

gesetzmäßig formulierbaren Reaktionen ab. Manchmal haben sich übrigens bei genauerem Studium die Ergebnisse der Dehydrierung als zuverlässig erwiesen, und die Umlagerungen waren lediglich eine Folge der angewendeten synthetischen Methoden. Schr oft sind ferner solche Sekundärreaktionen durch vorsichtiges Arbeiten, z. B. genaue Einhaltung bestimmter Temperaturen, zu verhindern, und es wird weiterhin eine wichtige Aufgabe methodischer Untersuchungen sein, in dieser Hinsicht an Hand von Modellversuchen die an Naturprodukten erzielten Ergebnisse zu überprüfen. Zweifellos sind die Dehydrierungsbedingungen und insbesondere die Dehydrierungstemperaturen von wesentlicher Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse, und genaue Kenntnis ihres Einflusses kann vor Fehlschlüssen bewahren.

Zur raschen Orientierung über die allgemeine Natur alicyclischer Verbindungen leistet die Dehydrierung große Dienste. Die Verwandtschaft der herzwirksamen Aglucone mit den Sterinen ist z. B. erstmals durch Dehydrierung sichergestellt

worden, und auch über die Zugehörigkeit der verschiedenen Sapogenine zur Sterin- bzw. Triterpen-Reihe ist auf Grund der Dehydrierungsresultate leicht zu entscheiden^{259, 260).}

Die Rolle, welche die Dehydrierung neben der Isoprenhypothese und den Abbaumethoden bei der Erforschung der Polyesterpen und insbesondere auch der pentacyclischen Triterpen gespielt hat, ist von L. Ruzicka vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift²⁶¹⁾ eingehend gewürdig worden. Wenn hier auch heute noch einige Unsicherheiten bestehen, die vielleicht nur durch systematischen Abbau beseitigt werden können, so hat doch die Dehydrierung ein tieferes Eindringen in dieses früher unübersichtliche Gebiet erst ermöglicht. Ihre große Bedeutung auch auf anderen Gebieten ist heute allgemein anerkannt, gibt es doch wenige Methoden, die bei der Ermittlung des Kohlenstoffgerüstes komplizierter Naturstoffe mit ihr im Wettbewerb treten können.

Eingeg. 18. August 1941. [A. 71.]

^{259) Ruzicka u. van Veen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 184, 69 [1929].}

^{260) Schulze, ebenda 238, 35 [1936].}

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

497. Sitzung am 20. November 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Gedächtnissitzung für Eduard Zintl¹⁾.

O. Höngschmid: Aus Zintls Münchener Zeit²⁾.

Kurzer Bericht über die wissenschaftliche Tätigkeit Zintls am hiesigen chemischen Universitätslaboratorium als Student, Assistent und Privatdozent.

F. Laves, Göttingen: Zintls Arbeiten über Aufbau und Chemie metallischer Verbindungen.

498. Sitzung am 27. November 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Prof. Dr. P. Koenig, Reichsanstalt für Tabakforschung, Forchheim i. B.: Physiologisch-chemische Probleme des Tabaks und des Rauchens.

Nach einem einleitenden Überblick über die Geschichte des Tabaks von den Zeiten der Mayas (Entwicklung des Rauchens aus dem Räuchern zu religiösen Zwecken) bis zur Gegenwart ging Vortr. zunächst ausführlicher auf die physiologische Chemie der nahrhaften, giftigen und heilbringenden Familie der Nachtschattengewächse (Kartoffeln, Tomaten, Tabakpflanzen, Petunien usw.), speziell der Tabakpflanze ein: Rolle des Kalis, der Phosphorsäure, des Magnesiums, Calciums, Eisens, Stickstoffs, Chlors und der Spurenelemente bei der lebenden Pflanze, die Entstehung und Bildung des Nicotins und seiner Nebenalkaloide im Tabakblatt der verschiedenen Arten und Sorten, die Züchtung von natürlich nicotinfreiem Tabak durch die „bioselektive Analyse“ des Vortr. (Auf- und Abbau des Nicotins unter verschiedenen genetischen und selektiven, morphologischen und physiologischen Bedingungen), Entstehung anderer wichtiger Bestandteile des Tabakblatts (Citronensäure, Chlorogensäure, Kaffeesäure, Galakturonsäure, Eiweißkörper, Aminosäuren).

Innen breiten Raum nahm anschließend die interessante chemische Physiologie des Rauchens ein. „Rauchen ist die Zersetzung von Tabakblättern mit Genuss in Rauch und Asche“, wobei der physiologische Faktor des Genusses (der bei vielen komplizierteren Definitionen des Rauchens fehlt) besonders wichtig ist. Als charakteristisch wurden hervorgehoben: die großen Unterschiede in der Zusammensetzung und Wirkung des Rauchens beim Verglimmen von Zigarren, Zigaretten und Pfeifentabak („Vitalität“, „saurer und alkalischer Rauch“, „Zusammenballung“, „Nicotinschub“, „Feuchte“ des Rauchmaterials, „Führung der Glutzone“ usw.), die wichtige Rolle der den Raucher umgebenden Luft, des Klimas, des physiologischen Zustandes des Rauchers, die Wirkung der neben dem Nicotin vorhandenen sonstigen giftigen Bestandteile des Rauches (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Blausäure, Rhodanwasserstoffsaure, Schwefelwasserstoff usw.). Während Mittel wie die Zwischenhaltung von Spitzen, Filtern, Chemikalien usw. den Nicotingehalt und seine toxischen Wirkungen kaum oder nur wenig beeinflussen, setzt das kunstgerechte Rauchen sowie die Verwendung von natürlich nicotinfreiem Tabak die Giftigkeit des Rauchens bis zum Nullpunkt herab, ohne den Genuss zu beeinträchtigen.

Kaum eine Pflanze bietet dem Chemiker, Physiologen, Mediziner, Botaniker (Zytologen) so viele interessante Forschungsprobleme dar wie die Tabakpflanze. Trotz des Fortschritts der Forschungen stehen wir noch am Anfang unserer Erkenntnisse. Auf unsere junge

Generation wartet daher noch eine überrauschende interessante erfolgversprechende Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der physiologischen Chemie dieser einzigartigen Vertreterin der Nachtschattengewächse — der Tabakpflanze.

499. Sitzung am 10. Dezember 1941 in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Prof. Dr. K. Quasebart, Auergesellschaft Berlin: Chemische Technik im Gebiet der 5. Dezimale³⁾.

500. Sitzung am 12. Dezember 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Anlässlich der 500. Sitzung der Gesellschaft wurde vom Vorsitzenden zunächst kurz auf die große Bedeutung hingewiesen, die die Münchener Chemische Gesellschaft in den 64 Jahren ihres Bestehens im wissenschaftlichen Leben Deutschlands erlangt hat. An bedeutenderen Vorträgen wurden hervorgehoben: Die Berichte A. v. Baeyers über seine Indigosynthesen, die Emil Fischers über das Phenylhydrazin, ferner die Vorträge Pechmanns über das Diazomethan, Curtius' über den Diazoessigester und das Hydrazin, Königs über die Chinaalkaloide und Thielers über seine Partialvalenztheorie, sowie viele ungenannte der neueren und neuesten Zeit. Anschließend sprach als Festredner des Abends:

Prof. Dr. G. Komppa, Helsinki, über: Neuere synthetische Arbeiten in der Campher- und Terpengruppe⁴⁾.

Anschließend Begrüßungsabend im Regina-Palast-Hotel.

Bemerkung der Redaktion:

Über diese Veranstaltungen wurde bereits knapp in Heft 7/8 vom 14. Februar auf Seite 68 berichtet. Indessen wurden sie irrigerweise als Veranstaltungen des Bezirksvereins Südbayern unter dem Vorsitz von Prof. Scheibe angekündigt, während sie, wie nochmals hervorgehoben sei, Veranstaltungen der Münchener Chemischen Gesellschaft unter dem Vorsitz Prof. Wibergs waren. Der Bezirksverein Südbayern war lediglich eingeladen.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

Colloquium am 6. Februar 1942.

K. E. Stumpf, Greifswald: Über die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl-Dampf mit Sauerstoff und die Bildung von Primärteilchen aerokolloider Systeme.

Nach einer kurzen Übersicht über die prinzipiellen Möglichkeiten der Darstellung aerokolloider Systeme und ihrer allgemeinen Eigenschaften⁵⁾ wird an einer Reihe von Beispielen der Einfluß erläutert, den der Ablauf der Kondensation aus der Dampfphase zu kolloiden Primärteilchen auf die Eigenschaften des Aerosols hat. Dieser Einfluß ist bei der Darstellung von Eisenoxyd-Aerosolen aus Eisenpentacarbonyl-Dampf und Sauerstoff besonders deutlich. Es entstehen hierbei je nach den Reaktionsbedingungen Aerosole verschiedener Teilchengröße von röntgenamorphem Eisenoxyd bis zu γ-Eisenoxyd⁶⁾. Der Vorgang der Kondensation kann allein schon wegen seines äußerst schnellen Verlaufs nicht direkt beobachtet werden. Bei der Eisenpentacarbonyl-Zersetzung wird er aber wesentlich von deren Verlauf beeinflußt, da ja die Bildung von „Eisenoxyd-Dampf“, die Kondensation zu Primärkeimen und deren Aggregation zu größeren Teilchen zeitlich nebeneinander erfolgen. Die Kenntnis

^{1) Vgl. diese Ztschr. 50, 719 [1937].}

^{2) Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, A, 1 [1942].}

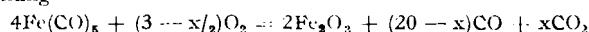
^{3) Vgl. K. E. Stumpf u. G. Jander, Trans. Faraday Soc. 38, 1048 [1937]; K. E. Stumpf, Kolloid-Z. 86, 339 [1939].}

^{4) Vgl. A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 823 [1938]; diese Ztschr. 52, 441 [1939]; Th. Schoon u. R. Haul, Z. physik. Chem., Abt. B, 44, 109 [1939]; D. Beischer, Kolloid-Z. 96, 127 [1941]; vgl. a. Haul, diese Ztschr. 51, 492 [1938].}

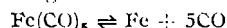
^{5) Vgl. der Nachruf auf Zintl, diese Ztschr. 54, 525 [1941].}

^{6) Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, A, 110 [1941].}

der einzelnen Phasen der Reaktion zwischen Pentacarbonyl und Sauerstoff ist also Voraussetzung für die Klärung der Zusammenhänge zwischen Kondensationsablauf und Art der entstehenden Eisenoxyde. Es wurde daher zunächst die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl-Dampf mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur untersucht. Es wurde einmal die Reaktion, die entsprechend der Bruttogleichung



unter Druckzunahme verläuft, manometrisch verfolgt. Weiter wurden die entstandenen Eisenoxyd-Präparate übermikroskopisch⁷⁾, röntgenographisch und auf ihre katalytische Wirksamkeit hin untersucht. Es zeigte sich, daß zur Einleitung der Umsetzung eine Aktivierung des Pentacarbonyls erfolgen muß, die nicht nur durch Belichtung, sondern auch im Dunkeln durch Adsorption an den Gefäßwandungen hervorgerufen werden kann. Es ist anzunehmen, daß die durch Aufnahme von Lichtquanten aktivierte Eisenpentacarbonyl-Moleküle sich teils direkt mit Sauerstoff zu Eisenoxyd umsetzen, teils mit weiterem Pentacarbonyl unter Abspaltung von Kohlenoxyd Eisenneacarbonyl bilden, das dann sofort mit Sauerstoff ebenfalls Eisenoxyd bildet. Bei der Umsetzung im Dunkeln ist es wahrscheinlicher, daß durch die Adsorption die Rinstellungs geschwindigkeit des Gleichgewichtes



so beschleunigt wird, daß geringe Mengen Eisen entstehen, die dann von Sauerstoff oxydiert werden. Der weitere Reaktionsverlauf wird hingegen sowohl bei der photochemischen Zersetzung als auch bei der Dunkelreaktion bestimmt durch den autokatalytisch beschleunigten Zerfall weiteren Pentacarbonyls an den erst einmal gebildeten Eisenoxyd-Kreimen. Die Wirkung des Eisenoxyds ist dabei keine eigentlich katalytische, sondern eine thermische. Durch die bei der Bildung des Eisenoxyds frei werdende Energie werden mit diesem zusammenstoßende Pentacarbonyl-Moleküle

⁷⁾ Die übermikroskopischen Aufnahmen wurden im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G. angefertigt.

RUNDSCHEID

Eine weitere neue Synthese des β-Alanins. Nach den Untersuchungen von P. Ruggli u. A. Businger führt die Hydrierung des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure mit Raney-Nickel bei 80° und 130 atü in Gegenwart von methylalkoholischem Ammoniak zum kristallisierten β-Alanin in einer Ausbeute von 75% d. Th.; der Zusatz von Ammoniak ist unerlässlich, um die Bildung von sek. Aminen einzuschränken. Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens sind: 1. Die Verwendung des billigen Nickelkatalysators; 2. das Arbeiten ohne Säure in methylalkoholischer oder wäßriger Lösung (Stahl bombe ohne Edelmetallüberzug genügt); 3. die Anwendung der Cyanessigsäure bzw. ihrer Salze an Stelle des Esters. — (Helv. chim. Acta 25, 35 [1942].) (72)

Der Vitamin-C-Gehalt der Pflanzen steht nach Fr. Weber, Graz, offenbar in Beziehung zur Photosynthese. So weisen farblose Keimlinge gegenüber den normalen grünen einen äußerst geringen Gehalt an Ascorbinsäure auf. Werden grüne Pflanzen am Licht in CO₂-freier Atmosphäre gezogen und dadurch an der Photosynthese gehindert, so erhalten sie weniger Vitamin C. Es kommen aber auch Ausnahmen vor, z. B. enthalten Keimlinge, die unter dem Einfluß niedriger Temperatur am Ergrünen verhindert sind, einen höheren Ascorbinsäuregehalt, wahrscheinlich weil der hohe Carotingeinhalt die Ascorbinsäure gegen Oxydation schützt. Der Vitamin-C-Gehalt ist ein sehr empfindlicher Indicator für den Gesundheitszustand der Zelle; die noch Schädigungen durch irgendwelche äußeren Einfüsse sich bemerkbar machen, sinkt bereits der Ascorbinsäuregehalt. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 300.) (79)

Die Verteilung von Vitamin C in der Pflanze. Bei der Kartoffel ist nach H. Paech, Leipzig, der Gehalt an Vitamin C in der äußeren Schicht gering, im Inneren herrscht gleichmäßige Verteilung. Die Behauptung, daß der Vitamin-C-Gehalt der deutschen Äpfel sehr gering sei, trifft nicht zu. Die Vitamin-C-Konzentration, auf Frischgewicht bezogen, ist in den Schalen der Äpfel höher als im eigentlichen Fleisch. Rotbäckige Äpfel haben auf der kräftiger gefärbten Seite einen höheren Vitamin-C-Gehalt als auf der blasseren. Zwischen dem Vitamingehalt verschiedener Sorten und ihrer Färbung bestehen aber keine Beziehungen. Nach gewöhnlicher Kellerlagerung sind die Äpfel im späten Frühjahr in bezug auf Vitamin-C-Gehalt nur halb so wertvoll wie kalt gelagerte Äpfel. Bei der Lagerung von grünem Gemüse und Beerenobst zeigte sich, daß in gewissen Phasen der Fruchtreifung Ascorbinsäure nicht nur abgebaut, sondern gleichzeitig als Produkt eines anderen Vorganges angehäuft wird. Bei der Gefrierkonservierung von Obst und Gemüsen können Vitaminverluste nur bei der Vorbereitung und beim Auftauen eintreten. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 283.) (86)

Der Carotingeinhalt der Möhre steigt fast regelmäßig mit dem pH-Wert des Bodens an. Ebenso konnte ein eindeutiger günstiger Einfluß des Kaliumgehalts des Bodens auf die Höhe des Carotingeinhalts festgestellt werden. Ein Einfluß der Phosphorsäure kam nicht zum Ausdruck. Je höher die Niederschläge lagen, um so mehr sank der Gehalt an Carotin ab, wahrscheinlich weil die

thermisch in Eisen und Kohlenoxyd gespalten, wobei das so entstehende Eisen von Sauerstoff sofort oxydiert wird. Infolgedessen haben die entstehenden Eisenoxyd-Präparate nach Beendigung der Reaktion auch keine katalytische Wirkung auf weiteres, mit ihnen in Berührung kommendes Pentacarbonyl mehr. In Gegenwart von Fremdgasen, vor allem Lösungsmitteldämpfen, die auch die Einleitung der Dunkelreaktion ganz unterbinden, wird die frei werdende Reaktionswärme rascher abgeführt, die Reaktionsbeschleunigung wird dadurch stark herabgesetzt, man erhält röntgenamorphes Eisenoxyd. Besteht dagegen das Gasgemisch nur aus Pentacarbonyl-Dampf und der zur vollständigen Oxydation notwendigen Menge Sauerstoff, so kann die frei werdende Reaktionsenergie nur viel langsamer abgeführt werden. Die Teilchen kommen also auf hohe Temperatur, die einerseits die Reaktionsbeschleunigung bis zu explosionsartigem Verlauf steigert, andererseits die Kristallisation der Teilchen begünstigt. Es entstehen dann regelmäßig ausgebildete Kristallite von ferromagnetischem γ-Eisenoxyd bis zu $3 \cdot 10^{-5}$ cm Dmr. Die Röntgeninterferenzen zeigen dementsprechend praktisch keine Verbreiterung. γ-Eisenoxyd wurde bisher aus Eisenpentacarbonyl und Sauerstoff nur bei der thermischen Zersetzung, jedoch auch dann nicht in so großen regelmäßigen Kristalliten erhalten. Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit der dargestellten Präparate auf Wasserstoffperoxyd zeigt, daß das gut kristallisierte γ-Eisenoxyd fast unwirksam ist. Die röntgenamorphen Oxide waren wesentlich wirksamer, am meisten das in Gegenwart von Äther erhaltenen, obgleich im Übermikroskop keine Unterschiede gegenüber den ohne Fremdgaszusatz erhaltenen Präparaten festzustellen waren. Es ist also hier nicht nur die Größe der Oberfläche von Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit.

Zum Schluß wurde der sich aus den angestellten Versuchen ergebende Verlauf der Kondensation besprochen und in Zusammenhang mit diesem die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen bei der photochemischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl mit Sauerstoff Eisenoxyd-Präparate bestimmter Eigenschaften darzustellen.

Erträge so stark stiegen, daß die Bildung von Carotin damit nicht Schritt halten konnte. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 459.) (83)

Geschlechtshormone der Pflanze und physiologische Resistenz. Bei Reben erwiesen sich nach Th. Roemer, Halle, männliche und zwittrige Pflanzen gegen Schädlingsbefall resister als rein weibliche, wahrscheinlich beeinflussen also auch Eigenschaften, die mit der Geschlechtsbildung in Beziehung stehen, die physiologische Resistenz. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 351.) (77)

Über Ausblühungen keramischer Massen berichten Simon u. Meier. Ursache sind insbes. die aus Erdalkalcarbonaten und dem SO₂ der Brenngase gebildeten Sulfate. Eine untere Grenze des Sulfatgehaltes, bei dem Ton überhaupt noch ausblühen, läßt sich nicht festsetzen, denn bei dichtbrennenden Tonen rufen schon kleinste Salzmengen Ausblühungen hervor, während poröse Ziegel mit zehnfach größerem Sulfatgehalt nicht ausblühen. Gleichmäßige Porengröße ist aber im Großbetrieb nicht zu erhalten. Auch ist CaSO₄ bezüglich der Treibarbeit wesentlich ungefährlicher als MgSO₄. Aus MgCO₃ entsteht beim Brennen über MgO das Sulfat, zersetzt sich dann und gibt sein SO₃ an aus CaCO₃ entstandenes CaO ab. CaSO₄ bildet sich aus CaCO₃ nur über CaO, wobei das Temperaturintervall sehr wichtig ist, in dem das CaO entsteht. CaO ergibt mit dem SO₂ des Brenngases zunächst CaSO₃, aus dem sich durch Luftoxydation das Sulfat bildet. Reduzierendes Brennen kann Ausblühungen nicht verhindern. — (Ber. Dtsch. keram. Ges. 23, 3 [1942].) (78)

Oxydation von Schmieröl. Nach dem Verfahren von Moureu und Dufrisse (Volumetrische O-Aufnahmestimmung) untersucht, ergaben sich für Schmieröle charakteristische Unterschiede. Die insgesamt autokatalytisch verlaufende Oxydation wird zu Beginn durch die unmittelbare Reaktion des Sauerstoffes mit den Kohlenwasserstoffen, später auch durch katalytische O-Übertragung durch Metallsalze der gebildeten Säuren bestimmt. Die gebildeten Oxydationsprodukte fallen aus dem Öl aus und bilden Schlamm. Inhibitoren können dementsprechend 1. die reine Oxydation, 2. die Katalyse durch Metalle, 3. die Entstehung von Metallsalzen infolge Korrosionsangriffes verhindern. Sie wirken, indem sie 1. die Induktionszeit erhöhen, 2. mit chemisch aktivem Metall Komplexsalze bilden, und 3. Metall, das chemisch angegriffen werden kann, mit einer passiven Schutzhaut überziehen. Die praktische Brauchbarkeit kann nur durch den Motorversuch nachgewiesen werden, wobei nicht allein die chemische Veränderung des Schmieröles, sondern auch seine Auswirkung auf den Motor herangezogen werden muß. — (L. L. Davis, Bert. H. Lincoln, G. D. Byrkit, W. A. Jones, Ind. Engng. Chem. 33, 339 [1941].) (67)

Filmbildende Wirkung von Höchstdruckschmiermitteln. Die Untersuchung der Filmbildung bei Verwendung von Höchstdruckschmiermitteln mittels Elektronenbeugung ergab, daß auf Eisenoberflächen Öle mit Schwefelzusatz einen Film von Eisen-