindungen der ersten Gruppe wirken nicotinartig, in der zweiten Gruppe dagegen wirken antinicotinartig. Unter den Säureamiden der dritten Gruppe zeigten die p-substituierten Derivate die stärkste Antinicotin-Aktivität an Mäusen.

<sup>5)</sup> E. Kurras, Naturwissenschaften 46, 171 [1959].  
<sup>6)</sup> E. O. Fischer u. H. P. Köbler, Chem. Ber. 90, 250 [1957].

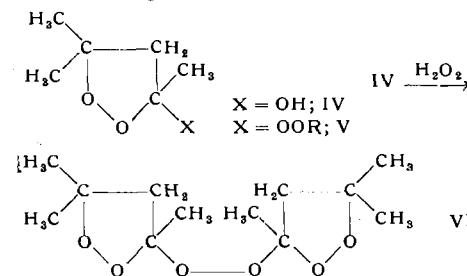
A. RIECHE, ERNST SCHMITZ und E. GRÜNDEN-MANN, Berlin-Adlershof: Anlagerungsreaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Wasserstoffperoxyd wird leicht an olefinische Doppelbindungen angelagert, sofern die Möglichkeit besteht, daß es durch Protonierung zur Bildung von Carbenium-Kationen kommt. Ist das entstehende Kation durch Mesomerie stabilisiert, so verläuft die Anlagerung unter recht milden Bedingungen.

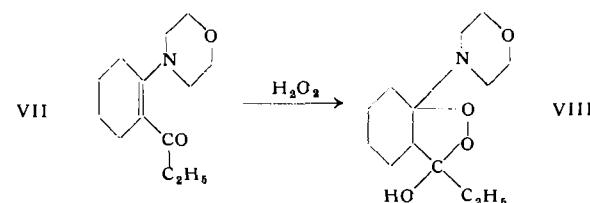
Morpholino-cyclohexen liefert bereits nach 1 min mit ätherischem Wasserstoffperoxyd ein kristallines Peroxyd (I). Keten-acetale (z. B. II) addieren ebenfalls Wasserstoffperoxyd. Die Reaktionsprodukte (z. B. III) besitzen im Zusammenhang mit der Acetalautoxydation<sup>7)</sup> Interesse.



Bei der Epoxidierung von Mesityloxyd mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhielt G. B. Payne<sup>8)</sup> als Nebenprodukt ein cyclisches Peroxyd (IV). Vortr.stellten fest, daß die OH-Gruppe austauschbar ist. Mit Hydroperoxyden entsteht V, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten wir das bisher in seiner Struktur nicht aufgeklärte „Mesityloxydperoxyd“<sup>9)</sup>, dem nunmehr die Formel VI zugeschrieben wird.



Die Anlagerung an Enamine läßt sich mit der Anlagerung an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone kombinieren. Aus einem Enaminketon (VII) entsteht gleichfalls ein cyclisches Peroxyd (VIII).



A. RIECHE und H. SEEBOOTH, Berlin-Adlershof: Der Mechanismus der Carbazol-Synthese nach Bucherer<sup>10)</sup>.

Durch die Feststellung, der Vortr. daß die Zwischenstufen der Bucherer-Reaktion keine Hydrogensulfit-Anlagerungsverbindungen der Ketoform der Naphthole, sondern m-Tetralonsulfonsäuren sind, war es möglich, die bei der Carbazol-Synthese aus Naphthalenen oder Naphthylaminen und Phenylhydrazin in Gegenwart von  $\text{NaHSO}_3$  verlaufenden Umsetzungen in allen Einzelheiten aufzuklären.

Vortr. fanden, daß beim Umsatz von  $\alpha$ -Naphthalen oder  $\alpha$ -Naphthylaminen mit Phenylhydrazin und  $\text{NaHSO}_3$  stabile 1-Tetralonphenyl-hydrazonsulfosäuren-(3) entstehen. Diese bilden unter der Einwirkung von Säuren 1,2-Benzocarbazole, Diamine oder beides. Auch unter dem Einfluß von Laugen können Phenylhydrazonsulfosäuren umgelagert werden.

Die Reaktion von Vertretern der  $\beta$ -Naphthalin-Reihe bleibt nicht auf der Stufe von  $\beta$ -Tetralon-phenylhydrazon-sulfosäuren stehen, sondern verläuft über 1,2-Dihydro-3,4-benzocarbazol-sulfosäuren-(2) zu 3,4-Benzocarbazolen.

Die Carbazolsynthese nach Bucherer kann der Indol-Synthese von E. Fischer parallel gesetzt werden.

<sup>7)</sup> R. Tannenberger, Dissert. T. H. Karlsruhe 1946; M. Lederer, Diplomarbeit T. H. Karlsruhe 1950; R. Criegee in Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. VIII, S. 23, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952.

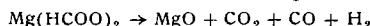
<sup>8)</sup> G. B. Payne, J. org. Chemistry 23, 310 [1958].

<sup>9)</sup> R. Wolfenstein, Ber. dtsc. chem. Ges. 28, 2268 [1895].

<sup>10)</sup> Vgl. Angew. Chem. 70, 52, 312 [1958].

G. RIENÄCKER und W. TOURSEL, Berlin: Beeinflussung einer Festkörperzersetzung durch feste Katalysatoren (vorgetr. von W. Toussel).

In einer Quarzfeder-Thermowaage wurden Magnesiumformiat, Nickelformiat und Mischkristalle beider im Wasserstoff-Strom zersetzt. Es konnte dabei eine neue Art einer Festkörperkatalyse nachgewiesen werden, da Mischkristalle — auch mit sehr wenig Nickelformiat — bei wesentlich tieferen Temperaturen als reines Magnesiumformiat zerfallen. Hierbei handelt es sich um eine spezifisch katalytische Wirkung des durch Zersetzung der Nickel-formiat-Komponente gebildeten Nickels. Dies konnte durch Zersetzung von Gemengen aus Magnesiumformiat und Nickelformiat im Wasserstoff-, Stickstoff-, Kohlenoxyd-Strom sowie im Vakuum bewiesen werden, denn auch Gemenge zerfällt bei weit niedrigeren Temperaturen als reines Magnesiumformiat. Mischkristalle und Gemenge unterscheiden sich nur dadurch, daß in den Gemengen beide Komponenten getrennt zerfallen, während in den Mischkristallen die Nickelformiat-Komponente stabilisiert ist und gemeinsam mit der Magnesiumformiat-Komponente bei Temperaturen zwischen den Zersetzungstemperaturen beider zerfällt. Zersetzung von Gemengen aus Magnesiumformiat mit Kupfer-formiat und Kobaltformiat ergaben, daß Kobalt eine noch stärkere katalytische Wirkung auf den Magnesiumformiat-Zerfall hat als Nickel, Kupfer aber eine viel geringere. Die Aufstellung einer Stoffbilanz nach Analyse der Zersetzungsgase von Magnesium-formiat-Nickelformiat-Gemengen und reinem Magnesiumformiat ergab charakteristische Unterschiede. Das Magnesiumformiat scheint danach in den Gemengen und Mischkristallen durch den katalytischen Einfluß des Nickels überwiegend nach der Gleichung



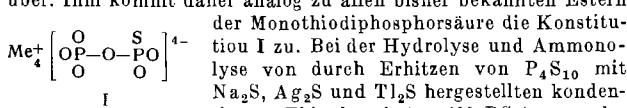
zu zerfallen, während aus reinem Magnesiumformiat auch noch höhere organische Verbindungen und Wasser neben  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und wenig  $\text{H}_2$  gebildet werden.

G. RIENÄCKER und G. BLUMENTHAL, Berlin: Über das Pyridinium-tetrabromoaurat(III); zur Frage des Gold-Atomgewichts (vorgetr. von G. Blumenthal).

Die Eigenschaften des Pyridinium-tetrabromoaurats(III),  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}(\text{AuBr}_4)$ , wurden untersucht mit dem Ziel, gegebenenfalls das Atomgewicht des Goldes zu bestimmen. Eine quantitative Analyse bestätigte die Richtigkeit der Formel dieser von Gubler und Huber dargestellten Verbindung. Sie war unter den angewandten Bedingungen nicht lichtempfindlich und ist in Luft bis  $125^\circ\text{C}$  stabil. Nach der thermischen Zersetzung hinterbleibt reines Gold. Untersuchung der Zersetzungsprodukte ergab, daß sich kein Gold verflüchtigte. Nach weiteren sorgfältigen Prüfungen wurde zur Bestimmung des Atomgewichts Aurat im Quarz-Röhrenschiffchen im Luftstrom thermisch zersetzt, das entstandene Gold ge-glüht und gewogen. Von drei Chargen nach verschiedenen Methoden hergestellten Auraten wurden zehn Bestimmungen ausgeführt. Fünf mußten wegen experimenteller Unzulänglichkeiten von der Berechnung des Atomgewichts ausgeschlossen werden. Die anderen fünf ergaben den Mittelwert  $\text{Au} = 196,99 \pm 0,02$ .

E. THILO und G. LADWIG, Berlin: Darstellung und Eigen-schaften von Thiopolyporphosphenaten.

Das aus  $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ , aus  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + \text{S}$  und  $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9) + \text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$  beim Erhitzen entstehende Monothiodiphosphat  $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S}$ , in dem man auf Grund seiner Darstellung eine ( $-\text{P}-\text{S}-\text{P}-$ )-Bindung annehmen sollte, geht bei der Hydrolyse in  $\text{H}_2\text{S}$  und Pyrophosphat über. Ihm kommt daher analog zu allen bisher bekannten Estern



$\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Tl}_2\text{S}$  hergestellten kondensierten Thiophosphaten ( $\text{MePS}_3)_x$ , von de-

nen das Ag- und Tl-Salz in Wasser und Säuren beständig sind, entstehen dagegen Derivate der Thiomonophosphorsäure, woraus

das Vorliegen von ( $\text{P}-\text{S}-\text{P}$ )-Bindungen

$\text{HO}-\text{P}=\text{S}-\text{S}-\text{P}-\text{CH}$  folgt. Bei der Hydrolyse von Salzen der

$\text{HO}-\text{P}=\text{S}-\text{S}-\text{P}-\text{CH}$  nun endgültig sichergestellten und in Form

ihrer  $\text{Ba}^-$ - und  $\text{N}_4^+$ -Verbindungen isolier-

ten Disulfido-diphosphorsäure II entstehen

bei Spaltung in alkalischem Medium analog

zum Tetrathionat neben elementarem Schwefel Salze der Mono-

thio-mono-phosphorsäure und der Orthophosphorsäure.

Außerdem wurden neu hergestellt  $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{S}$ ,  $\text{Tl}_3\text{PO}_3\text{S}_2$  und

$\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2$ .

W. TREIBS, Leipzig: Elektrophile Substitutionen an nicht-

klassischen Aromaten.

Unkatalysierte elektrophile Substitutionen können zu reaktions-kinetischen Studien an polarisierten, bzw. leicht polarisierbaren organischen Verbindungen Verwendung finden. Sie können dienen:

1. Zur Feststellung negativierter (elektronenreicher) Molekülstellen; 2. Zur Ermittlung des Grades der Polarisation von Molekülen und 3. des Einflusses verschiedenartiger Substituenten auf die Molekülpolarisation.

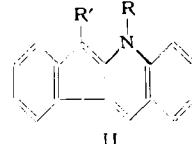
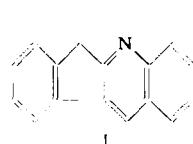
Von den nichtklassischen Aromaten wurden nur diejenigen behandelt, die durch Elektronenverschiebungen zwischen zwei kondensierten Ringen ein Elektronensextett ausbilden, wobei ein Ring aromatisiert wird unter Negativierung benachbarter C-Atome des zweiten Ringes (Azulene, Azalene, Oxalene, Azpenaleue).

Die Zahl der negativierten Molekülstellen dieser Systeme läßt sich am schnellsten durch Deuterierung feststellen. Als kationoide Reagenzien elektrophiler unkatalysierter Reaktionen wurden außer den Reaktionspartnern der klassischen Substitutionen (Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung, Azotierung) Halogenverbindungen mit gelockertem Halogen (Pikryl-, Oxalyl-, Malonylhalogenid, Phosgen) angewendet. Aldehyde konnten außer nach Vilsmeier in einigen Fällen auch direkt aus Aromat und Ameisensäure dargestellt werden.

Die untersuchten nichtklassischen Aromaten reagierten nicht als Diene gegenüber philodienen Partnern, sondern gingen, analog wie Pyrrole, mit ihnen (z. B. Maleinsäureanhydrid), Azodicarbonsäure-ester) substituierende En-Reaktionen ein.

W. TREIBS und W. SCHROTH, Leipzig: Über die Isoform des Indeno-[2,3-b]-chinolins (vorgetr. von W. Schroth).

Die Isoform II des Indeno-[2,3-b]-chinolins I wird durch elektronegative Reste an  $\text{C}_3$  stabilisiert. Verbindungen dieses Typs II lassen sich durch Kondensation entsprechend substituierter 2-Indanone ( $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) mit o-Aminobenzaldehyd oder durch elektrophile Substitution des Indenoquinolins ( $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CHO}, -\text{NO}_2, \text{CH}_3\text{CO}$  u. a.) gewinnen. Die Abkömmlinge der Isoform II zeigen saures wie basisches Verhalten. Bei Umsetzung der aus II gebildeten Alkalialsalze mit Alkylhydogeniden kann der Alkylrest an N oder  $\text{C}_3$  treten.



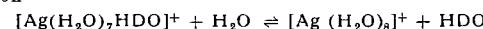
Die durch N-Methyl fixierte Isoform (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) wird durch N-Methylierung von Indenoquinolin<sup>11)</sup> (mit H. Lichtmann) oder vorteilhafter durch Kondensation von 2-Indanon mit N-Methylsälsäure und Decarboxylierung dargestellt. Letzteres Verfahren ist allgemeiner Anwendung fähig.

Die N-Methyl-Isoform (II,  $\text{R} = \text{CH}_2$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) neigt, wie das Indenoquinolin (I), zu elektrophilen Substitutionen an  $\text{C}_3$  ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  u. a.). Auf wechselseitige Übergänge zwischen I und II wurde hingewiesen.

Der Übergang von Indenoquinolin in die Isoform ist mit tiefgreifender Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften verbunden. Während die Verbindungen von Chinolin-Typus farblos sind, zeigen die Abkömmlinge der Isoform intensive, in Lösung Weinrot bis violette Lösungsfarbe. Nach Auswertung des gesamten, bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials darf die Isoform als ein dem Azulen-System isoelektronischer Heterocyclus interpretiert werden.

K. WETZEL und K.-D. SCHUMANN, Leipzig: Über ein elektrochemisches Austauschverfahren zur Isotopenaustraltung.

Bei der Elektrolyse von Lösungen von  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ -Gemischen zwischen Ag-Elektroden findet eine multiplikative Anreicherung von Deuterium im Anodenraum statt, die darauf beruht, daß die Gleichgewichtskonstante K der Isotopenaustrauschreaktion



etwas von dem durch die klassische Statistik gegebenen Wert  $K' = \frac{2}{15}$  verschieden ist. (Außerdem tragen Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten von  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$  und  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_{\text{HDO}}]^+$  zur  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ -Trennung bei). Nach einiger Zeit wird ein (annähernd) stationärer Zustand erreicht, in dem der Strom ausschließlich durch (hydratisierte)  $\text{Ag}^+$ -Ionen transportiert wird. Das an der Kathode in Freiheit gesetzte Kationenwasser bildet eine zur Anode hin gerichtete Flüssigkeitsströmung, die etwas mehr Deuterium transportiert als das in umgekehrter Richtung wandernde Kationenwasser. Aus dem zeitlichen Verlauf der D-Anreicherung

<sup>11)</sup> Vgl. J. W. Armit u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1922, 827; 1925, 1604.

im Anodenraum, für den eine mathematische Behandlung gegeben wurde, ergibt sich  $\varphi = 8 \text{ K} \simeq 1,0028$ .

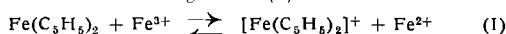
Allgemein können nach dem beschriebenen Verfahren bei Austauschgleichgewichten der Art



auftretende Trenneffekte vervielfacht werden, wenn  $\text{AB}_1$  und  $\text{AB}_2$  Komplexverbindungen des Kations A mit den zu trennenden Neutralteilchen  $\text{B}_1$  und  $\text{B}_2$  sind.

**LEOPOLD WOLF, H. FRANZ und H. HENNIG**, Leipzig: *Ferrocenometrie*.

Bei der Analyse von Chelat-Verbindungen substituierter Ferrocene (Metallbestimmung) fanden Vortr., daß sich das Fe(III)-Ion mittels äthanolischer Ferrocen-Lösung ausgezeichnet titrieren läßt. Das summarische Gleichgewicht (I)



stellt sich in mineralsaurer Lösung in rascher Reaktion scharf zugunsten der rechten Seite ein.  $\text{Fe}^{3+}$  wird in bekannter Weise durch seinen tiefroten Rhodanidkomplex indiziert, während das blaue Ferricinium-Ion  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$  keine farbige Rhodanid-Verbindung bildet. Der Umschlag erfolgt daher von Rot nach Blau.  $\text{Fe}^{3+}$  läßt sich nach (I) ferrocenometrisch auch bei Anwesenheit größerer Mengen von  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , u. a. und insbesondere neben  $\text{Fe}^{2+}$  bestimmen. Starke Oxydations- und Reduktionsmittel können stören. In Verallgemeinerung von (I) bieten sich durch Ersatz von  $\text{Fe}^{3+}$  durch andere oxydierende Schwermetall-Ionen weitere analytische Anwendungsmöglichkeiten.

Reagenzien: Maßlösung von hochgereinigtem Ferrocen in Äthanol 0,01 n (über Monate titerkonstant); Probelösung mit 2,5 bis 10 mg  $\text{Fe}^{3+}$  in 200 bis 250 ml mit Zusatz von 5 ml Ammoniumrhodanid-Lösung 1 n und 10 ml Salzsäure 2 n. Das ferrocenometrische Verfahren hat sich auch im analytischen Praktikum bei vielen Gesteins- und Legierungsanalysen gut bewährt. [VB 357]

## Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

vom 28. bis 30. Juni 1960 in Garmisch-Partenkirchen

Aus den Vorträgen:

**H. RUCK**, Wuppertal-Barmen: *Zur Quellung nativer Cellulosen*.

Die Bestimmung der Kleinwinkelstreuung faserförmigen Materials vereinfacht sich nach einem Vorschlag des Vortr. beträchtlich, wenn man lediglich die Gesamt-Röntgen-Absorption bestimmt und davon die konstante Absorption eines völlig homogen gedachten Präparates gleicher chemischer Zusammensetzung subtrahiert. Die Differenz, die mit dem Anteil der Röntgenabsorption identisch ist, der von der Kleinwinkelstreuung herrührt, liefert dann sofort den Durchmesser der jeweils vorliegenden feinstfibrillären Baueinheiten sowie die spezifische Oberfläche des Systems. Die ermittelten Daten stimmen mit den elektronenoptischen Ergebnissen von Frey-Wyssling sowie Jayme und Koburg gut überein. Es wurden so die Veränderungen der spezifischen Oberfläche bei der Quellung von verschiedenartigen Cellulose-Präparaten verfolgt, wobei Natronlauge unterschiedlicher Konzentration verwendet wurden. Das Verhältnis der Oberflächen im Verlauf dieser Behandlungen, insbes. bei der Mercerisation, lief symbiot mit jenen Relationen, die sich aus dem Vergleich der Wassersorption ähnlicher Proben unter Standardbedingungen ergeben. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die Feuchtigkeitsaufnahme der Cellulose keineswegs ihren intramizellaren Aufbau, sondern in erster Linie die jeweils verfügbare Oberfläche charakterisiert. Aus den Resultaten folgt weiterhin, daß sich 1. genau wie bei Baumwoll-Linters, auch bei Holzzellstoffen die Mikrofibrillen aus Elementarfibrillen (= Mizellenstränge) zusammensetzen, 2. je nachdem die Aufschlußbedingungen die Primärwände der Holzzellen intakt lassen oder aber zerstören, die Quellung zu einer Herabsetzung bzw. Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führt, 3. kann die Wirkung aller Quellungen, auch die der Mercerisation, als vorzugsweise „interelementarfibrillär“ angesprochen werden.

Die Auflösungsgrenze der benutzten Methodik bei Inhomogenitäten liegt in der Größenordnung von 4–5 Å und erweist sich in diesen Bereichen der Elektronenmikroskopie überlegen.

**M. REBEK**, Graz: *Zur Carboxylgruppen-Bestimmung in Cellulose*.

Es wurden Methoden zur Bestimmung der Carboxylgruppen von Cellulose miteinander verglichen. Die wichtigsten Methoden arbeiten nach dem Austauscherprinzip: Dabei werden die Carboxylgruppen zuerst in die Säureform übergeführt und dann die  $\text{H}^{+}$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  ausgetauscht. Systematische Fehler entstehen, wenn beim Austausch starke Säuren frei werden (z. B. HCl), da diese die Zugänglichkeit der Cellulose-Fasern beeinträchtigen. Aus dem gleichen Grunde wurden die Carboxylgruppen vom Vortr. mit Kohlensäure oder durch Elektrodialyse in die Säureform überführt. Des weiteren ergeben sich systematische Unterschiede zwischen 1-wertigen und 2-wertigen zum Austausch dienenden Kationen. Die 2-wertigen Kationen werden teils einstufig, teils 2-stufig gebunden.

Eine neue Methode wurde zum Austausch in wasserfreiem Medium entwickelt: Man bedient sich dabei der farblosen Pseudobase des Kristallvioleths und arbeitet in benzolischer Lösung. Der vom Cellulose-Präparat abgelöste violette Farbstoff wird spektrophotometrisch bestimmt. Die Methode wurde bis zu guter Reproduzierbarkeit entwickelt. Sie ergibt etwas geringere Werte als die obigen Verfahren, was eine Folge des wasserfreien Mediums ist.

**J. SCHURZ**, Graz: *Licht- und Röntgenstreuung an gelösten Cellulose-Derivaten*.

Kettenförmige Makromoleküle besitzen in Lösung die Gestalt eines mehr oder weniger verknüllten Fadens. Durch Vergleich der aus der Lichtstreuung sowie aus der Röntgenkleinwinkelstreuung gewonnenen Verknüpfungsfähigkeiten wurde ein Rückschluß auf eine eventuelle Verzweigung der Cellulose möglich. Außerdem konnte man aus Absolutmessungen der Röntgenstreuung den Assoziationsgrad ausrechnen. Messungen an Cellulose-Derivaten zeigten, daß die organolöslichen Produkte, insbesondere das gut untersuchte Cellulose-nitrat, in verdünnten Lösungen (4–5-proz.) molekular gelöst sind; Anzeichen für Verzweigung wurden nicht gefunden. Die Persistenzlänge beträgt 101 Å, was 20 Glucose-Einheiten entspricht. Diese Knäuelung läßt sich durch ein Kettenmolekül anschaulich machen, bei dem 2 aufeinander folgende Glucose-Einheiten einen Winkel von  $18^\circ$  bilden. Bei Cellulose-acetat sind die Verhältnisse ähnlich einfach, während Derivate wie Viscose, Organoxanthate, Carboxymethylecellulose Komplikationen zeigen, die auf Teilchen übermolekularer Natur zurückgehen dürfen.

**H. KLARE**, Teltow-Seehof: *Über einige spezielle Probleme des Bildungsmechanismus hochfester Celluloseregenerat-Fasern*.

Supercordfäden zeichnen sich durch besondere Festigkeitseigenschaften aus. Diese werden u. a. dadurch erzielt, daß man  $\text{ZnSO}_4$  im Spinnbad benutzt und sog. Modifikatoren zusetzt, was in Verbindung mit einer Verstreckung zu besseren Fadenfestigkeiten führt. Bisher suchte man die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung des langsam zersetzbaren Zinkxanthogenates, was sich aber nach den Untersuchungen des Vortr. nicht aufrechterhalten läßt. Durch Zusatz von Indikatoren ließ sich kinematographisch verfolgen, wie die Spinnlösung in den Viscosefaden mehr oder weniger schnell eindringt und diesen „durchsäuft“. Die Mikraufnahmen zeigten, daß sich um den Faden zuerst eine Haut bildet, die aber unter bestimmten experimentellen Bedingungen leicht aufplatzt und sich vollständig in NaOH auflösen läßt. Es kann also kein Zinkxanthogenat gebildet worden sein. Die Haut konnte isoliert und photographiert werden. Falls kein Modifizier im Spinnbad zugegen war, zeigten sich Querspalten; mit Modifizier versponnen war sie geschlossener und hatte eine gleichmäßige Längsstruktur. Die Haut als solche ist es, die die Diffusion des Spinnbades in den eingehüllten Viscosefaden erschwert und den Fällungsvorgang verlangsamt. An der Hautbildung sind nach Ansicht des Vortr. Zink und Modifizier maßgeblich beteiligt.

**K. GöTZE**, Krefeld, (Diskussion) hält es für wahrscheinlich, daß durch den Modifizier die Kristallisation des Cellulosehydrates gestört wird, und daß sich um den Viscosefaden eine feinporigere Haut bildet als z. B. beim Verspinnen von normalem Reyon. Diese Poren werden bald durch das aus Zinksulfat und Schwefelwasserstoff gebildete Zinksulfid verstopt.

**S. A. RYDHOLM**, Säffle (Schweden): *Mehrstuifenkochung*.

Die Herstellung von Sulfitzellstoff in mehr als einer Kochstufe gewinnt an Verbreitung. Ein Verfahren, das sich in der ersten Stufe Natriumbisulfits oder Natriumsulfits ( $\text{pH} 4$  oder aber  $\text{pH} 8$ ) und in der zweiten Stufe Natriumbisulfits und schwefliger Säure ( $\text{pH} 2$ ) bedient, ist besonders geeignet Kiefer aufzuschließen. Das Pinosylvin (eine Phenolsubstanz des Kiefernholzes) kondensiert unter den üblichen Bedingungen der Sulfitkochung mit Lignin und macht letzteres reaktionsunfähig. Außerdem stören der Harzgehalt der Kiefer und die große Dichte des Kernholzes, wel-