

che das Eindringen der Aufschlußflüssigkeit erschweren. Die Kondensation überwiegt im sauren pH-Bereich. Die Aufschlußschwierigkeiten werden überwunden, wenn man im neutralen oder schwach sauren Medium (1. Kochstufe) das Lignin sulfoniert und so die Kondensation in der 2. sauren Stufe blockiert. Ein weiterer Vorteil des genannten 2-Stufen-Verfahrens ist die höhere Zellstoffausbeute. Im neutralen Medium der 1. Stufe werden nämlich Glucomannane (eine Komponente der Hemicellulosen) gegen die Hydrolyse der 2. Stufe unempfindlich gemacht. Das Verfahren ist auch in Gebrauch, um die Aufschlußschwierigkeiten von in Rinde geflöttem Holz zu beheben. Hier sind es die Gerbstoffe der Rinde, die in das Holz hineindiffundieren und beim Aufschluß kondensieren können.

Um Hoch-Alphazellstoff zu erzeugen, wird eine andere Kombination, nämlich eine saure und eine alkalische Kochstufe angewandt, wobei die saure Kochstufe die Hemicellulosen soweit abbaut, daß ihre normale Alkaliresistenz verloren geht. Wenn das Herauslösen des Lignins hauptsächlich in der 2. Stufe geschieht, spricht man von Vorhydrolyse-Sulfatkochung, die schon seit längerer Zeit zur Herstellung von Zellstoffen für die chemische Weiterverarbeitung benutzt wird. Nach Sivola kann man die Delignifizierung auch in die 1. Stufe verlegen. Man verwendet dabei Bisulfat (pH 4) oder Bisulfat + Schweflige Säure (pH unter 2) und schließt als 2. Stufe eine Sodakokung an, die in erster Linie Hemicellulosen entfernt. Solche Hoch-Alphastoffe lassen sich mit einem gewissen Qualitätsabstand gegen Vorhydrolyse-Sulfat zur Cordherstellung verwenden. Es ist auch möglich, nach diesem Verfahren besonders feste Papierzellstoffe herzustellen.

H. BUCHER, Attisholz (Schweiz): Zur Topochemie des Holzaufschlusses.

Wie an Mikrophotographien gezeigt wurde, quillt bei überwiegender Delignifizierung in besonderem Maße die Faserwand. Bei rascher und energetischer Hydrolyse dagegen werden einzelne Wandteile (Mittelschicht, Außenschicht und Sekundärwand, Tertiärwand) partiell angegriffen.

Wenig erforscht ist die Topochemie der Kohlenhydrat-Spaltung. Hierzu wurden Versuche mit Reaktivfarbstoffen vorgenommen. Diese verbinden sich durch Veresterung mit den primären Hydroxylgruppen der Cellulose. Sobald bei der Hydrolyse ein Abbau von Kohlenhydraten eintritt, verändert sich die Farbe eines mit ¹⁴Cibacronbrillantorange G angefärbten Holzes (vermutlich Glucosid-Bildung). Das besondere Interesse galt den Erscheinungen am gefärbten Holz. Saure Chlorit-Lösung entfärbt den Farbstoff in der Faserwand. Auf diese Weise kann gezeigt werden, daß nicht nur alkalische, sondern auch saure Lösungen durch die Faserwand hindurch zur Mittellamelle diffundieren und nicht von den Tüpfeln her, wie gelegentlich angenommen wurde. Wegen ihres hohen Gehaltes an Pentosanen und Uronsäuren, die keine primären Hydroxyl-Gruppen aufweisen, wird die Tertiärwand von Reaktivfarbstoffen nicht gefärbt. Durch schonende und kontrollierte Hydrolyse konnte die Tertiärwand von Fichtenholz aufgelöst werden, ohne daß die übrige Zellwand angegriffen wurde. Das Hydrolysat der Tertiärwand enthält verschiedene Zucker in folgenden molaren Verhältnissen (bezogen auf Galactose = 1): Xylose (3,3), Mannose (1,8), Arabinose (1,2), Glucose (<0,2). Uronsäuren, deren Anwesenheit durch ¹⁴Viktoriablau B angezeigt wird, ließen sich hier nicht nachweisen. Möglicherweise sind sie in schwer hydrolysierbare Körnchen eingebaut, in die die Tertiärwand zerfällt.

G. JAYME und **G. HUNGER**, Darmstadt: Das elektronenoptische Raumbild von Zellstoff und Papier.

Die Erscheinungen bei der Trocknung von Cellulosefasern wurden an stereo-elektronenoptischen Aufnahmen dreidimensional deutlich gemacht. Beim Trocknen fallen die Fasern nicht zu einem flachen Bündchen zusammen, sondern nehmen die Form einer Mulde oder eines Doppel-T-Trägers an. Spätholzfasern behalten demgegenüber meist ihre Form, nur an der Oberfläche zeigen sie Trocknungsröthen. Es wurden die drei Haupttypen der Faser-Faser-Bindung in Zellstoff- und Papierblättern gezeigt, die lamellenförmige Primärwandbindung, die strangartige Sekundärwandbindung und die Kontaktbindung Faser auf Faser, deren vormalige Haftungspunkte an voneinandergerissenen Fasern erkannt werden konnten. Die Einwirkung mechanischer Abriebkräfte während der Kochung und schließlich eine fortschreitende Mahlung haben zur Folge, daß der Faserfeinbau zunehmend zerstört wird und aus den Faser-Faser-Blättern sich mehr und mehr Fibrillen-Fibrillen-Blätter bilden. Weitere Stereobilder zeigten Füll- und Leimstoffe im Papier sowie die Wirkung einer Glättung auf die Papieroberfläche, die zu einer verblüffend gut sichtbaren Amorphisierung der Oberfläche führt. Beim Bedrucken und Beschreiben werden die Druckfarbteilchen sowie die Bleistiftbestandteile nur an den höchsten Fasererhebungen abgestreift; dem-

gegenüber war die Randlinie eines Druckbuchstabens auf gestrichenem Papier von großer Schärfe. Schließlich ergab noch die Untersuchung einer Tintenschrift, daß die getrocknete Tinte mit ihrer kolloidalen Begleitsubstanz einen amorphen Film über die Fasern hinweggezogen hatte, der in den Faserporen durchhing und hier durch die Trocknungskräfte zum Teil eingerissen war. [VB 360]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der T.H. Aachen

am 28. Juni 1960

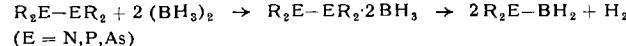
H. NÖTH, München: Neuere Ergebnisse aus der Chemie der Bor-Stickstoff-Verbindungen.

Borhalogenide reagieren mit N-Alkyl-borazanen unter Liganden austausch nach

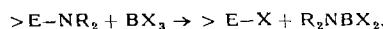


Die so darstellbaren N-Alkyl-B-monohalogen-borazane lagern sich an Amine unter Bildung von Borazylammoniumsalzen $[H_2B(NR_3)(NR_3')X]$ an. Analog können Borazylammoniumsalze des Typs $[R_2B(NR_3)_2]X$ ($R = C_6H_5$, Alkyl, Cl) dargestellt werden.

Ausgehend von der Spaltung des Tetramethyl-hydrazins, Tetramethyl-diphosphins und Tetramethyl-diarsins durch Diboran nach



wurde die Einwirkung von Diboran auf Dimethylamino-Derivate der Elemente B, Si, P, As und S untersucht. Zunächst entstehen BH_3 -Addukte. Diese zersetzen sich unter Bildung von N-Dimethylborazan, Dimethylamin, oder N-Dimethyl-borazin, was auf eine Einleitung der Spaltung der Element-Stickstoff-Bindung durch Hydrid-Verschiebung schließen läßt. Analog spaltete die Borhalogenide die Element-Stickstoff-Bindung:



Für diese Reaktionen wird eine Vierzentrenreaktion diskutiert, in die sich auch die Spaltungsreaktion unter Hydrid-Verschiebung einordnen läßt. Die präparative Auswertung führte beim Hexamethyl-disilazan zu folgenden Verbindungen: $B[NHSi(CH_3)_3]_3$, $[HNBNHSi(CH_3)_3]_3$ und $[CIBNH]_3$ bei der Einwirkung von Borchlorid; $RB(NHSi(CH_3)_3)_2$ und $[RBNH]_3$ bei der Einwirkung von Alkyl- oder Arylbordichlorid; $R_2BNHSi(CH_3)_3$ und R_2BNHBR_2 bei der Einwirkung von Dialkyl-borchlorid. Umsetzungen von Hexamethyl-disilazan mit Borhalogeniden, Y_nBX_{8-n} ($X = \text{Halogen}, Y = \text{Alkyl-, Aryl, RO, } R_2N, RS$), erwiesen sich ganz allgemein als zur Einführung der NH-Gruppe in Bor-Verbindungen geeignet.

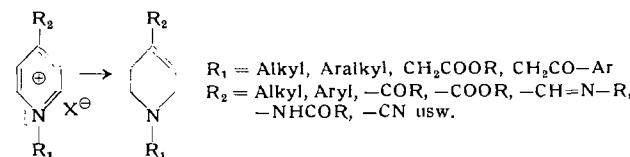
Durch Reduktion von $(R_2N)_2BCl$ mit Na-K-Legierung wurde $(R_2N)_2B - B(NR_2)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) dargestellt. Die Verbindungen reagieren mit Wasser unter Bildung von $B_2(OH)_4$, mit ROH zu $B_2(OR)_4$ und mit BCl_3 u. a. zu B_2Cl_4 . Analog gab $(R_2N)BCl_2$ (R_2NB). [VB 356]

Chemisches Institut der Universität Gießen

am 21. Juni 1960

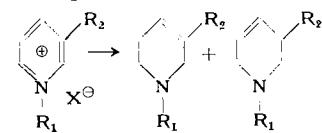
K. SCHENKER, Basel: Die Chemie partiell hydrierter Pyridine.

Die Reduktion substituierter Pyridinium-Verbindungen mit Natriumborhydrid wurde untersucht. 1,4-disubstituierte Pyridiniumsalze liefern mit einem Überschuß von Natriumborhydrid in wäßrig-methanolischer Lösung in ausgezeichneten Ausbeuten die entspr. 1,2,5,6-Tetrahydropyridine.



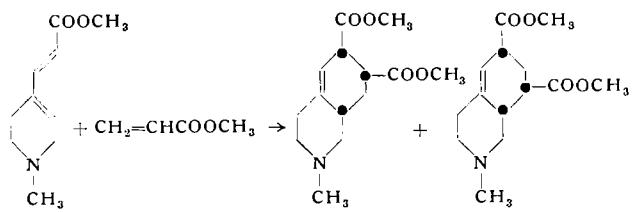
Substituenten haben keinen Einfluß auf das Ergebnis der Reduktion; darin enthaltene reduzierbare Gruppen werden ebenfalls reduziert.

Im Gegensatz dazu lassen sich bei der Reduktion von 1,3-disubstituierten Pyridinium-Verbindungen im allgem. sowohl 1,2,5,6- wie auch 1,2,3,6-Tetrahydropyridine isolieren, wobei die erstgenannten meist überwiegen.



R_1 kann das Verhältnis der Isomeren stark beeinflussen, und in einzelnen Fällen konnte nur ein einziges Produkt gefaßt werden. Eine Ausnahme macht das 1-Methyl-3-cyan-pyridiniumjodid ($R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CN}$), bei dessen Reduktion in gleichen Mengen 1-Methyl-3-cyan-1,2,5,6-tetrahydropyridin und 1-Methyl-3-cyan-1,6-dihydropyridin entstehen. Letzteres zeigt eine erstaunliche Reaktionsfreudigkeit mit Dienophilen (z. B. Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril), wobei die erwarteten Diels-Alder-Addukte gebildet werden.

Die Anlagerung von Acrylsäure-methylester an β -[1-Methyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridyl-(4)]-acrylsäuremethylester führt zu einem Gemisch von isomeren bicyclischen Diestern, deren Struktur durch Umlagerungsreaktionen bewiesen werden konnte.

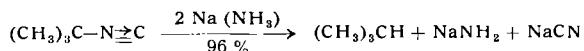


GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

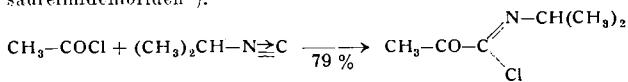
am 29. Juni 1960 in Elberfeld

I. UGI, München: Neues über Isonitrile (nach Arbeiten mit F. Beck, F. Bodesheim, U. Fetzer, R. Meyr, K. Rosendahl, C. Steinbrückner und E. Wischhäfer).

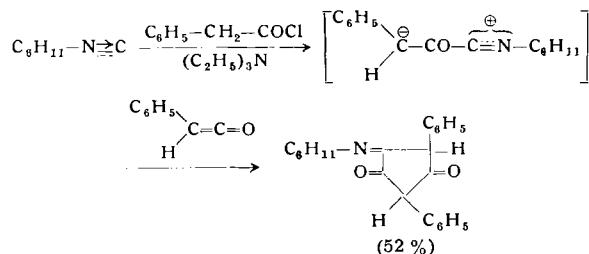
In flüssigem Ammoniak gelöste Alkali- und Erdalkalimetalle (Li, Na, Ca) spalten Isonitrite (tert.-Butyl-, n-Dodecyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, p-Tolyl-, 2,6-Dimethyl-phenyl-isocyanid) bei Sauerstoff-Aussetzung fast quantitativ.



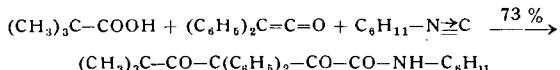
Carbonsäure-chloride (Acetyl-, Propionyl-, n- und iso-Butyryl-, Pivalyl-, Benzoyl- und Oxalylchlorid) werden von Isonitrilen (Isopropyl-, n- und tert.-Butyl- und Cyclohexyl-isocyanid) in 50 bis 80-proz. Ausbeute addiert unter Bildung von α -Ketocarbon-säureimidchloriden¹⁾.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ihrer teilweise unter Fragmentierung verlaufender Hydrolyse und Aminolyse wurde mit einem von den Vorträgen entwickelten selbstregistrierenden Leitfähigkeitsgerät gemessen. Mit Ketenen (Phenyl-, p-Chlorphenyl-, p-Methoxyphenyl- und Diphenylketen) bzw. den entspr. Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin reagieren Isonitrile (Äthyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, 2,6-Dimethyl-phenyl-isocyanid) unter Bildung fünfgliedriger Ringe.



Als Ringschlußmechanismus ist eine dipolare 1,3-Addition²⁾ in Betracht zu ziehen. Läßt man die Reaktion in Gegenwart von Carbonsäuren (Chloressigsäure, Pivalinsäure, Brenztraubensäure, Malonsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Diphenylsäure) ablaufen, so resultieren α,γ -Diketo-carbonsäure-amide³⁾:

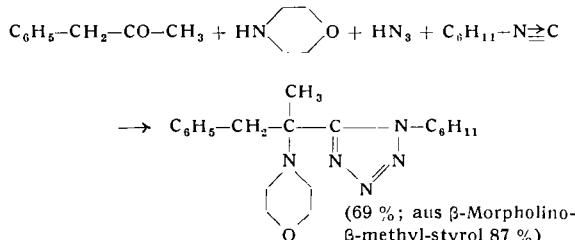


¹⁾ Vgl. J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 297 [1894].

²⁾ R. Huisgen: Theoretische Chemie und Organische Synthese. Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

³⁾ Im Zusammenhang mit diesem Reaktionstypus danke ich Prof. C. Stevens (Wayne, Mich.) für wertvolle Anregungen.

An der Bildung von 1-Cyclohexyl-5-[amino-alkyl]-tetrazolen (mit Cyclohexyl-isocyanid und Azid als nucleophilem Partner) wurden Grenzen und Möglichkeiten des Kondensations-Prinzips⁴⁾



studiert. Als Carbonylkomponente reagieren Formaldehyd, n- und iso-Butyraldehyd, Tetrahydro-benzaldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Cyclohexanon und Phenylaceton; als Aminkomponente Ammoniak, Methylamin, Isopropylamin, n- und tert.-Butylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, m-Chloranilin, α -Aminopyridin, β -Alanin, Dimethylamin, Diacetylamin, N-Methylanilin, Pyrrolidin, Morphin, Piperazin, Hydrazin und Acylhydrazine; Kondensationsprodukte wie Dipiperidino-methan, Methylen-tert.-butylamin, n-Butyl-imino-cyclohexau, Aceton-isopropylimin, α -Morpholino-styrol, β -Morpholino- β -methyl-styrol, 2-Phenyl-4,4-dimethyl- Δ 3-thiazolin sowie 2-(1'-carboxy-1'-äthyl)-4,4-dimethyl- Δ 3-thiazolin können ebenfalls eingesetzt werden. [VB 358]

GDCh-Ortsverband Mülheim/Ruhr

am 1. Juli 1960

S. MEIBOOM, New York: Nuclear magnetic resonance studies of fast chemical reactions.

Die Geschwindigkeit von Protonenaustauschreaktionen mit Halbwertszeiten bis herab zu 10^{-3} sec kann auf zweierlei Weise mit Hilfe der Protonenresonanz-Spektroskopie untersucht werden: 1. Befinden sich die austauschenden Protonen in verschiedener Umgebung, so wird mit abnehmender Verweilzeit des Protons eine Linienverbreiterung eintreten, bis bei $\tau = 1/\delta$ (δ = Unterschied der chemischen Verschiebung in beiden Umgebungen) eine breite Linie erhalten wird, die bei weiter abnehmendem τ durch exchange narrowing immer schärfer wird. 2. Die durch ein Proton bewirkte Hyperfeinstruktur einer Nachbargruppe hängt in gleicher Weise von der Geschwindigkeit von Austauschreaktionen dieses Protons ab. Als Beispiel für 1. dient eine Mischung von H_2O_2 und H_2O , deren Protonenresonanz in Abhängigkeit von pH und Konzentration untersucht wurde⁵⁾. Als Beispiel für 2. dient die Dublettaufspaltung des N-Methyl-Signals in Methylacetamid durch das N-ständige Proton⁶⁾. In neuerer Zeit wurde die Protonenaustauschreaktion in reinem Wasser untersucht. Bei einer ^{17}O -Anreicherung auf 0,2 % macht sich die Wechselwirkung mit dem ^{17}O -Kernspin ($s = 5/2$) durch eine geringfügige Linienverbreiterung des H_2O -Signals bemerkbar. Wegen der Kleinheit des Effektes mußte die Linienbreite nach einem anderen Verfahren bestimmt werden: Durch schnelle adiabatische Magnetisierung der Probe, die einmal über die ganze Signalbreite und das andere Mal bis zum Signalmaximum reicht, gewinnt man die Abklingzeit zweier Relaxationsprozesse T_1 und T (H_1), aus denen nach $\frac{1}{T}(\text{H}_1) - \frac{1}{T_1} = \Delta$ die Linienbreite bestimmt werden kann. Daraus gewinnt man für die Austauschreaktion die kinetische Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = k_1 [\text{H}^+] + k_2 \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

wobei $k_1 = (10,6 \pm 4) \cdot 10^9 \text{ l/M} \cdot \text{sec}$ und $k_2 = (3,8 \pm 1,5) \cdot 10^9 \text{ l/M} \cdot \text{sec}$ sind. Die Linienbreite geht zwischen $\text{pH} = 5$ und 9 durch ein Maximum mit einem kleinen Minimum bei $\text{pH} = 7$. In Übereinstimmung damit befinden sich Messungen der zu einem Triplet aufgespaltenen ^{17}O -Resonanz. Interessant ist, daß nach unveröffentlichten Messungen die einfache Protoneuressonanz des Cyclohexans bei Abkühlung in Freon unter -71°C in ein Dublett aufspaltet, das bei weiterer Abkühlung weitere Hyperfeinstruktur zeigt. Cycloheptan zeigt auch bei -160°C noch keine Aufspaltung, während beim Cyclooctan ein Quartett beobachtet wird. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Aufspaltung errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 12 kcal/Mol für die Isomerisierung zwischen axialen und äquatorialen Protonenstellungen, die nicht mit der Sessel-Wannen-Isomerie zu verwechseln ist. [VB 351]

⁴⁾ I. Ugi u. C. Steinbrückner, Angew. Chem. 72, 267 [1960].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 2630 [1958].

⁶⁾ Ebenda 81, 62 [1959].