

H. H. Strain, J. biol. Chemistry **105**, 523 [1935]. — (12) F. Kögl u. Mitarbeiter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **228**, 101 [1934]. — (13) W. Koschura, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 761 [1934]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **229**, 103 [1934]. — (14) A. Winterstein u. G. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 263 [1933]. — (15) Hayashi, Chem. Ztrbl. **1933**, I, 2926; Schwz. Pat. 125334; Chem. Ztrbl. **1928**, II, 1797. — (16) H. Brockmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **221**, 127 [1933]. — (17) L. Zechmeister u. P. Tuzson, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 170 [1934]. — (18) R. Kuhn u. H. Brockmann, ebenda **66**, 407 [1933]. — (19) R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **197**, 141 [1931]. — (20) R. Kuhn u. H. Brockmann, ebenda **213**, 192 [1932]. — (21) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1746 [1933]. — (22) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, ebenda **67**, 339 [1934]. — (23) L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, Liebigs Ann. Chem. **509**, 269 [1934]. — (24) L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 422 [1936]. — (25) O. Eckart, Chemiker-Ztg. **60**, 153 [1936]. — (26) P. Karrer u. O. Walker, Helv. chim. Acta **XVI**, 625 [1933]. — (27) R. Kuhn u. H. Brockmann, Liebigs Ann. Chem. **516**, 95 [1935]. — (28) R. Kuhn

u. H. Brockmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **206**, 41 [1932]. — (29) H. Brockmann u. O. Völker, ebenda **224**, 193 [1934]. — (30) P. Karrer u. O. Walker, Helv. chim. Acta **XVII**, 43 [1934]. — (31) A. Winterstein u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1079 [1935]. — (32) O. Diels u. H. F. Rickert, ebenda **68**, 267 [1935]. — (33) R. Tschesche u. H. A. Offe, ebenda **68**, 1998 [1935]. — (34) F. Kögl u. W. B. Deijs, Liebigs Ann. Chem. **515**, 32 [1935]. — (35) R. Kuhn u. H. Kaltschmitt, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 128 [1935]. — (36) H. v. Euler u. E. Adler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**, 246 [1936]. — (37) W. Koschura, ebenda **239**, 89 [1936]. — (38) W. Graßmann u. O. Lang, Collegium **1935**, 114; W. Graßmann, ebenda **1935**, 401. — (39) A. Winterstein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 51 [1932]. — (40) A. Winterstein u. K. Schön, ebenda **230**, 152 [1934]. — (41) R. Kuhn u. A. Winterstein, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 326 [1931]. — (42) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, ebenda **65**, 1880 [1932]. — (43) A. Winterstein u. Mitarbeiter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**, 163 [1934]. — (44) R. Kuhn u. H. Brockmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 894 [1932]. — (45) A. Winterstein u. G. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 247 [1933]. [A. 41]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

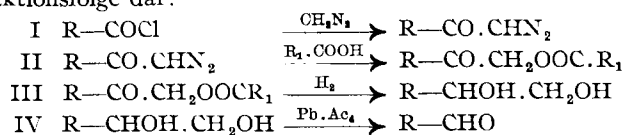
Darmstadt, vom 24.—26. April 1936.

Freitag, den 24. April 1936, 15 Uhr.

Vorsitzender: Staudinger.

Ch. Grundmann, Heidelberg: „Über ein neues Verfahren zur Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde.“

Aus Säurechloriden ( $R\cdot COCl$ ) und überschüssigem Diazomethan entstehen, wie F. Arndt gezeigt hat, fast ausschließlich Diazoketone der allgemeinen Formel ( $R\cdot CO\cdot CHN_2$ ). Diese verlieren bei der Einwirkung wasserfreier organischer Säuren Stickstoff und gehen dabei in die Ester von 1,2-Ketoalkoholen ( $R\cdot CO\cdot CH_2\cdot OOCR_1$ ) über. Durch Reduktion mit Aluminium- oder Magnesiumalkoholaten nach Meerwein und Ponndorf geben diese unter Verlust der Acylgruppe (durch Umesterung) direkt die entsprechenden 1,2-Glykole ( $R\cdot CHOH\cdot CH_2OH$ ). Die Spaltung der Glykole mit Bleitetraacetat liefert schließlich die Aldehyde ( $R\cdot CHO$ ). Das nachstehende Schema stellt die Reaktionsfolge dar:



Das Verfahren empfiehlt sich zur Darstellung von auf anderen Wegen schwer zugänglichen Aldehyden, zumal die Ausbeuten in allen Stufen durchweg befriedigend sind, so daß man die Aldehyde in vielen Fällen in einer Ausbeute von 60—70%, auf das angewandte Säurechlorid berechnet, erhalten kann. Nicht darstellbar sind nach dieser Methode  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Aldehyde; in diesem Falle lagert die Doppelbindung bei der Darstellung des Diazoketons gleichzeitig Diazomethan unter Bildung von Pyrazolinen an. Nach diesem Verfahren wurden bisher dargestellt aus den entsprechenden Carbonsäuren: Benzaldehyd, Stearinaldehyd, Oleylaldehyd, Elaidylaldehyd, Undecenaldehyd,  $\beta$ -Hexenaldehyd und Dihydromucondialdehyd.

S. Skraup, Würzburg: „Zur biologischen Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren.“

Referat fehlt.

G. Rienäcker, Freiburg i. Br.: „Katalytische Studien an Legierungen“ (gemeinsam mit W. Dietz und G. Wessing).

Als Beispiel einer Zerfallsreaktion an einfachen Mehrstoffkatalysatoren wurde der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Silber-Kupfer-, Silber-Gold-, Kupfer-Gold- und Kupfer-Palladium-Legierungen untersucht. Die Metalle lagen in kompakter Form (Draht oder Blech) vor.

In dem eutektisch erstarrenden System Silber-Kupfer sind die gemessenen Aktivitäten des Zerfalls an Legierungen größenordnungsmäßig gleich denen an reinen Metallen. Die Aktivierungsenergien ändern sich jedoch sehr stark: bei Legierungen, die aus überschüssigem Kupfer, eingebettet in Eutektikum, bestehen, wurde starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie (bis 17,3 kcal), also Verstärkung, beobachtet, dagegen bei Silberüberschuß und beim Eutektikum selbst starke Abschwächung (bis 27,7 kcal). In der Mischkristallreihe Silber-Gold liegen Aktivitäten und Aktivierungsenergien im wesentlichen zwischen denen der Komponenten, es herrscht also additives Verhalten. In der Mischkristallreihe Kupfer-Gold liegt bei ungeordneter Atomverteilung eine Verstärkung vor: Die Aktivierungsenergie des Kupfers (rund 24 kcal) bleibt auch trotz Beimischung des Goldes (29 kcal) erhalten, die Aktivitäten übersteigen die des Kupfers. Die Legierung  $Cu_3Au$  mit geordneter Atomverteilung unterscheidet sich in katalytischer Hinsicht von  $Cu_3Au$  ungeordnet: Die Aktivierungsenergie ist gegenüber der ungeordneten Legierung stark erniedrigt (21,3 kcal), die geordnete Phase ist demnach ein Katalysator höherer Wirksamkeit. Änderungen des Feinbaus beeinflussen also die katalytischen Eigenschaften. Ähnliche, noch stärkere Effekte wurden auch an Kupfer-Palladium-Legierungen beobachtet.

Die Ergebnisse der Messungen werden im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften der Legierungen besprochen.

Vorsitzender: Kränzlein.

A. Simon, Dresden: „Über Konstitutionsfragen bei den Säuren des Phosphors.“

Angesichts der großen Bedeutung der Herstellung und Kenntnis der Konstitution der Phosphorsäuren und deren Salze, vor allem für keramische Probleme, haben wir Methoden zur Reindarstellung der Glieder der homologen Reihe  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$ ,  $PH_3O$  und  $PH_4^+$  bzw. deren Salze ausgearbeitet und mit Hilfe der Schwingungsspektren näher zu untersuchen begonnen. Die Ergebnisse liegen vor für die ersten 3 Glieder dieser Reihe und für die entsprechenden Salze. Entgegen der bisherigen Ansicht ergibt sich einwandfrei, daß  $H_3PO_4$  auch 100%ig in der aci-Form (keine  $H_2O$ - oder  $OH$ -Bande) vorliegt und der Phosphor als koordinativ 4wertig mit den 4 Sauerstoffatomen ein Tetraeder bildet, das durch die 3 Wasserstoffkerne eine geringe Deformation erleidet. Die hohe Symmetrie des  $PO_4$ -Radikals drückt sich in der Linienarmut der Spektren (3 bzw. 4 Linien im Einklang mit den Placehschen Auswahlregeln, die für das Tetraeder 4 Linien fordern) aus. Die zu

erwartende, einer totalsymmetrischen Tetraederschwingung zuzuordnende Linie hoher Intensität ist vorhanden. Die festgestellte koordinative Vierwertigkeit des Phosphors bedingt, daß bei  $\text{H}_3\text{PO}_3$  1 H und bei  $\text{H}_3\text{PO}_2$  2 H zum Aufbau des Tetraeders (Pyramide) herangezogen und somit homöopolar gebunden werden. Dementsprechend treten hier die aus dem  $\text{PH}_3$ -Spektrum bekannten P-H-Frequenzen, und zwar bei  $\text{H}_3\text{PO}_2$  mit gesteigerter Intensität auf. Die Symmetrie nimmt erwartungsgemäß von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über  $\text{H}_3\text{PO}_3$  zu  $\text{H}_3\text{PO}_2$  ab, was sich durch das Auftreten von 6 bzw. 7 Linien und den entsprechenden Intensitätsänderungen der Tetraederschwingung erkennen läßt. Der Tetraeder-Wasserstoff ist in  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wesentlich fester gebunden als in  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Die Salze verhalten sich ähnlich, jedoch wirken die großen Alkali-Kationen wesentlich weniger polarisierend, wodurch die Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff fester wird.

Bei Untersuchungen, die in Analogie zur  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei dem Monohydrat der Salpetersäure ausgeführt wurden und der Existenz der Orthosalpetersäure galten, zeigt sich, daß auch knapp unterhalb des Schmelzpunktes das Spektrum dieses Monohydrates identisch ist mit dem der Salpetersäure, also mehrere  $\text{NO}_2$ -Frequenzen aufweist. Im festen Zustande fehlen dagegen sowohl bei der 100%igen  $\text{HNO}_3$  wie dem Monohydrat die den  $\text{NO}_2$ -Schwingungen zugehörigen Frequenzen ebenso wie die  $\text{H}_2\text{O}$ -Bande. Man erhält den festen Alkalinitraten sehr ähnliche Spektren, die wesentlich linienärmer sind. Es treten nur die auch bei festen Nitraten beobachteten  $\text{NO}_3$ -Frequenzen stark auf. Da diese Versuche noch nicht völlig abgeschlossen sind, ist die letzte Entscheidung über die Existenz der Orthosalpetersäure noch nicht zu fällen.

*Aussprache:* Kränzlein, Frankfurt a. M., weist auf die sicher sehr schwierigen Untersuchungen bei der Auswertung der Ramanspektren hin, weil die untersuchten Modelle auch nur schwer rein darzustellen sind. Komplexbildungen, wie sie bei der Phosphorsäure vom Vortr. beobachtet wurden, können z. B. bei Triarylphosphaten nicht auftreten. — Vortr.: Untersuchungen von Estern der verschiedenen Phosphorsäuren sind bereits im Gange, so z. B. beim Trimethylester.

F. Fehér, Dresden: „Über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds.“

Es sind bisher für die räumliche Anordnung der Sauerstoff und Wasserstoffatome im Wasserstoffsuperoxyd 6 Vorschläge gemacht worden. Zur Entscheidung, welcher von diesen den Tatsachen entspricht, werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten herangezogen. Das große Dipolmoment ist nur 1. mit der Wannenform, 2. mit frei drehbaren OH-Gruppen, 3. mit einer Form, in der die OH-Gruppen gegeneinander um  $90^\circ$  verdreht sind, verträglich. Wie das Ramanspektrum des 100%igen Wasserstoffsuperoxyds zeigt, sind Zahl und Lage der beobachteten Frequenzen mit der letztgenannten und mit der Wannenform verträglich. Auf Grund der Röntgenstrukturanalyse des kristallisierten Wasserstoffsuperoxyds bei tiefer Temperatur (*Laue*-Aufnahmen, Drehkristall, Goniometer und *Debye*-Aufnahmen) muß man feststellen, daß das Wasserstoffsuperoxyd in der tetragonalen hemiedrischen Kristallklasse kristallisiert. Die Statistik der gefundenen Röntgeninterferenzen führt bei Beachtung der Intensitäten der Reflexe auf die Raumgruppe  $D_{2d}^2$ . In der tetragonalen Elementarzelle  $a = 4,02$ ,  $b = 8,02$ , sind auf Grund der Dichte 4 Wasserstoffsuperoxydmoleküle vorhanden. Die Sauerstoffatome liegen auf Symmetrieebenen. Die Wasserstoffatome werden ebenfalls auf diesen Ebenen liegen. Es ergibt sich somit für das Wasserstoffsuperoxyd im festen Zustand mit großer Wahrscheinlichkeit ein ebenes Modell.

*Aussprache:* Theilacker, Tübingen: Das Fehlen einer Doppelfrequenz im Ramanspektrum schließt das Vorhandensein freier Drehbarkeit nicht aus, da *Kohlrausch* das Auftreten solcher Doppelfrequenzen bei Ätherderivaten nicht mit freier Drehbarkeit sondern mit dem Vorhandensein einer diskreten *cis*- und *trans*-Form erklärt. — v. Antropoff, Bonn: Welche Temperaturen hatten die Kristalle während der Aufnahme? In der Nähe des Schmelzpunktes ist eine Rotation der Molekeln und dadurch eine höhere Symmetrie

zu erwarten als bei tieferen Temperaturen. — Vortr.: Die Aufnahmen wurden meist bei  $-25^\circ$ , aber auch bei  $-40^\circ$  durchgeführt; es ergab sich dabei kein Unterschied. Knapp unterhalb des Schmelzpunktes sind keine Aufnahmen gemacht. — Wagner, Würzburg, schlägt vor, das  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Gaszustand mit der Elektronenbeugungsmethode zu vermessen. — Vortr.:  $\text{H}_2\text{O}_2$  dürfte wegen seiner großen (auch katalytischen) Zersetzlichkeit kaum ohne große experimentelle Schwierigkeiten zu untersuchen sein. — Kränzlein, Frankfurt a. M.: Es ist wohl Tautomerie zwischen  $\text{H} \searrow \text{O}=\text{O}$  und  $\text{HO} \searrow \text{O}=\text{O}$  anzunehmen.

Die erste Formel sagt, vom rein chemischen Standpunkt aus gesehen, mehr zu. Sie erklärt besser die Addition an ungesättigte Verbindungen und die stürmische Entbindung von Sauerstoff durch Braunstein. — Vortr.: Ramanspektrum und auch Strukturanalyse geben für 4wertigen Sauerstoff keinen Anhaltspunkt. 4wertiger Sauerstoff ist m. E. zur Erklärung der Assoziation, die als Betätigung koordinativer Valenzen zu denken ist, auch nicht notwendig. — Staudinger, Freiburg, Brsg.: Bei der Frage über den Bau der polymeren Moleküle des Wasserstoffsuperoxyds kann vielleicht folgende Ausführung eine Aufklärung bringen. Polymerisationen können einmal dadurch eintreten, daß ungesättigte Moleküle sich durch Hauptvalenzen (normale Covalenzen) zu größeren Molekülen vereinigen; dieses sind dann normale Polymerisationsprodukte. Bei hydroxylhaltigen Substanzen, z. B. bei Säuren, können ferner solche kleinen Moleküle durch koordinative Covalenzen zu größeren Molekülen gebunden werden. Solche Produkte kann man als koordinativ-polymer bezeichnen. Derartige Polymere liegen bei Wasser und Säuren vor und sind auch bei dem Wasserstoffsuperoxyd in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Fehér* vorhanden.

B. Neumann, Breslau-Darmstadt: „Eisenoxyd als Schwefelsäurekatalysator.“

*Wöhler* und *Mahla* hatten schon 1852 gezeigt, daß Eisenoxyde die  $\text{SO}_3$ -Bildung aus  $\text{SO}_2 + \text{O}$  bewirken können, aber erst 1898 fand das Eisenoxyd bei der Herstellung von Kontaktschwefelsäure durch den Verein Chemischer Fabriken Verwendung. Dabei konnten aber nur etwa 65% umgesetzt werden. Frühere Versuche von *Knietsch* und von *Lunge* hatten noch schlechtere Ausbeuten ergeben. In bezug auf den Chemismus hatte man erkannt, daß die  $\text{SO}_3$ -Bildung auf einer abwechselnden Reduktion und Oxydation des Eisenoxyds beruht, und man nahm an, daß, da der Weg über die Sulfatbildung geht, das Ferrisulfat das Reaktionszwischenprodukt sei. Da das Dissoziationsvermögen der Sulfate für den Erfolg der Katalyse maßgebend ist, so haben *Keppeler* und *D'Ans* 1908 Tensionsmessungen am Ferro- und Ferrisulfat angestellt, um die Verhältnisse aufzuklären. Später haben auch *Wöhler* und *Grünzweig*, *Bodenstein* und *Suzuki* die Zersetzung des Ferrisulfats, und *Greulich* die des Ferrosulfats gemessen. Diese Messungen stimmen aber recht wenig miteinander überein. Bei Untersuchungen über die Umsetzungen am Eisenoxyd mit Dr. *Göbel* (1928) haben wir eine Ausbeutenkurve gefunden, die ganz sicher über den Werten liegt, die sich aus den Tensionen der Ferrisulfatzersetzung ergeben. Die Ferrisulfatzersetzung kann deshalb für das Geschehen am Kontakt nicht maßgebend sein. Der Abstand unserer Kurve von den Zersetzungsdaten des Ferrosulfats, die darüber liegen, war aber so ungewöhnlich groß und ließ sich auch durch Versuche mit anderen Eisenoxyden nicht überbrücken, daß nur der Schluß übrig blieb, entweder sind ganz besondere Hemmungen am Eisenoxydkontakt vorhanden oder die bisherigen Tensionsmessungen sind fehlerhaft oder unsere Ansichten über den Chemismus sind unrichtig. Wir haben deshalb mit Dipl.-Ing. *Heintke* zunächst die Tensionsmessungen der Eisensulfate mit besonderer Sorgfalt neu bestimmt. Dabei ergab sich folgendes: Die Tensionsmessungen am Ferrisulfat von *Grünzweig* und von *Bodenstein* und *Suzuki* sind richtig; ein basisches Ferrisulfat tritt nicht auf. Die bisher gemessenen Tensionen am Ferrosulfat sind unzutreffend. Die Drucke am Ferrosulfat ordnen sich nicht zu einer einzigen Kurve zusammen, sondern fallen in ein enges Grenzgebiet zwischen zwei Kurven, da der primäre Dissoziationsvorgang von einem weiteren begleitet wird. Schließlich haben wir noch eine neue Kurve gefunden,

die zwischen der Ferro- und der Ferrisulfatkurve liegt und die dem Ferro-Ferrisulfat  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$  zugehört. Neue katalytische Versuche mit einem besonders aktiven Eisenoxyd ergaben dann auch den Anschluß an die theoretischen Werte, die sich aus der  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$ -Zersetzung berechnen. Dadurch ist bewiesen, daß der Umsetzungsvorgang bei der Eisenoxyd-katalyse auch nicht über das Ferrosulfat geht, sondern über das Ferro-Ferrisulfat, und der Valenzwechsel findet nicht zwischen Ferro- und Ferrioxyd statt, sondern zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Damit ist auch der theoretische Höchstumsatz mit rund 91% bei 545° festgelegt, hinter welchem allerdings die Ausbeuten in der Praxis infolge der großen Sinterneigung des Eisenoxyds stark zurückbleiben.

*Aussprache:* Die Frage von Staib verneint Votr. Es gibt leider kein Mittel für praktische Fälle, die Sinterung der Eisenoxydoberfläche zu verhindern.

Sonnabend, den 25. April 1936, 9.30 Uhr.

Vorsitzender: Dimroth.

W. Koschara, Tübingen: „Über einen neuen Farbstoff aus Menschenharn“<sup>1)</sup>.

Im Menschenharn kommt in einer Verdünnung von etwa 1:1000000 ein Farbstoff vor, der durch himmelblaue Fluoreszenz in neutraler, und leuchtend grüne Fluoreszenz in sodaalkalischer Lösung ausgezeichnet ist. Seine Purinbasennatur bestimmt den Weg der Anreicherung. Seine Reindarstellung gelingt mit Hilfe der Adsorptionsanalyse. Der Farbstoff erweist sich in allen wesentlichen Punkten als identisch mit dem gelben Farbstoff des Citronenfalterflügels, dem Xanthopterin. Der Farbstoff wird vorläufig Uropterin genannt. Er ist außer im Menschenharn bisher festgestellt worden in menschlichen Fäces, in Rinderleber, in Kaninchen- und Pferdeharn, sowie im Heumehl.

*Aussprache:* Schöpf, Darmstadt: Die neue Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_{16}$  des Xanthopterins beruht auf zahlreichen Analysen des aus verschiedenen Pieriden dargestellten  $\beta$ -Bariumsalzes; die frühere Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{17(19)}\text{O}_7\text{N}_{15}$  war aus nach Dumas gewonnenen Stickstoffwerten errechnet, die immer zu niedrig ausfallen<sup>2)</sup>. Die violette Fluoreszenz in essigsaurer Lösung braucht nicht auf dem Auftreten eines leukopterintartigen Körpers zu beruhen; wir haben neuerdings ein Pterin  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_{14}$ , das Chrysopterin, isoliert, das in essigsaurer Lösung blaviolett fluoresciert. Die schon veröffentlichte, mögliche Konstitutionsformel des Leukopterins mit drei Pyrimidinringen ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher als eine von Puriuringen abgeleitete Formel.

W. Borsche und R. Manteuffel, Frankfurt a. M.: „Über  $\alpha$ -Chinolyl-brenztraubensäure-ester.“ (Vorgetragen von W. Borsche.)

$\alpha$ -Chinolyl-brenztraubensäure-ester  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , leicht zugänglich aus Chinaldin + Oxalester (W. Wislicenus), besitzt ein sehr reaktionsfähiges  $\text{CH}_2$ :

1. Er kuppelt mit aromatischen Diazoverbindungen; die Kuppelungsprodukte werden durch Alkalilauge in Oxalsäure und Chinolinaldehyd-aryldiazone  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}:\text{N}.\text{NHAr}$  gespalten.

2. Er vereinigt sich mit aromatischen Aldehyden schon beim Kochen der Komponenten in Alkohol zu Ketolactonen  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}.\text{CO}.\text{CO}$



3. Bei gleichzeitiger Anwesenheit aromatischer primärer Amine entstehen Ketolactame  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}.\text{CO}.\text{CO}$



4. Sein Oxim kann im Gegensatz zum Ester selbst durch Alkali unschwer zur Säure  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{:NOH}).\text{CO}_2\text{H}$  verseift werden. Diese zerfällt beim Schmelzen glatt in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\omega$ -Cyan-chinaldin ( $\alpha$ -Chinolyl-acetonitril)  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}_2.\text{CN}$  (Schmp. 54°), identisch mit dem Produkt aus  $\omega$ -Brom-chinaldin + KCN.

<sup>1)</sup> S. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck [1936].

<sup>2)</sup> Vgl. auch Schöpf, diese Ztschr. 49, 27 [1936].

#### $\alpha$ -Chinolyl-acetonitril

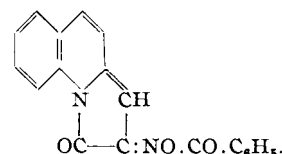
kuppelt mit Diazoverbindungen zu Hydrazonen  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{C}(\text{CN}):\text{N}.\text{NHAr}$ ;

läßt sich mit aromatischen Aldehyden und Cyclohexanon zu Cyanstilbazolen, mit Nitroso-dimethylanilin zu einem Azomethin, mit Oxalester zu  $\alpha$ -Chinolyl-cyanbrenztraubensäure-ester kondensieren;

wird durch alkoholische Salzsäure in  $\alpha$ -Chinolyl-essigsäure-äthylester (Pikrat, Schmp. 152°) verwandelt. (Die freie Säure zerfällt schon bei Raumtemperatur schnell in  $\text{CO}_2$  und Chinaldin<sup>3)</sup>);

gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein gelbes „Acetyl-derivat“  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$  (Schmp. 213–214°), das auch aus der Oximsäure beim Übergießen mit  $(\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$  entsteht.

$\alpha$ -Chinolyl-brenztraubensäure-oxim liefert beim Benzoylieren in Pyridin tiefblaue Nadeln eines Stoffes  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$  vom Schmp. 172° (Zersetzung), wahrscheinlich



Parallelversuche mit  $\gamma$ -Chinolyl-brenztraubensäure-ester sind im Gange.

*Aussprache:* Schöpf, Darmstadt: Die Eigenschaften des acetylierten Chinolylacetonitrils, insbesondere die leichte Löslichkeit in Alkali und die leichte Abspaltbarkeit des Acetylrestes sprechen für das Vorliegen einer C-Acetylverbindung. Daß die Verbindung keine Eisenchloridreaktion gibt (wie Votr. auf Anfrage mitteilt), könnte auf dem Vorliegen eines Enolbetains beruhen. Die Abspaltung ausschließlich des Acetylrestes beruht wohl darauf, daß die Spaltung des Moleküls im Sinne der Säurespaltung des Acetessigesters rascher verläuft als die Verseifung der CN-Gruppe. — Eistert, Ludwigs-hafen/Rh.: Zur Erklärung der leichten Reaktionsfähigkeit des H-Atoms in einer Verbindung wie Chinolylacetonitril ist eine vorherige Tautomerisierung durchaus nicht erforderlich, wie F. Arndt gezeigt hat. (Vgl. auch 6-Methyl-pyronon + Essigsäureanhydrid  $\rightarrow$  Dehydracetsäure!) Die Alkalilöslichkeit des Acetylderivates beruht dann auf C—H-Acidität, ohne vorherige Enolisierung, wie beim Methantricarbonester oder Di-cyan-aceton. Das Ausbleiben der Enolreaktion mit  $\text{FeCl}_3$  ist nichts Außergewöhnliches.

W. Madelung, Freiburg: „Cyclische Oxidverbindungen aus Benzoin.“

Diphenyl-oxanoläther. Zu dem von Madelung und Oberwegner<sup>4)</sup> bei Einwirkung von Natriummethylat auf Desylchlorid erhaltenen Diphenyl-methoxy-oxan wurde bei Ersatz des Chlorids durch Bromid ein Isomeres gefunden, das zwar als Rohprodukt gleiche Eigenschaften zeigt, aber nicht wie dieses bei vermindertem Druck unverändert destillierbar ist; beim Erhitzen erfolgt Ringaufspaltung unter Bildung des normalen Benzoinäthers.

Tetraphenyl-dioxandiol- und -dioxenol-äther. Das Dimerisat des Diphenyl-methoxy-oxans ist stereoisomer dem schon längere Zeit bekannten Tetraphenyl-dimethoxy-dioxan (Irvine u. Weir, Bergmann u. Weil), das neben dem entsprechenden Methoxy-dioxen und Benzoinäther bei Einwirkung von Methanol-Chlorwasserstoff auf Benzoin entsteht. Gleiche Verbindungen entstehen aus den neuen mono- und dimeren Lactoliden mit Chlorwasserstoff auch in Abwesenheit von Methanol, daher ist monomerer Oxanoläther stets primäres Reaktionsprodukt. Erhitzung führt nur beim  $\alpha$ -Isomeren (Dimerisat) zur Spaltung unter Benzoinätherbildung. Bei diesem führt Einwirkung von Benzol-Chlorwasserstoff oder Eisessig zur Monomerisierung bzw. Rückgewinnung von Benzoin, beim  $\beta$ -Isomeren nur zur Abspaltung von Methanol unter Bildung des Methoxy-dioxens.

<sup>3)</sup> Sie ist verschieden von dem von Einhorn u. Sherman (Liebigs Ann. Chem. 287, 26 [1895]) als Chinolyl- $\alpha$ -essigsäure beschriebenen Stoff, dessen Natur noch aufzuklären bleibt.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 490, 201 [1931].

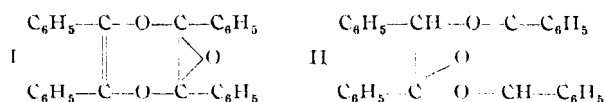
**Tetraphenyl-dioxadien** (Tetraphenyl-dioxin), strohgelbe Verbindung, wird erhalten aus obigen Verbindungen unter Methanolabspaltung bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Katalysatoren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), auch aus Desyläther (s. u.) und als Nebenprodukt im Rückstand beim Abdestillieren des aus Desylbromid erhaltenen Oxanoläthers. Bei der Anlagerung von Halogen, Halogenwasserstoff, Stickstoffdioxid, ferner von Alkoholen und Carbonsäuren in Gegenwart von Katalysatoren, wurden zwei Reihen von isomeren Additionsprodukten erhalten, in denen aber in der Regel (Ausnahme Alkohole) nur eine Doppelbindung abgesättigt ist.

**Farbige Oxoniumsalze.** Das grüne, der hypothetischen Dioxendiold-pseudobase entsprechende Oxoniumsulfat entsteht bei Eintragen des Dioxins in konz. Schwefelsäure nach vorübergehender Violettfärbung in krist. Zustande. Es wird mit Alkoholen und Carbonsäuresalzen zu Dioxendiol-äthern und -estern, mit Wasser wesentlich zu Dioxin umgesetzt. Violette Oxoniumsalze sind Zwischenverbindungen radikalartiger Natur (Analogie des gleichfarbigen Benzilkaliums), die roten Zwischenverbindungen beginnender unpolarer Anlagerung; violette entstehen beim Eintragen in konz. Schwefelsäure aus den oben genannten drei- und sechsgliedrigen Ringverbindungen auf der Oxydationsstufe des Benzoin, aus Desyläther und unter geeigneten Bedingungen aus Benzoin (charakteristische Spurenreaktion). Die Wiederabspaltbarkeit und Austauschbarkeit an das Dioxin angelagerter Stoffe und die Reversibilität von Reaktionen unpolarer Anlagerung und Oxoniumsalzbildung bzw. Oxydation und Reduktion erlaubt zahlreiche gegenseitige Übergänge von Dioxin und Derivaten des Dioxenols und Dioxendiols.

Desyläther und isomere Isodesyläther wurden aus Dioxin und Anlagerungsprodukten unter Oxydation ausschließenden Bedingungen mittels Schwefelsäure erhalten. Umgekehrt gelingt es, Benzoin zu veräthern und die Äther in Dioxin überzuführen.

Hydrierung des Tetraphenyl-dioxins führt je nach Hydrierungsmittel zu verschiedenen Hydrierungsprodukten. Leicht erfolgt nur Bildung eines farblosen Dioxens mit aktiviertem Wasserstoff und eines gelben mit Natrium und Amylalkohol. Bei Perhydrierung entstehen vier verschiedene Dioxane.

#### Bicyclische Oxidoringsysteme.

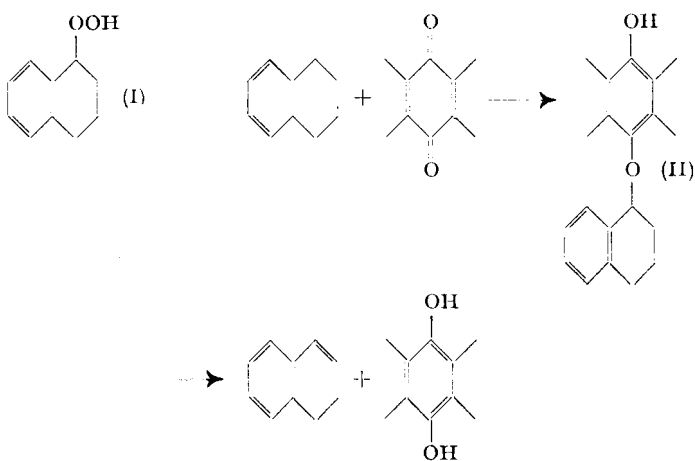


2,3-Oxido-tetraphenyl-dioxin (I), entstanden als Nebenprodukt bei Darstellung des Dioxendiold-diacetats bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf Dioxin und Anlagerungsprodukte, konnte in jene Verbindung übergeführt werden.

Zwei isomere Verbindungen, 2,5-Oxido-tetraphenyl-dioxan (II), wurden beim Behandeln von Anlagerungsprodukten des Dioxins mit Carbonsäuren erhalten, von denen das eine in das stabilere zweite übergeht. Bei längerem Erhitzen im Bildungsmedium oder für sich erfolgt Zerfall in Benzil und Benzoin, beim Erhitzen mit Mineralsäuren, besonders in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Wasserabspaltung unter Übergang in cis- und trans-Dibenzoylstilben.

R. Criegee, Marburg: „Zwischenprodukte bei Dehydrierungen mit Chinonen.“

In derselben Weise, wie sich Tetralin und Cyclohexen an Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden (z. B. I) anlagern, vereinigen sie sich mit stark oxydierenden Chinonen unter Bildung der entsprechenden Hydrochinon-äther (II). Bei der thermischen Zersetzung spalten sich diese in das freie Hydrochinon und den dehydrierten Kohlenwasserstoff, 1,2-Dihydronaphthalin bzw. 1,3-Cyclohexadien; sie sind also im Sinne untenstehender Reaktionsfolge als Zwischenprodukte der Chinon-Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen aufzufassen, woraus folgt, daß Chinone ihre Rolle als H-Acceptoren auch über Hauptvalenzverbindungen mit dem Substrat hinweg ausüben können.



H. Rudy, Heidelberg: „Über die Wachstumswirkung von Lactoflavin, Lactoflavinphosphorsäure und gelbem Ferment.“

Es wurde die Wachstumswirkung an gewichtskonstanten Ratten bei peroraler und intraperitonealer Verabreichung verglichen. Dabei ergab sich, daß die Einheit für Lactoflavin bei der Injektion in die Bauchhöhle ebenso hoch ist wie bei der Aufnahme per os, nämlich 7–8  $\gamma$  je Tag, entsprechend der früheren Feststellung von Kuhn, György u. Wagner-Jauregg. Lactoflavinphosphorsäure aus Hefe (Theorell) oder Herz („Cytoflav“ von Banga u. v. Szent-Györgyi) und das gelbe Ferment (von Warburg u. Christian) wirken per os und intraperitoneal nicht stärker als Lactoflavin selbst. Daraus ergibt sich 1., daß die Resorption physiologischer Dosen von Lactoflavin aus dem Darm quantitativ erfolgt; 2., daß die Phosphorylierung in vivo nicht nur vom Darm (Rudy), sondern auch von anderen Phosphatasen durchgeführt werden kann; und 3., daß die Verabreichung von Lactoflavinphosphorsäure keine besonderen Vorteile bietet. Synthetische Lactoflavinphosphorsäure (Kuhn u. Rudy)<sup>4a)</sup> zeigt per os und intraperitoneal die gleiche Wachstumswirkung wie die natürliche. Diese Tatsache, zusammen mit der gleichen Hydrolysegeschwindigkeit durch Salzsäure und dem übereinstimmenden Redoxpotential ( $E_0' = -0,180$  V; Messungen von Dr. Boulanger), berechtigt zu der Annahme einer Identität von natürlicher und synthetischer Lactoflavinphosphorsäure, ohne allerdings als strenger Beweis zu gelten. — Die Beobachtung von Laszt und Verzár, daß mit jodessigsaurem Natrium vergiftete (gewichtskonstante) Ratten bei Zugabe von Lactoflavinphosphorsäure, nicht aber von Lactoflavin, normal weiterwachsen, konnte nicht bestätigt werden. 20  $\gamma$  Lactoflavin hatten bei den mit 4 mg jodessigsaurem Natrium (pro Tag) gewichtskonstant erhaltenen Ratten die gleiche Wachstumswirkung wie 20  $\gamma$  Flavinphosphorsäure aus Herz (flavinfrei). Wahrscheinlich rühren die Ergebnisse von Laszt und Verzár davon her, daß die Autoren unterschiedliche Absolutmengen von Flavin verabreichten (20  $\gamma$  Lactoflavin gegen 20  $\gamma$  Lactoflavinphosphorsäure + 40  $\gamma$  Lactoflavin). Außer diesen experimentellen Befunden spricht auch die Definition der Vitamine gegen die von Laszt und Verzár vorgeschlagene Bezeichnung, wonach nicht das Lactoflavin, sondern die Lactoflavinphosphorsäure das Vitamin B<sub>2</sub> sei; denn die Lactoflavinphosphorsäure wird ja vom Tierkörper selbst (wenn auch nur zum Teil) aufgebaut. Das Vitamin B<sub>2</sub> ist daher das Lactoflavin selbst.

**Aussprache:** Koschlara, Tübingen: Im menschlichen Kot kommen, im Gegensatz zu einem vorläufig mitgeteilten Befund<sup>5)</sup>, Flavine vor. Das zeigt, daß die Resorption von Lyochronen im Darm nicht (nicht immer?) vollständig verläuft, oder daß Flavin in den Dickdarm wieder ausgeschieden werden kann.

Vorsitzender: Meerwein.

K. Freudenberg, Heidelberg: „Beiträge zur Chemie des Lignins.“

Vortr. macht Ausführungen über die Isolierung von Lignin. Er unterscheidet zwischen geformtem und ungeform-

<sup>4a)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 383 [1935]; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 239, 47 [1936].

<sup>5)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., März 1935.

tem Lignin. Unter ungeformtem versteht er Phenolderivate in niedermolekularem oder nicht hoch kondensiertem, möglicherweise glykosidischem Zustande, die wahrscheinlich als Vorstufen des geformten Lignins anzusehen sind und bei der üblichen Aufarbeitung mit Säure in einen hochkondensierten unlöslichen Zustand übergehen. Unter geformtem Lignin sind hochkondensierte Phenolderivate zu verstehen, die bereits in der Pflanze in diesem Zustande vorliegen und morphologisch als Zellbestandteil auch nach ihrer Isolierung erkennbar sind. Fichtenholz von 20 cm dicken Stämmen enthält nur Spuren von ungeformtem Lignin. Das von dem Vortr. und seinen Mitarbeitern untersuchte Fichtenholzlignin ist ausschließlich geformtes Lignin. Buchenholz enthält rund 12% geformtes und 12% ungeformtes Lignin, die leicht zu trennen sind. Das geformte Buchenlignin liefert bei der Kalischmelze unter anderem Gallussäure. Im übrigen wird auf Angew. Chem. 48, 474, 668 [1935] verwiesen.

*Aussprache:* Staudinger, Freiburg/Brsg.: Vortr. spricht in seinem Vortrag wie in früheren Veröffentlichungen davon, daß Lignin aus Riesenmolekülen aufgebaut ist, und fordert für diesen Stoff ein ähnliches Bauprinzip wie für die Cellulose. Letztere hat einen Polymerisationsgrad von mindestens 1000. Das Lignin kommt nun in zwei Formen vor, als lösliches und als unlösliches. Das lösliche Lignin, wie es durch Extraktion mit Dioxan (nach Wedekind) oder mit Ameisensäure und Essigsäure (nach Pauli) bei Gegenwart von etwas Mineralsäuren erhalten wird, ist niedermolekular und besitzt nach kryoskopischen Bestimmungen ein Molekulargewicht von 1000 bis 1500; auch die Viskosität ist niedrig und entspricht ungefähr einem Stoff von diesem Molekulargewicht. Dieses niedermolekulare Lignin ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von verschiedenen Produkten, die sich durch Fraktionieren trennen lassen. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt dabei die Löslichkeit ab. Vom unlöslichen Lignin konnte bisher das Molekulargewicht nicht bestimmt werden. Man kann auf Grund der bisherigen Versuche nur feststellen, daß es sicher ein ganz anderes Bauprinzip als die Cellulose besitzt; denn die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Naturprodukte sind ganz verschieden. Die Cellulose vom Polymerisationsgrad 1000 ist wie alle ähnlichen aus Fadenmolekülen aufgebauten hochmolekularen Stoffe sehr fest und zäh und zeigt charakteristische Quellungserscheinungen. Lignin dagegen ist ein lockeres Pulver, das keine Quellungserscheinungen zeigt. Auch das unlösliche Lignin verhält sich nach seinen physikalischen Eigenschaften wie ein Hemikolloid. Man kann daher nicht annehmen, daß bei der Überführung von unlöslichem in lösliches Lignin durch Behandeln mit Säure dessen lange Ketten gespalten werden, falls diese einen Bau besitzen, wie ihn Freudenberg fordert; denn derartig gebaute Ketten, bei denen die Grundmoleküle durch C—C-Bindungen untereinander gebunden sind, sollten durch Säuren nicht angreifbar sein. Es ist natürlich möglich, daß im unlöslichen Lignin die einzelnen kleineren Moleküle zu Makromolekülen in anderer Weise verkettet sind, aber darüber läßt sich heute noch nichts aussagen. Auf alle Fälle können solche Makromoleküle keine Fadenmoleküle sein, sondern müßten vielleicht dreidimensionale Makromoleküle darstellen, wie sie z. B. bei den Bakeliten vorliegen. Wichtig ist es, auf den fundamentalen Unterschied zwischen dem Bau der Lignine und der Cellulose aufmerksam zu machen. —

Vortr.: Die löslichen Lignine enthalten Abbauprodukte des ungeformten Lignins, ferner solche des geformten Lignins und andere Bestandteile des Holzes. Insbesondere ist das „Glykollignin“ ein sehr undefinierter Stoff, weil Glykol (wie Benzylalkohol<sup>6)</sup>) hineinkondensiert und analytisch neben dem Methoxyl des Lignins nicht nachweisbar ist (Bildung von Äthyljodid). Lösliche Präparate aus geformtem Lignin entstehen nie mit Glykol, Ameisensäure<sup>7)</sup>, Eisessig usw. allein, sondern nur in Gegenwart von Mineralsäure. Der Unterschied von der Cellulose ist ein mehrfacher. Das isolierte Lignin ist dreidimensional<sup>8)</sup>. Der Spreitungsversuch löslicher, also abgebauter Ligninderivate ergab eine Schicht-

dicke von 20 Å. Ferner ist Lignin im wesentlichen hydrophob. In Ligninsulfosäure befindet sich etwa auf 4 Lignineinheiten (C<sub>10</sub>) eine Sulfogruppe, alles übrige ist hydrophob. Daß Ligninsulfosäure nicht viscos ist, hat ähnliche Gründe wie dieselbe Eigenschaft eines Goldsols. Für die Frage, ob isoliertes Lignin in demselben molekularen Zustand schon im Holz vorgebildet ist, verweise ich auf meine letzte Abhandlung<sup>9)</sup>. Im Holz haben wir Molekulargewichte von 900—1800 angenommen; aber bei der Lagerung und Isolierung werden diese Teilchen weiter kondensiert.

W. Fischer, Freiburg i. B.: „*Metallisches Scandium.*“ (Gemeinsam mit K. Brünger und H. Grieneisen.)

Von den Seltenen Erden beansprucht das Scandium wegen seiner abseitigen Stellung im Periodischen System besonderes Interesse. Es war deshalb ein fühlbarer Mangel, daß es noch nicht im elementaren Zustand dargestellt worden war. Bei der geringen zur Verfügung stehenden Materialmenge galt es, zur Bereitung des Metalles ein Verfahren zu finden, das schon mit 1 bis 5 g Ausgangsmaterial zu einem möglichst reinen Produkt führte. Neuere Literaturvorschriften für ähnliche Zwecke erwiesen sich als nicht ausreichend, da sie nur stark oxydhaltige Präparate lieferten. Wir verfahren schließlich wie folgt: Elektrolyse (bei 700—800°) von ScCl<sub>3</sub>, gelöst in Alkalischloridschmelze (darin ist der Dampfdruck des ScCl<sub>3</sub> genügend klein). Anode: Elektrographittiegel. Kathode: geschmolzenes Zink (Cd scheint sich mit Sc wie mit Al nicht zu legieren) in einem MgO-Tiegel (Degussa) am Boden des Graphittiegels; Stromzuführung zur Kathode: zwecks Rührung rotierender Wolframdraht (Mo wird im Gegensatz zu W von der entstehenden Legierung merklich aufgelöst). Zur Erzielung eines oxydarmen Endproduktes ist es wesentlich, den durch Elektrolyse erhaltenen Zn-Sc-Regulus bei tunlichst hoher Temperatur unter H<sub>2</sub> durch einen MgO-Tiegel mit Bohrung zu filtrieren in ähnlicher Weise, wie man Hg filtriert. Den so gereinigten Regulus kann man in einem MgO-Tiegel durch Hochvakuumdestillation unter Temperatursteigerung bis etwa 1300° restlos vom Zn befreien. Das weißglänzende Scandium hinterbleibt in stark gesinterter Gerüststruktur. Unsere bisher besten Präparate enthielten als Verunreinigung nur wenige Zehntel Prozent Fe und Si, 94% Metall (aus entwickeltem H<sub>2</sub>-Volumen beim Lösen in Säure ermittelt), Rest Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Metall schmilzt sehr schwer, anscheinend über 1400°, ist bei dieser Temperatur aber im Hochvakuum schon merklich flüchtig. Nach röntgenographischer Untersuchung (K. Meisel, Hannover) kristallisiert das Scandium hexagonal, wahrscheinlich in dichtester Kugelpackung; das Molvolumen beträgt etwa 15 cm<sup>3</sup>. — Herrn Professor W. Biltz, Hannover, danken wir herzlich für die Überlassung des Ausgangsmaterials und für sein förderndes Interesse.

W. Brenschede und H.-J. Schumacher, Frankfurt a. M.: „*Darstellung und Eigenschaften eines Bromoxyds Br<sub>2</sub>O.*“ (Vorgetragen von Brenschede.)

Zintl und Rienäcker<sup>10)</sup> erhielten vor einigen Jahren durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxyd ein Produkt, das in der Hauptsache aus Brom bestehend geringe Mengen eines Bromoxyds von der vermutlichen Zusammensetzung Br<sub>2</sub>O enthielt. Dieses Oxyd im gasförmig-festen Reaktionssystem anzureichern, gelang uns aber nicht. Dagegen konnten wir ein Bromoxyd durch Einwirkenlassen von Brom auf Quecksilberoxyd in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff darstellen. Absorptionsmessungen des Lichts im sichtbaren Spektralbereich an einer so dargestellten Bromoxyd-Brom-Lösung im Verein mit Bestimmungen des mittleren Molekulargewichts durch Gefrierpunktniedrigung führten zu der eindeutigen Festlegung der Formel Br<sub>2</sub>O. Die Bromoxydlösungen enthielten bis zu etwa 50% Br<sub>2</sub>O (bezogen auf das gesamte Brom) und etwa 11 g Br<sub>2</sub>O im Liter. Sie sind bei —18° tagelang unverändert haltbar, bei +70° dagegen ist das Br<sub>2</sub>O in wenigen Stunden zerfallen. Im Licht zerfällt es ebenfalls. Es wurde die Lichtabsorption im Sichtbaren gemessen. Die Umsetzung mit Natronlauge liefert nahezu quantitativ Hypobromit. Die

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 264 [1933].

<sup>7)</sup> Ameisensäure allein benutzen wir als Extraktionsmittel für ungeformtes Lignin.

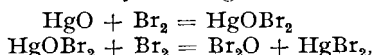
<sup>8)</sup> Cellulosechem. 12, 270 [1931].

<sup>9)</sup> Liebigs Ann. Chem. 518, 84 [1935].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1098 [1930].



Bildung des Dibrommonoxyds erfolgt sehr wahrscheinlich in zwei Stufen:



die sich getrennt durchführen lassen. Eine Anreicherung des  $\text{Br}_2\text{O}$  über 50% scheitert offenbar daran, daß gebildetes  $\text{Br}_2\text{O}$  katalytisch an  $\text{HgO}$  oder  $\text{HgOBr}_2$  oder in Reaktion mit diesen Stoffen wieder zerfällt.

**Aussprache:** Rienäcker, Freiburg i. Br.: Nach der vorläufigen Mitteilung (Z. physik. Chem.) reagiert  $\text{Br}_2\text{O}$  mit  $\text{CCl}_4$  in einer Nebenreaktion unter Bildung u. a. von  $\text{Cl}_2$ . So würde also eine gleichzeitige Entstehung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  aus  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HgO}$  möglich sein. Sind die  $\text{NaOH}$ -Auszüge der bromoxydhaltigen  $\text{CCl}_4$ -Lösung auf Chlorid- bzw. Hypochloritgehalt geprüft? — **Vortr.:** Eine Vortäuschung des in der Lösung enthaltenen Brommonoxyds durch etwa aus dem  $\text{CCl}_4$  entstandenes Chlormonoxyd stand selbstverständlich außer Frage.

G. Kortüm, Zürich: „Über die Lichtabsorption des Eosin-Natriums.“

Die bei Erhöhung der ionalen Konzentration stets auftretenden Änderungen im optischen Verhalten gelöster Salze haben vom Standpunkt der Elektrolytheorie aus gewöhnlich die Deutung erfahren, daß es sich entweder um eine „Deformation“ des absorbierenden Ions im Coulombschen Feld der Ionenwolke (interionischer Effekt) oder um die Bildung definierter Ionenpaare im Sinne Bjerrums (Ionenassoziation) handle. Frühere Absorptionsmessungen am 2,4-Dinitrophenolat-Ion sowie Drehungsmessungen an einem Tetraalkylammonium-Ion führten zu dem Ergebnis, daß beide Hypothesen zur Deutung der optischen Effekte nicht ausreichen, sondern daß die spezifischen Hydratationskräfte und ihre Veränderlichkeit durch äußere Einflüsse für das gesamte optische Verhalten gelöster Ionen von ausschlaggebender Bedeutung sind. Die lichtelektrischen Präzisionsmessungen wurden nun auf große organische Ionen ausgedehnt, da anzunehmen war, daß die Wechselwirkung *van der Waalsscher* Kräfte in ihren optischen Eigenschaften besonders deutlich zum Ausdruck kommen würde.

Das Eosinanion weist in dem der lichtelektrischen Messung zugänglichen Spektralbereich mehrere diskrete Lösungsbanden auf, die bezüglich ihrer optischen Empfindlichkeit gesondert geprüft wurden. Diese Prüfung erstreckte sich teils auf den Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes, teils auf den Einfluß nichtabsorbierender Fremdsalze. Es existiert auch in diesem Fall ein Gebiet „optischer Konstanz“, in dem die Absorption innerhalb Bruchteilen von Promillen konstant, das heißt unabhängig von der ionalen Konzentration ist. Es liegt je nach der untersuchten Lösungsbande im Konzentrationsbereich von 0 bis  $10^{-6}$  bzw.  $10^{-8}$  Mol/l. Bei höheren Konzentrationen treten außerordentlich große optische Veränderungen auf, die nur durch sehr intensive Wechselwirkungen der beteiligten Ionen untereinander erklärlich sind. Die beobachteten spezifischen „Salzeffekte“ zugesetzter Fremdionen führen zu dem Ergebnis, daß es sich nicht um eine Ionenassoziation im Bjerrumschen Sinne handeln kann, sondern daß die Eosin-anionen sich entgegen der Coulombschen Abstoßung ihrer geladenen Gruppen zu Doppel- oder Mehrfachionen zusammenlagern. Die dabei auftretenden großen optischen Effekte müssen im wesentlichen der Wirkung Londonscher Dispersionskräfte zwischen den ungeladenen Teilen der Ionen zugeschrieben werden. Die mit der Absorptionszunahme parallel gehende Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz des Eosin-anions läßt vermuten, daß beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache, das heißt auf die Bildung micellenartiger Aggregate zurückzuführen sind. Aus dieser Vorstellung ergibt sich eine mögliche Deutung des bei der Fluoreszenzauslöschung stattfindenden Elementarvorganges, wenn man annimmt, daß die Umwandlung der Anregungsenergie in kinetische Energie auf dem Wege einer Prädissoziation solcher Doppel- oder Mehrfachionen in Einzelionen vor sich geht.

E. Gruner, Dresden: „Natur und Aufbau der Eisensalmiak (Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Mischkristalle).“

Ammoniumchlorid bildet mit einer ganzen Reihe von Salzen — ausnahmslos Chloride — anomale Mischkristalle, für deren inneren Aufbau die Isomorphiegesetze versagen. Eine ent-

scheidende Rolle spielt das Chlorion beider Komponenten, denn man kann für die Bildung der Mischkristalle folgende Faustregel aufstellen: „Schwermetallchloride, die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entweder keine Doppelsalze bilden können, oder solche, deren Doppelsalze schwer löslich sind, geben keine anomalen Mischkristalle mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Schwermetallchloride, die nur dann Doppelsalze mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bilden, wenn die Lösung genügende Mengen dieser Chloride enthält, neigen in an Schwermetallchloriden armen Lösungen zur Bildung anomaler Mischkristalle.“

Zu den Salzen der letzteren Art gehört das Ferrichlorid. Über den Aufbau der Mischkristalle ist bisher nichts Sicheres bekannt. Die Aufnahmefähigkeit des kristallisierenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  für  $\text{FeCl}_3$  überschreitet nicht 13–14%. Darüber hinaus entsteht als Bodenkörper ein 2phasiges Gemisch von anomalem Mischkristall und dem Doppelsalz  $[\text{FeCl}_2\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ . Während dieses Doppelsalz ein eigenes Gitter besitzt, zeigen die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen des anomalen Mischkristalls nur die Interferenzen des reinen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , wobei trotz des erheblichen  $\text{FeCl}_3$ -Gehaltes keinerlei Gitteraufweitung, auch keine Intensitätsunterschiede festzustellen sind. Das eingelagerte  $\text{FeCl}_3$  muß demnach rein statistisch im kristallisierenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verteilt sein. Der anomale Mischkristall  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3$  enthält stets etwas Wasser, dessen Menge dem Verhältnis  $\text{FeCl}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  nahe kommt. Daraus ist früher schon, jedoch ohne experimentelle Beweisführung, geschlossen worden, daß das Doppelsalz  $[\text{FeCl}_2\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$  als Bestandteil des anomalen Mischkristalls gelten könnte. Durch tensimetrischen Abbau läßt sich zeigen, daß das tatsächlich der Fall ist. Die Wasserdampfdrucke des Doppelsalzes und des anomalen Mischkristalls sind identisch:  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{98^\circ} = 12,0 \text{ mm}$ .

Raumchemische Betrachtungen zeigen, daß eine Einlagerung von  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  innerhalb von je 4 aneinanderstoßenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Molekülen möglich ist, wobei sich  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  derart ausrichtet, daß die Verbindung  $[\text{FeCl}_2\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$  mindestens vorgebildet wird. Die Spannungen, die durch die dabei notwendige Masseverdrängung bedingt werden, zeigen sich im Röntgenogramm durch deutlichen Asterismus. Jedoch geht infolge dieser Spannungen die Einlagerung von  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nur so weit, daß innerhalb von je 12  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Molekülen 1  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingegliedert werden kann (14%  $\text{FeCl}_3$ ), ohne daß Entmischung des Systems eintritt. So entsteht hier der Fall, daß Teile eines Gitters ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) neue chemische Bindungen eingehen, ohne dabei wesentlich ihre Eigenlage zu verändern. Damit können die anomalen Mischkristalle  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3$  als Übergänge einfacher Ionengitter zu Doppelsalzen aufgefaßt werden.

Sonnabend, den 25. April 1936, 15.30 Uhr.

Vorsitzender: Simon.

F. Salzer, Gießen: „Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen.“

Frühere Untersuchungen<sup>11)12)</sup> über die Aufnahme von schwerem Wasserstoff beim autotrophen und heterotrophen Wachstum von Pflanzen (Grünalgen und Pilzen) in Nährlösungen mit schwerem Wasser zeigten, daß man zwischen dem nicht auswaschbaren schweren Wasserstoff, den wir als eingebaut bezeichnen, und dem auswaschbaren oder austauschbaren schweren Wasserstoff unterscheiden muß. Sowohl bei den Grünalgen<sup>11)</sup> als auch bei den Pilzen<sup>12)</sup> wurde ein Einbau festgestellt. Beim Hefewachstum<sup>11)</sup> wurde bisher wegen der geringen Wasserkonzentration kein Einbau nachgewiesen. Tatsächlich liegt aber auch hier ein Einbau vor, was in Analogie zu den Versuchen an Pilzen zu erwarten war. Wir ließen Hefe in 40–50%igem schwerem Wasser, dem Nährsalze und Rohrzucker zugesetzt waren, wachsen. Der Quotient aus dem D-Gehalt des Wasserstoffs in der mit gewöhnlichem Wasser ausgewaschenen und getrockneten Hefe und dem D-Gehalt des Wasserstoffs des Wuchswassers betrug etwa 0,42. Bei Pilzen<sup>12)</sup> wurde ein damit gut übereinstimmender

<sup>11)</sup> O. Reitz und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., Abt. A, **172**, 369 [1935]; Abt. A, **174**, 424 [1935].

<sup>12)</sup> K. H. Geiß und K. F. Bonhoeffer, ebenda **175**, 459 [1936].

Wert gefunden. Aus der Hefe wurden Eiweiß bzw. das Aminosäuregemisch, Glykogen und die Zellwandsubstanz (Hemicellulosen) isoliert und der D-Gehalt des Wasserstoffs der Aminosäuren zu 11%, des Glykogens zu 3% und der Zellwandsubstanz zu 15% ermittelt. Der auffallende Unterschied im D-Gehalt der beiden Kohlenhydrate, Glykogen und Zellwandsubstanz, ist mit einer verschiedenen physiologisch-chemischen Entstehungsgeschichte zu deuten. Man wird annehmen müssen, daß das Glykogen ziemlich unmittelbar aus dem vorhandenen Nährstoff aufgebaut wird, daß also die zum Aufbau nötige Glucose direkt aus dem dargebotenen Zucker stammt. Ein Einbau von schwerem Wasserstoff könnte evtl. in geringem Maße bei der Aneinanderlagerung der Glucosemoleküle erwartet werden. Da ferner Rohrzucker als Nährstoff benutzt wurde, so wäre es denkbar, daß durch eine Umwandlung von Fructose in Glucose ein weiterer geringer Einbau stattfindet. Die einen hohen D-Gehalt aufweisende Zellwandsubstanz jedoch muß aus einer anderen Glucose, einem intermediären Stoffwechselprodukt, gebildet worden sein. Nach den vorliegenden Untersuchungen wäre es denkbar, daß sie intermediär aus dem Eiweiß entstanden ist. Allgemein wird man sagen können, daß die gebildete Substanz einen um so größeren D-Gehalt aufweisen wird, je länger der physiologisch-chemische Weg ist, der zu ihrem Aufbau aus dem Nährstoff notwendig ist.

G. Briegleb, Karlsruhe: „Bindungsenergien und Bindungsmechanismus in Molekülverbindungen polarer Moleküle mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.“

Die Tatsache, daß die Nitrogruppen ein besonders hohes Moment haben und daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (K. W.) besonders stark polarisierbar sind, legt es nahe, den Bindungsmechanismus in den Molekülverbindungen (M. V.) organischer Nitrokörper mit ungesättigten K. W. auf einen Dipolinduktionseffekt zurückzuführen. Die Nitrodipole polarisieren die polarisierbare Ladung der ungesättigten Bindungen des K. W. Die Bindungsenergie (B. E.) ist  $U = \frac{\alpha}{2} E^2$ , wenn  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $E$  das in einer Bindung des K. W. von den Nitrodipolen erzeugte Feld ist. Zur Stützung dieser Auffassung werden die B. E. einer größeren Zahl von in indifferenten Lösungsmitteln gelösten M. V. auf optischem Wege aus der Temperaturabhängigkeit der Höhe der für die M. V. charakteristischen Absorptionsbande gemessen und zum Teil theoretisch berechnet.

	M. V. Naphthalin mit	B. E. in kcal			M. V. s-Trinitrobenzol mit	B. E. in kcal	
		gem. in $C_6H_5Cl_4$	ber.			beob. in $CCl_4$	ber.
1.	s-Trinitrobenzol . . .	3,6	4,6	6.	Anthracen . . . . .	4,4	4,6
2.	m-Dinitrobenzol . . .	1,5	1,6	7.	Phenanthren . . . . .	4,0	—
3.	o-Dinitrobenzol . . .	2,9	3,0	8.	Naphthalin . . . . .	3,4	3,1
4.	p-Dinitrobenzol . . .	1,2	1,45	9.	Diphenyl . . . . .	1,4	—
5.	Nitrobenzol . . . . .	$\geq 0,6$	1,1	10.	Benzol . . . . .	$\geq 0,6$	1,8
Trinitrobenzol mit*)							
11.	$C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_3$ . . . . .	$\geq 0,6$					
12.	$C_6H_5 \cdot CH_2 - CH = CH_2$ . . . . .	$\geq 0,6$					
13.	$C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5$ . . . . .	$\geq 0,6$					
14.	$C_6H_5 \cdot CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH_2 \cdot C_6H_5$ . . . . .	$\geq 0,6$					
15.	$C_6H_5 \cdot CH = CH_2$ . . . . .	1,81					
16.	$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ . . . . .	3,21					
17.	$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH_2$ . . . . .	2,15					
18.	$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot C_6H_5$ . . . . .	2,88					
19.	$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5$ . . . . .	1,47					
20.	$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - CH = CH \cdot C_6H_5$ . . . . .	2,45					
21.	$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH \cdot C_6H_5$ . . . . .	1,61					

\*) Die für die Diphenylpolyenverbindungen 13, 14, 16, 18—21 angegebenen B. E.-Werte beziehen sich auf die in verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln allein vorherrschenden M. V. im Komponentenverhältnis 1:1.

Aus den in der Tabelle zusammengestellten Daten ergeben sich u. a. folgende Gesichtspunkte:

1. Die für die unter 1—5 aufgezählten M. V. gemessenen und, unter Annahme eines Induktionseffektes, berechneten B. E. hängen von der Zahl und Stellung der  $NO_2$ -Gruppen ab. Dies ist theoretisch zu erwarten, da das an einer Bindung des K. W. angreifende Feld von der Zahl und Konstellation der polaren Gruppen abhängt.

2. Die B. E. der M. V. (6—10) steigt mit zunehmender Zahl der kondensierten Ringsysteme. Auch dies ist theoretisch, auf Grund des Induktionseffektes zu erwarten, wie die berechneten Werte zeigen (Zunahme der Zahl der polarisierbaren Bindungen).

3. Die M. V. der K. W. mit Benzylbindung (11—14) zeigen kleine B. E., mit Phenyläthylenbindung (15—21) höhere B. E. Die K. W., bei denen die aliphatische Kette zwischen den Phenylkernen lückenlos konjugiert ist (16, 18, 20) zeigen gegenüber den homologen K. W. mit unterbrochener Konjugation (13, 19, 21) größere B. E.-Werte.

Zur Deutung der unter 3. aufgezählten an den M. V. (11—21) beobachteten Effekte wird davon ausgegangen, daß nach Hückel<sup>13)</sup> die nicht paarweise in Einzelbindungen unterzubringenden sog. „p-Elektronen“ eine über das ganze Molekül ausgebreitete, zusammenhängende Ladungswolke bilden, falls die Konjugation des Phenylkerns mit der aliphatischen Kette und die der ungesättigten Kette in sich lückenlos ist (Verbindungen 15, 16, 17, 18, 20).

Das Trinitrobenzol lagert sich in den M. V., die in verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln im Molverhältnis 1:1 vorliegen, an einen Phenylkern an (s. Tab., Fußnote). Die in diesem durch die polarisierende Wirkung der  $NO_2$ -Gruppe verursachte, zunächst lokalisierte Störung in der Ladungsverteilung überträgt sich bei lückenloser Konjugation durch die vermittelnde Wirkung der p-Elektronenwolke auf die Doppelbindungskette, z. B. bei (17) und auf den anderen Phenylkern (16, 18, 20), so daß dieser einen Beitrag zur Bindungsenergie liefert. Dies sieht man z. B. an der Differenz der B. E. von Stilben (16) und Styrol (15), Phenylbutadien (17) und Diphenylbutadien (18). Bei einer Unterbrechung der Konjugation ist diese Übertragung nicht mehr möglich (kleine B. E. z. B. bei Dibenzylbutadien (14), Diphenylbuten (19), Diphenylhexadien (21) usw. Der in dem Gang der B. E. zum Ausdruck kommende Störungsausbreitungseffekt zunächst lokalisierter Störungen über das ganze Molekül ist für eine Reihe chemischer und physikalischer Fragen von ganz besonderem Interesse.

Aussprache: Hertel, Bonn: Die Äthylengruppe kann zwar sehr leicht induktiv deformiert werden; da sie selbst jedoch eine sehr geringe induktive Kraft hat, ist es unwahrscheinlich, daß bei Diphenylpolyenen Deformationen an einem Benzolkern erhebliche induktive Wirkungen auf den anderen Kern ausüben, trotzdem die  $C=C$ -Bindungen sicher erheblich deformiert werden<sup>14)</sup>. — Hahn, Frankfurt a. M.: Es ist nicht einzusehen, daß bei Diphenylpolyenen mit gestörter Konjugation Addition von Trinitrobenzol nur an einem Phenylrest erfolgen soll, wenn der andere Benzolkern nichts von der Anlagerung an den anderen Phenylrest merkt. Es erscheint daher plausibler, wenn man die Doppelbindungen als den Ort ansieht, dem die größte Bindekraft induziert wird. — Eistert, Ludwigshafen (Rh.), verweist gegenüber den vom Vortr. bevorzugten Hückelschen Anschauungen von der „verschmierten p-Elektronenwolke“ auf die „Resonanz“-Vorstellungen von Pauling und die damit in Einklang stehende, von organischer Seite entwickelte „Zwischenstufen“-Theorie, wonach auch in aromatischen Systemen die Doppelbindungen Angriffspunkte der chemischen Reaktionen sind<sup>15)</sup>. — Pummerer, Erlangen: Bedeutet nicht bei den Diphenylpolyenen die Vorstellung der „verschmierten“ Elektronenwolke, daß die Doppelbindungen fließen? Gegen diese Vorstellung hat sich R. Kuhn bei den Polyen- $\alpha$ ,  $\omega$ -dicarbonsäuren auf Grund experimenteller Befunde gewendet: cis-trans-Isomerie dieser Säuren. — Ebert, Karlsruhe: In konjugierten Ketten findet keinerlei Wechsel der Bindungen statt; die Doppelbindungen bleiben Doppelbindungen, und es bestehen weiterhin damit auch alle cis-trans-Isomeren. Deshalb stellt eine solche Kette doch ein energiedurchlässiges System dar.

<sup>13)</sup> Hückel, E., Z. Physik. **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932]. Hund, F. ebenda **73**, 1, 565 [1932].

<sup>14)</sup> Vgl. a. d. Referat Hertel, S. 329.

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu den Vortrag Eistert, diese Ztschr. **49**, 33 [1936].

A. Magnus, Frankfurt a. M.: „Die freie Weglänge der Ionen in verdünnten wäßrigen Lösungen.“

Faßt man, wie es die molekularkinetische Theorie verlangt, die konstante Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Felde als eine zwischen je zwei Zusammenstößen mit den Lösungsmittelmolekülen beschleunigte und immer wieder abgebremste Bewegung auf, so kann man die mittlere freie Weglänge der Ionen aus ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, dem Ionengewicht und der Temperatur berechnen<sup>16)</sup>.

Für die Anionen der Fettsäurereihe und für die Ammoniumionen als Kationen erhält man bei konstanter Temperatur bemerkenswert konstante Werte der freien Weglänge.

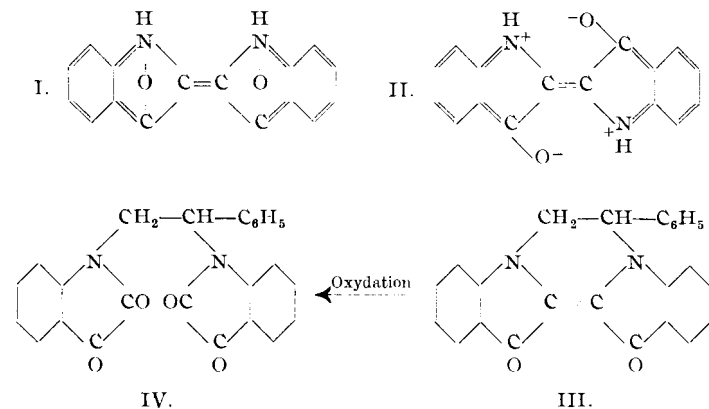
Die für die freie Weglänge anorganischer Ionen bei sehr hohen Temperaturen sich ergebenden Werte überschreiten, wie erwartet wurde, die rein molekularkinetisch berechneten Zahlen beträchtlich, weil die Richtwirkung des angelegten elektrischen Feldes auf die Dipole des Lösungsmittels ein zusätzliches Feld auf die Ionen erzeugt.

Während zweiwertige Ionen bei tieferen Temperaturen eine viel kleinere freie Weglänge besitzen als einwertige, verschwindet dieser Unterschied erwartungsgemäß bei hohen Temperaturen.

Vorsitzender: Freudenberg.

R. Pummerer, Erlangen: „Indigofarbstoffe der cis-Reihe, ein Beitrag zum Indigoproblem.“

Die Valenzverteilung im Indigomolekül ist auch heute noch ein Problem. Th. Posner hat uns chemische Derivate der trans-Form des Indigos kennen gelehrt und für diesen selbst aus optischen Gründen die trans-Form angenommen, die auch durch spätere Röntgenaufnahmen gestützt wird. R. Kuhn hat neuerdings<sup>16a)</sup> die Idee der trans-Form mit der Claaszschen o-chinoiden Auffassung eines Doppelbetains (I) kombiniert und formuliert den blauen Indigo als zentrisch symmetrischen Quadrupol (II), während er für den roten Indigodampf und die rote Lösung in heißem Dekalin die Diketonformel annimmt. Vortr. hat zur Klärung der Verhältnisse gemeinsam mit H. Fiesselmann Indigofarbstoffe dargestellt, denen die cis-Konfiguration zukommen muß, weil sie eine Zweikohlenstoffbrücke zwischen den zwei Stickstoffatomen enthalten. Sie können aus Dehydroindigo, der als neuartiges Dien wirkt, durch Anlagerung besonders reaktionsfähiger Olefine dargestellt werden. Maleinsäureanhydrid reagiert wider Erwarten nicht mit Dehydroindigo, wohl aber gelingt ganz glatt die Anlagerung von Styrol, Anethol, Safrol, Isosafrol und anderen Verbindungen. Dem blauviolettten N,N-Styrolindigo kommt Formel III zu. Durch oxydative Spaltung liefert er N,N-Styrol-diisatin (IV) und weiter mit Hydroperoxyd und Alkali die N,N-Styrol-dianthranilsäure, womit der Konstitutionsbeweis erbracht ist.



Alkoholisches Kali spaltet einen Indolring auf zum Styrolindigogelb (V), einer Carbonsäure, deren Salze ähnlich stark fluorescieren wie die des Fluoresceins, und die auch durch das vorhandene, hier hydrierte, Pyrazinsystem und die Bildung einer nicht fluoreszierenden, luftempfindlichen Leukoverbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit den Flavinen zeigt.

<sup>16)</sup> A. Magnus, Die Ionenwanderung als molekularkinetisches Problem, Z. physik. Chem. **174**, 262 [1935].

<sup>16a)</sup> Naturwiss. **20**, 622 [1932].

Styrol- und Anethol-indigo lösen sich in Alkohol blau, in Benzol rot, hier läßt sich also das Phänomen des Farbwechsels schon bei Zimmertemperatur viel besser als beim Indigo verfolgen. Es schien sehr leicht möglich, daß hier wie bei Jod nur eine Verschiebung der Absorptionsbanden und keine Strukturänderung (Betainform  $\rightleftharpoons$  Diketoform) eintritt. Die Durchführung der spektralanalytischen Untersuchung einschließlich des Indigos haben in sehr dankenswerter Weise die Herren G. Scheibe und H. Dörfling an der T. H. in München übernommen. Der Unterschied der Lösungsfarben beruht tatsächlich nur auf einer Bandenverschiebung, wie sie sehr leicht durch Solvation zustande kommen kann. Auch gegenüber dem Indigo zeigt der Styrolindigo keine grundsätzliche Verschiedenheit, nur daß die Farbe zu Blauviolett aufgehellt ist — vielleicht wegen der cis-Form oder wegen des Ringschlusses. Eine o-chinoiden Betainformel des Indigos scheint zur Erklärung seiner Farbe nicht nötig zu sein.

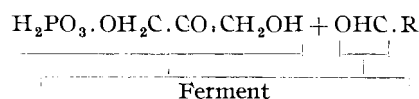
Aussprache: Madelung, Freiburg i. Brsg., macht den Prioritätsanspruch für die Begründung der trans-Konfiguration des gew. Indigos unter Hinweis auf die Mitteilung von Madelung und Wilhelmi, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 234 [1924], auf die der polaren Transformel (vgl. R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 618 [1932]) unter Hinweis auf Z. elektrochem. angew. physik. Chem. **37**, 215 [1931]. Polare und unpolare Formeln sind nach seiner Ansicht Extremformeln, die nebeneinander befindliche Zustände mehr oder minder großer Annäherung einzelner Elektronen an zwei (bzw. vier) Atome (hier N und O) in verschiedenen Schwingungsphasen versinnbildlichen. — Vortr. hält die trans-Form des Indigos für sehr wahrscheinlich.

K. Lohmann, Heidelberg: „Über die Aldolase, ein kohlenstoffbindendes Ferment.“ (Nach gemeinsamen Versuchen mit O. Meyerhof und Ph. Schuster.)

In wäßrigen Extrakten aus tierischem Gewebe, Hefe, Pflanzen zerfällt Hexosediphosphat mit großer Geschwindigkeit reversibel in Triosephosphorsäuren. Das Ferment, das die Aufspaltung und die Rückkondensation (Aldolkondensation) bewirkt, wird „Aldolase“ genannt. Die fermentative Aldolkondensation von Dioxyacetonphosphorsäure erfolgt auch mit zahlreichen anderen Aldehyden. Mit d-Glycerinaldehyd entsteht dabei nur die d-Fructose-1-phosphorsäure, während bei der chemischen Aldolkondensation (in alkalischer Lösung) zwischen Dioxyaceton und d-Glycerinaldehyd d-Fructose und d-Sorbose entstehen. Mit 1-Glycerinaldehyd wird fermentativ 1-Sorbose-1-phosphorsäure gebildet, mit Formaldehyd eine Ketotetrose-1-phosphorsäure, mit Glykolaldehyd eine Ketopentose-1-phosphorsäure usw. Die entstehenden Ketophosphorsäuren (aus inaktiven Komponenten) sind sämtlich optisch aktiv. Mit Ausnahme von Fructosephosphorsäure geben sie kristallisierte Ag-Salze. Bei Verwendung eines genügenden Überschusses des Aldehyds werden die Gleichgewichtsreaktionen, die bei molekularem Verhältnis von Hexosediphosphorsäure und Aldehyd auftreten, so weit nach der Seite der Dioxyacetonphosphorsäure-Aldehydverbindung verschoben, daß bis zu 95% der zugesetzten Hexosediphosphorsäure in die gesuchte Verbindung umgewandelt werden können. Für die Fermentdarstellung werden 2 Teile Muskulatur mit 3 Teilen dest.

Wasser extrahiert. Der nach Abzentrifugieren erhaltene Extrakt vermag pro Kubikzentimeter (nach Reinigung durch Dialyse) mit Hexosediphosphorsäure und Acetaldehyd bis zu 50 mg Methylketotetrose-1-Phosphorsäure

in 10 min bei 40° zu bilden. Es ist anzunehmen, daß alle diese Reaktionen von demselben Ferment Aldolase katalysiert werden, das mit 2 Haftstellen angreift



und zwar mit der ersten an dem gesamten Molekül der Dioxyacetonphosphorsäure, mit der zweiten nur an der Aldehyd-



gruppe, während der übrige Aldehydrest nur die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen scheint. Chloral und Benzaldehyd reagieren nicht, wohl aber Phenylpropionaldehyd. — Durch enzymatische Abspaltung der Phosphorsäure werden die nicht phosphorylierten Verbindungen erhalten.

*Aussprache:* Dirscherl, Frankfurt a. M.: Die Bildung von Acetoin aus 2 Molekülen Acetaldehyd, wovon das 1 Molekül aus Zucker oder Brenztraubensäure aktiviert entstehen muß, hat *Neuberg* einem besonderen Ferment zugeschrieben, der „Carboligase“, dem 1. Ferment, welches Kohlenstoffketten verknüpft. Nach unseren Untersuchungen gibt es keine „Carboligase“, ihre Wirkungen werden von der Carboxylase vollbracht. Was *Neuberg* früher von der „Carboligase“ sagte, daß sie nämlich den Zerfall des Zuckers sozusagen rückläufig macht, das gilt von der Aldolase.

H. v. Leibitz-Piwnicki, Heidelberg: „Halogenomethylierung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.“

Die in den letzten Jahren auf Veranlassung von J. v. Braun vom Vortr. und einer Reihe weiterer Mitarbeiter<sup>17)</sup> in Angriff genommene systematische Bearbeitung der *Blancschen* Reaktion hatte — an einfacheren Beispielen — u. a. zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HBr}$  findet eine viel ergiebigere Einführung von  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppen statt als mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$  die Einführung von  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen.

2. Gegenwart von  $\text{CH}_3$ -Resten erleichtert bedeutend, Gegenwart von  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen erschwert die Halogenomethylierung im selben aromatischen Kern. Eine Erschwerung der Reaktion tritt ein, wenn  $\text{CH}_3$ -Reste durch höhere homologe Alkylreste ersetzt werden.

3. Die  $\alpha$ -Stellung des Naphthalins ist gegenüber der  $\beta$ -Stellung bei weitem bevorzugt, wird aber durch gleichzeitige Substitution in der peri-Stellung in der Reaktionsfähigkeit stark behindert.

Die in großer Zahl zugänglichen  $\text{CH}_2\text{Cl}$ - und  $\text{CH}_2\text{Br}$ -Derivate polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe stellen ein für zahlreiche Synthesen wichtiges Ausgangsmaterial vor. Besonders lassen sich die aus den  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen leicht herstellbaren Gruppen  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  und  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  vielfach bequem zum Brückenschlag nach den peri-Stellungen hin verwenden, um so neue kondensierte Ringsysteme zu erzeugen.

*Aussprache:* Die Frage von Bucherer, Wiesbaden, nach der Trennung des Gemisches von o- und p-Chlormethylprodukten wird vom Vortr. dahingehend beantwortet, daß die direkte Trennung durch Destillation oft Schwierigkeiten macht. Bei etwa gleich großen Mengen der o- und p-Produkte wird das Isomerengemisch zu den Kohlenwasserstoffen reduziert, die dann einer Trennung durch die üblichen Operationen meistens keine Schwierigkeiten bereiten; z. B. 1,4- und 1,5-Dichlormethyl-naphthalin. — Kracker, Frankfurt a. M.-Höchst: In der Reaktionsfähigkeit der drei Xylole gegenüber  $\text{HCHO} + \text{HCl}$  bestehen Unterschiede. m-Xylol reagiert am leichtesten (es bedarf eines Kunstgriffs, um die Reaktion in der Monochlormethylstufe festzuhalten), o- und p-Xylol reagieren schwerer. Eine technische Trennung der drei Xylole auf diesem Verhalten aufzubauen, erscheint nicht möglich, da m-Xylol durch Bildung der Chlormethyl-Verbindung in ein Pseudocumol-Derivat übergeht und als m-Xylol verloren ist. Mit Kondensationsmitteln (z. B.  $\text{ZnCl}_2$ ) erhält man auch bei Benzol und Chlorbenzol gute Ausbeuten an Chlormethyl-Verbindung.

E. Weitz: „Über das Nitryl-tetrasulfat.“ (Nach Versuchen von Wilh. Adam.)

Bei der anodischen Oxydation von in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöster Nitrosyl-schwefelsäure wurde ein farbloses kristallisiertes Produkt von der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$  erhalten, das identisch ist mit einer von A. Pictet und Karl<sup>18)</sup> aus  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_3$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung dargestellten Verbindung. Die gleiche Substanz entsteht auch, unter starker Wärmeentwicklung,

aus hochkonz.  $\text{HNO}_3$  und Oleum; sie ist auf diesem Wege schon früher erhalten, jedoch entweder als  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder als  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formuliert worden<sup>19)</sup>. Die wahre Zusammensetzung wurde jetzt durch indirekte Analyse<sup>20)</sup> festgestellt.

Die Verbindung muß nach ihrem im Vergleich zu den Komponenten hohen Schmelzpunkt (etwa 125°), ihrem niedrigen Dampfdruck (Siedep. 215—220° unter nur geringer Zers.) und der großen Bildungswärme als ein Salz aufgefaßt werden, in dem die Salpetersäure der basische Anteil ist. *Hantzsch*<sup>21)</sup>, der diese Forderung zuerst aufgestellt hat, formulierte sie in Analogie zu den entsprechenden Perchloraten als Nitracidium- oder Hydronitracidium-pyrosulfat,  $[\text{NO}(\text{OH})_2]'(\text{HS}_2\text{O}_7)'$  bzw.  $[\text{N}(\text{OH})_3]''(\text{S}_2\text{O}_7)''$ ; sie ist jetzt als Nitryl-tetrasulfat  $[(\text{NO}_2)_2]''(\text{S}_4\text{O}_{13})''$  aufzufassen, d. h. als ein Salz der „Base“  $(\text{NO}_2)_2\text{OH}$  und der Tetra-schwefelsäure, die der in Form der Alkalisalze bekannten „Tetrachromsäure“  $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  entspricht. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  reagiert das Nitryl-tetrasulfat viel weniger heftig als Oleum.

Sonntag, den 26. April 1936, 9.30 Uhr.

Vorsitzender: Hönigschmid.

G. Wagner, Würzburg: „Strukturuntersuchungen an Derivaten des Cyanofoms.“

Referat fehlt.

*Aussprache:* Theilacker, Tübingen: Rein formal kann man bei  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})_3$  die Symmetriebedingung Cs dadurch erfüllen, daß man das C-Atom der Methylgruppe, das zentrale C-Atom und eine  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Gruppe in die Spiegelebene legt, die beiden anderen  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Gruppen liegen dann symmetrisch zu dieser Ebene. — Eistert, Ludwigshafen (Rh.): In der Arbeitsreihe „Beziehungen zwischen Acidität und Tautomerie“ von F. Arndt und Mitarb. ist u. a. die Rolle der Cyangruppe vom organisch-präparativen Standpunkt behandelt. In der 4. Arbeit dieser Reihe (mit Scholz u. Frobels) sind mehrere Fälle beschrieben, in denen aus Nitrilen Ketiminoderivate entstehen.

P. Kurtz, Heidelberg: „Über das Verhalten von Säureamiden gegen Metallhalogenide.“

Die Vereinigung eines Säureamids mit einem Metallhalogenid kann durch Schütteln bzw. Erwärmen in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther, Petroläther, Benzol) erreicht werden; durch Wasser und Alkohol werden die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen Doppelbindungen glatt zerlegt.

Geeignet sind Derivate norinaler aliphatischer und aromatischer Säuren; bei ersteren erlischt die Fähigkeit um so mehr, je höhermolekular sie werden und ferner beim Übergang der normalen Struktur in eine verzweigte bei Annäherung der Verzweigung an das Carboxyl; bei aromatischen wirkt — offenbar aus gleichem, nämlich sterischem Grund — ortho-Substitution reaktionsverhindernd. Bei den Aminen zeigt sich die gleiche Abhängigkeit von der Molekülgröße und der Bauart, so daß man z. B.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} < (\text{CH}_2)_4$  und  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} < (\text{CH}_2)_4$  in Form ihrer Benzoylverbindungen voneinander trennen kann. Von den Metallen schließen sich dem Ca (auch quantitativ) Mn und Co an, etwas schwächer reagiert Cd, noch schwächer Mg, nur in Spuren Sr, gar nicht Ba, Pb, Hg, Fe, Ni, CrII, wenn man sie als Chloride verwendet. Wird  $\text{CaCl}_2$  durch  $\text{CaBr}_2$  und  $\text{CaJ}_2$  ersetzt, so steigt mit Zunahme des Atomgewichts des Halogens die Reaktionsfähigkeit; bei anderen Metallen liegen die Verhältnisse ähnlich, so daß sich z. B.  $\text{BaBr}_2$ -Doppelverbindungen bereits gewinnen lassen.

Die Doppelverbindungen enthalten 2 oder 6 Mol Amid auf 1 Mol Metallhalogenid, während 4 Mol nie beobachtet wurden: 2 Mol findet man bei höherer Molekülgröße, 6 Mol dort, wo ein 2 Mol enthaltendes Metallchlorid in ein Bromid oder Jodid übergeht, z. B.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}]_2\text{CaCl}_2$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}]_6\text{CaBr}_2$ .

<sup>19)</sup> R. Weber, Z. 3, 366 [1871], zit. n. *Hantzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 946 [1925]. — W. Schultze, Amer. Pat. 1047576, zit. n. *Lunge*, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, 1916, S. 215.

<sup>20)</sup> Vgl. Weitz, Z. anorg. allg. Chem. 179, 193 [1925].

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 946, 960 [1925].

<sup>17)</sup> Insbesondere Jostes, Nelles, Mannes, Kamp, Weissbach Hofmann.

<sup>18)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 145, 238 [1907].

Orientierende Versuche haben ergeben, daß es wohl möglich sein wird, bei Gemischen von Naphthenaminen durch passende Acylierung und Behandlung mit Metallhalogeniden Trennungen durchzuführen, für die sich sonst keine Möglichkeiten bieten.

Vorsitzender: Weitz.

W. Seith, Stuttgart: „*Diffusion einiger Metalle in festem Silber.*“

Läßt man ein Metall in ein anderes unter Mischkristallbildung eindiffundieren, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit von der Störung abhängen, die das zweite Metall im Gitter des ersten hervorruft. Die Störung wird bedingt durch die Unterschiede der beiden Metalle in ihren Atomradien und in der Zahl ihrer Außenelektronen. Bei Blei konnte man feststellen, daß die Selbstdiffusion, d. i. die Diffusion von Bleiatomen im Bleigitter, langsamer erfolgt als die aller untersuchten Fremdatome. In der Horizontalreihe des Periodischen Systems vom Blei aus nach links fortschreitend, wirken die beiden genannten Faktoren auf eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit hin. Die Diffusionskonstante bei 300° steigt auch in der Reihenfolge Pb — Tl — Hg — Au um 4 Zehnerpotenzen an. Für den Fall, daß die Ladung sich ändert, und gleichzeitig der Atomradius gegenüber dem des Grundmetalls ansteigt, kannten wir bis jetzt nur ein Beispiel: Wismut diffundiert in Blei ebenfalls rascher als Blei selbst. Es wurde deshalb die Diffusion von Cd, In, Sn und Sb in Silber untersucht. Hier steigt der Atomradius in der angegebenen Reihenfolge an. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt bis zum Sn zu, bei Sb tritt jedoch wieder eine Umkehr zu kleineren Werten ein, die durch das Überwiegen des Einflusses der Größe des Sb-Atoms bedingt ist.

W. Bockemüller, Würzburg: „*Induzierte Autoxydation bei der Bromierung von Olefinen.*“

Es ist bekannt, daß die Anlagerung von Halogenen an die C—C-Doppelbindung von Olefinen nicht nur in der Gasphase, sondern auch im flüssigen Medium als Kettenreaktion ablaufen kann. Unter der Annahme, daß diese Kettenreaktionen als Stoffketten verlaufen, bei welchen Kohlenstoffradikale als Kettenglieder auftreten, ist zu erwarten, daß diese Kohlenstoffradikale nicht allein mit dem Halogen, sondern, wenn die Möglichkeit geboten ist, auch mit anwesendem Sauerstoff in Reaktion treten. In einer Reihe von Beispielen, bei denen das in CCl<sub>4</sub> oder Benzol gelöste Olefin bei 25° unter Sauerstoff langsam bromiert wurde, konnte dieser Effekt erhalten werden. Dabei ergab sich, daß die O<sub>2</sub>-Aufnahme direkt mit dem Bromierungsvorgang gekuppelt ist; bei Anwesenheit von überschüssigem Olefin kam die O<sub>2</sub>-Aufnahme zum Stillstand, wenn das Brom verbraucht war. In Benzollösung wurde bei 25° (im Licht wie im Dunkeln) bei der Bromierung von Cyclohexen, Styrol, Diphenyläthylen, Allylbromid und Allylchlorid auf 4—7 Mol Brom je 1 Mol O<sub>2</sub> verbraucht, bei 45° betrug der Induktionsfaktor 2—4. Bei diesen Reaktionen entstehen thermolabile Peroxyde, welche sich in der Hitze stürmisch, bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzen. Das bei der Bromierung von Allylbromid unter O<sub>2</sub> erhaltene Peroxyd, vermutlich Dibromisopropylperoxyd, läßt sich zu Dibromisopropylalkohol reduzieren, in der Hitze zerfällt es in unübersichtlicher Weise in Dibromaceton, Bromaceton, HBr, H<sub>2</sub>O und eine teerige Masse.

Bewiesen ist durch diese Beobachtungen der oben geschilderte Reaktionsmechanismus nicht, die Peroxydbildung steht damit lediglich in bester Übereinstimmung, sie ist jedoch mit dem intermediären Auftreten von Carbenium-Ionen nicht vereinbar.

E. Hertel, Bonn: „*Deformationen in aromatischen Ringssystemen.*“

An Hand von Bestimmungen der Dipolmomente, Absorptionsspektren und des kinetischen Verhaltens funktioneller Gruppen der Substitutionsderivate von Benzol, Naphthalin und Stilben wird gezeigt, daß bei jeder Gruppe zu unterscheiden ist zwischen ihrer Deformierbarkeit durch induktive Einwirkung (Plastizität) und ihrer induktiven Kraft, d. h. ihrer

Fähigkeit, selbst induktive Wirkungen auf andere Gruppen und Ringsysteme auszuüben. Die aromatischen Ringsysteme unterscheiden sich durch ihre induktive Leitfähigkeit, d. h. die Fähigkeit, die induktive Einwirkung eines Substituenten auf einen anderen zu übertragen.

W. Dirscherl, Frankfurt a. M.: „*Vesiculardrüsen-wirksame Stoffe.*“

Androsteron, Testosteron und verwandte Stoffe wirken auf den Kamm kastrierter Hähne (Kapaune) und auf andere Organe, z. B. die Vesiculardrüsen kastrierter männlicher Nagetiere (Maus, Ratte). Kristallisierte Präparate des Follikelhormons (aus Stutenharn) enthalten eine „Vorstufe“ unbekannter Art, welche durch Hydrierung in einen stark drüsenwirksamen Stoff übergeführt werden kann<sup>22</sup>). Nach den Hydrierungsbedingungen kann man annehmen, daß es sich um die Hydrierung einer Ketogruppe handelt. Die Gesamtprodukte der Hydrierung des Follikelhormons, welche in der Hauptsache aus den verschiedenen Reduktionsstufen des Follikelhormons (Di-, Hexa-, Okta- und bzw. oder Hexahydro-desoxohormonen) und einer geringen Menge unserer unbekannten stark drüsenwirksamen Substanz bestehen, entfalten durchschnittlich in 100—200 γ, gelegentlich in 20—30 γ die Wirkung von 1 Mäuse-Einheit (cytologischer Regenerationstest nach Loewe-Voß); durch Anreicherung gelingt es bisher, Fraktionen mit 1 ME in etwa 20 γ zu erhalten. Demgegenüber enthält das bisher stärkste wirksame natürliche Produkt, das Testosteron von Laqueur, die ME nach unseren Messungen in 50—100 γ. Es handelt sich bei unseren Versuchen offenbar um einen neuartigen Stoff, der sich von den bisher bekannten Stoffen dadurch unterscheidet, daß er viel stärker auf die Vesiculardrüsen, dagegen nicht auf den Kapaunenkeim einwirkt. — Im Wollfett ist ein Stoff mit ähnlicher Wirkung enthalten; man kann Fraktionen abtrennen, welche in 100—200 γ die ME (Vesiculardrüsentest) zeigen, am Kamm aber wirkungslos sind. Das gleiche gilt von Extrakten der Chinarinde.

Aussprache: Die Anfrage von v. Werder, Darmstadt, ob sich bei den Untersuchungen des Vortr. die Androsteron-Isomeren der Koprostanreihe im Vesiculardrüsentest nach Loewe-Voß als wirksam erwiesen haben, wird verneint.

G. Agde und R. Hubertus, Darmstadt: „*Untersuchungen über die Kolloidstruktur der Steinkohlen*“<sup>23</sup>). (Vorgetragen von G. Agde.)

Der Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Beobachtungen über das Fließen von Kohlen bei der Steinkohlenstückkoksbildung. Flüssigkeiten vom Dipolmomentwert von etwa 2,5 und Dielektrizitätskonstanten von etwa 13—20 rufen eine durch Quellungsmessungen feststellbare starke Solvation hervor. Die Quellung verläuft nach einem einfachen Gesetz, man kann danach auf die Micellenstruktur von Steinkohlenunterarten: Gasflamm-, Fett- und Magerkohlen schließen. Diese Befunde wurden durch ultramikroskopische Aufnahmen bestätigt.

Durch Extraktionsversuche wurde festgestellt, daß die nicht löslichen Extraktstoffe der Steinkohlen zu einem erheblichen Teil innerhalb der Micellenstruktur gebunden sind und durch Solvation extrahierbar werden, daß jedoch Extraktion und Peptisation genügend scharf unterscheidbar sind.

Die Peptisation von extrahierter Kohle, der sogenannten Restkohle, ist z. T. möglich in hochsiedendem Paraffin- oder Anthracenöl, stärkere Peptisatoren sind Anilin, Chinolin, am stärksten wirkt die Steinkohlenurteerfraktion von 300—400°; sie gestattet z. B. Gasflammkohle in 3½ h zu 76 % in die Solform überzuführen. Solche Urteersole lassen sich mit Lösungsmitteln, z. B. Pyridin oder Tetralin, verdünnen.

Nach zahlreichen ultramikroskopischen Messungen scheinen alle Steinkohlen der untersuchten Arten in bezug auf Teilchendurchmesser aus gleichen Kolloidteilchen zusammengesetzt zu sein. Die Größenordnung der Micellen war etwa 900, 800, 600, 450 und 300 mμ, diese wurden durch Solvation und Peptisation in Submikronen von ungefähr 220 und

<sup>22</sup>) W. Dirscherl und H. E. Voss, Naturwiss. 22, 315 [1934].

<sup>23</sup>) Braunkohlenarchiv, im Druck; vgl. auch diese Ztschr. 47, 421 [1934].

150 m $\mu$  zerteilt. Die Steinkohlen ließen sich durch besondere Mahlung bis zu Teilchengrößen aufmahlen, die diesen Micellen entsprechen, sie besitzen also Micellenstruktur. Die Micellen der Gasflammkohlen sind reaktionsfähiger und stärker koaguliert, quellen stärker und sind stärker peptisierbar als Fettkohlen.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich für eine natürliche Einteilung der Kohlen und für die Erklärung einer Reihe von Vorgängen bei der Stückkoksbildung<sup>24)</sup> auswerten.

L. Schmitt, Darmstadt: „*Neuzeitliche Düngung, Erntequalität und Volksgesundheit.*“

Wenn wir unsere Ernten in den letzten Jahren so weitgehend erhöhen konnten, daß wir heute rund 85% des Nahrungsbedarfs unseres Volkes aus eigener Kraft zu decken vermögen, so ist zweifellos ein großer Teil dieses Erfolges der sachgemäßen Verwendung der wirtschaftseigenen Düngemittel und der Handelsdünger zu verdanken. Ganz bestimmte Kreise sehen aber insbesondere in der heutigen Verwendung der sogenannten künstlichen Düngemittel eine gewisse Gefahr. Die Frage nach dem Einfluß der neuzeitlichen Düngung auf die Güte und Bekömmlichkeit der landwirtschaftlichen und gärtnerischen Erzeugnisse steht daher heute im Vordergrund des Interesses. Eine große Anzahl genauer Versuche und Untersuchungen hat zu dem Ergebnis geführt, daß die sachgemäße Anwendung der verschiedenen Handelsdünger keinen nachteiligen Einfluß auf die Güte der Früchte ausübt. Es steht vielmehr fest, daß der Gärtner und Landwirt in der heutigen Düngungsweise ein Mittel besitzt, um die Qualität seiner Erzeugnisse zu verbessern. Auch liegen bisher nicht die geringsten Beweise dafür vor, daß die Verwendung von Handelsdüngern zu einer Schädigung unserer Gesundheit geführt hat. Es ist in diesem Zusammenhang sogar darauf hinzuweisen, daß das Leben der zivilisierten Menschheit — trotz Anwendung künstlicher Dünger — in den letzten 50 Jahren nicht kürzer, sondern wesentlich länger geworden ist. Als wirksames Mittel, die Fruchtbarkeit unserer Böden zu erhalten und zu steigern, ist die heutige Düngung neben anderen Kulturmaßnahmen zweifellos berufen, die Nahrungsfreiheit des deutschen Volkes sichern zu helfen.

In seinem Schlußwort ladet Prof. Staudinger zur nächsten Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten nach Freiburg ein.

<sup>24)</sup> Brennstoffchem. 17, 149 [1936].

## NEUE BÜCHER

**Die Bestimmung des Aromatengehaltes in marktüblichen Benzinen.** Österreichisches Petroleum-Institut (Ö. P. I.-Veröffentlichung Nr. 3, Bearbeiter: Ing. F. Lang). 33 Seiten, 2 Abb. Verlag für Fachliteratur, Wien 1935.

Der Zweck des vorliegenden Büchleins ist die Ausarbeitung einer allgemein verwendbaren Methode zur Bestimmung des Aromatengehaltes marktüblicher Benzine.

Nach einer kurzen Beschreibung der zur Ermittlung des Aromatengehaltes von Benzinen vorgeschlagenen physikalischen und chemischen Arbeitsweisen überprüft der Verfasser die Brauchbarkeit der Extraktions-, Anilinpunkts-, Sulfurierungs- und Nitrierungs-Methoden. Er kommt zu dem Schluß, daß die Nitriermethode nach Heß die brauchbarsten Werte liefert, wenn man sie nicht auf das Gesamtbenzin, sondern auf die einzelnen Fraktionen anwendet, die den Siedebereichen der in Benzinen vorkommenden Aromaten: Benzol, Toluol und Xylol entsprechen. Der Aromatengehalt des Gesamtbenzins ergibt sich sodann additiv aus dem der Fraktionen. Die mitgeteilten Untersuchungsbefunde zeigen eine gute Übereinstimmung.

Heinze. [B.B. 55.]

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

**Ernannt:** Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, Präsident der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, von der Karl-Franz-Universität, Graz, anlässlich ihrer 350-Jahr-Feier zum Ehrendoktor der philosophischen Fakultät.

**Habilitiert:** Dr. H. Lohaus, Stuttgart, an der Technischen Hochschule Stuttgart für das Fach „Organische Chemie“.

Prof. Dr. H. Brintzinger, a. o. Prof. für Chemie an der Universität Jena, ist beauftragt worden, die Vertretung der freigewordenen Professur für Physikalische Chemie an der Universität Kiel wahrzunehmen, als Nachfolger von Prof. Dr. K. L. Wolf<sup>1)</sup>.

Dr.-Ing. P. Rosbaud, bisher Leiter des technisch-wissenschaftlichen Teiles der Zeitschrift „Metallwirtschaft“, ist seit 1. Mai für den Verlag Julius Springer beratend tätig.

### Ausland.

**Gestorben:** Kommerzialrat K. Schmoll v. Eisenwerth, Seniorchef der Schuhcremefabriken Schmoll, langjähriges Mitglied des Bezirksvereins Österreich des V. D. Ch. am 7. Mai im Alter von 84 Jahren.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 229 [1936].

## REICHSTREFFEN DER DEUTSCHEN CHEMIKER MÜNCHEN

### Vertreterversammlung des B. D. Ch. —

### Sitzung des „Großen Rates“ des V. D. Ch.

am 7. Juli 1936, 15.30 Uhr, im „Hotel Bayerischer Hof“, München.

#### Tagesordnung:

- |   |  |
|---|--|
| <p>I. Jahresbericht.</p> <p>II. Ehrungen.</p> <p>III. Ort und Zeit des nächsten Reichstreffens in Verbindung mit der Jubiläums-Hauptversammlung des V. D. Ch.</p> <p>IV. Einzelberichte.</p> <p>1. Stelle für Fachgruppenarbeit.</p> <p>    a) Wissenschaftliche Fachgruppen.</p> <p>    b) Angewandte und technische Fachgruppen.</p> <p>2. a) Stelle für soziale Fragen.</p> <p>    b) Reichsstellennachweis.</p> <p>3. Stelle für Berufsstatistik.</p> | <p>4. a) Stelle für Literatur.</p> <p>    b) Zeitschriftenentwicklung.</p> <p>    c) Arbeit der Pressestelle.</p> <p>5. Stelle für Hochschulfragen.</p> <p>6. Stelle für beamtete Chemiker.</p> <p>7. Stelle für Fragen der freiberuflich tätigen Chemiker und für Gebührenwesen.</p> <p>8. Stelle für Ehrengerichtsfragen.</p> <p>9. Tätigkeit der Rechtsauskunftsstelle.</p> <p>V. Jahresabrechnung für 1935.</p> <p>VI. Haushaltsplan 1936 und 1937.</p> <p>VII. Verschiedenes.</p> |
|---|--|