

Wir finden in der Hefe das Vitamin B<sub>1</sub>, den B<sub>2</sub>-Komplex mit dem Nicotinsäureamid, dem Vitamin B<sub>6</sub>, der Pantothersäure, die übrigen B-Faktoren, Vitamin D und seine Vorstufen, die E-Vitamine und Vitamin H. Es fehlen nur die Vitamine A, C und K. Die Vielseitigkeit dieser synthetischen Leistung erlaubt einen Vergleich nur im Tierreich mit der Leber, die Ernährungswirtschaft sollte hierauf entsprechend Rücksicht nehmen.

In der Sulfitaablagernhefe sind von *Felix* die einzelnen Aminoverbindungen analytisch genau erfaßt worden. Er fand z. B. Alanin- und Glutaminsäure (vgl. Tab. 2), deren Menge ~12% der Hefe ausmachen, ferner Phenylalanin, Oxyglutaminsäure, Threonin, Oxyprolin, Tyrosin, Tryptophan, Cystin, Methionin, Arginin, Lysin, Asparaginsäure, und Histidin. Die Hefe enthält auch ~1% vom Gesamt-Stickstoff als Purin, so daß 2–2,2% Purin in der Hefe anwesend sind. Da Harnsäure oder Trioxypurin im Körper unerwünscht ist, würde man den Purin-Gehalt der Hefe gerne missen. Andererseits hat aber *Heupke* mit Mitarb.<sup>4)</sup> in wochenlangen klinischen Versuchen an 272 Versuchspersonen nachgewiesen, daß bei täglichen Hefegaben von 20 g/Kopf und Tag eine nachweisbare Anreicherung des Harnsäure-Spiegels im Körper nicht auftritt. 20 g Hefe entsprechen aber 7 gehäuften Eßlöffeln Flockenhefe, eine Menge, die kaum von einem Menschen gegessen werden wird. Das Hefe-eiweiß rechnet *Felix* zu den vollwertigen Eiweiß-Sorten, er macht damit in der Bewertung eine gewisse Einschränkung gegenüber den hochwertigsten Eiweiß-Sorten, weil der Gesamtgehalt an Valin, Leucin und Isoleucin, also den unentbehrlichen Aminosäuren, noch etwas gering ist, ebenso der Gehalt an Cystin mit Rücksicht auf dessen Bedeutung für die Blutregeneration im menschlichen Körper. Diese Kritik soll natürlich nicht den Wert der Hefe für die menschliche Ernährung abschwächen, sondern nur vor einer einseitigen Überbewertung warnen. Um die geschmacklichen Hemmungen bei einem höheren Hefeverbrauch zu beseitigen, ist vorgeschlagen worden, die Hefe mit Mehl 1 : 1 zu Bröseln zu verarbeiten und diese Brösel nun in beliebigen Mengen zu Saucen und Suppen zu verwenden, wodurch nicht nur eine Eiweißanreicherung, sondern auch eine geschmackliche und qualitative Aufwertung der Speisen bewirkt wird.

Bei der Verwendung der Hefe als Viehfutter hat man folgende praktische Versuchsergebnisse erzielt: Bei Kühen hat sich der Milchertag um 3–5 l/Tag erhöht, gleichzeitig ist das Gewicht nach 2½ Monaten gegenüber dem Kontrolltier um 1½ Zentner gestiegen; bei Ferkeln betrug die Gewichtszunahme, wenn die Kontrolltiere die gleiche Eiweißmenge statt als Hefe in Form von Fischmehl erhielten, über 24%. Hühner wachser bei Hefezufütterung schneller und legen schon nach 4½ statt 6 Monaten Eier. Das Lei-

stungsvermögen von Militärzugpferden wurde bei Hefezufütterung einwandfrei als gesteigert festgestellt.

Betrachten wir noch die Hefeherzeugung im Rahmen des Bedarfs, so müssen wir feststellen, daß wir jährlich etwa ½ Mio. t Eiweiß in Form von Kraftfuttermitteln, Getreide und Lebensmitteln, bei einem Gesamtbedarf von 2–2½ Mio. t eingeführt haben. Ebenso fehlen uns rd. 1 Mio. t Fett bei einem Bedarf von 1,7 Mio. t. Wenn wir daher z. B. 100 000 t Eiweißhefe erzeugen, so entspricht dies etwa 50 000 t Eiweiß, d. h. etwa 2% vom Gesamteiweißverbrauch und rd. 10% von der Eiweißzufuhr. Mengenmäßig ist also auch eine schon sehr große Hefeherzeugung ohne weiteres unterzubringen, und wir können aus dem Industriesektor der Landwirtschaft schon eine sehr erwünschte Hilfsleistung leisten. Wie steht es nun aber preislich mit den Eiweißkosten über Hefe, und macht nicht die Hefeindustrie mit ihrem Bedarf an Nähr- und Düngesalzen der Landwirtschaft Konkurrenz, die ja die gleichen Nährsalze Kali, Stickstoff, Phosphorsäure ebenfalls zur Ertragssteigerung der Hodenerträge braucht? Zu der ersten Frage soll Tab. 4 zeigen, daß wenigstens im Ernährungssektor die Hefe bei einem Preis von etwa 2,50 RM. für 1 kg verdauliches Eiweiß zu den billigsten Nahrungsmitteln, bezogen auf den Eiweißpreis, gehört.

Lebensmittel	Marktpreis von 1 kg	% verdaul. Eiweiß	Preis für 1 kg verdaul. Eiweiß
	RM		RM
Sojamehl .....	0,40	48,3	0,83
Nährhefe (Sulfitaablage) .....	1,00	40,0	2,50
Erbsen .....	0,60	17,9	3,34
Kartoffel .....	0,12	1,8	6,68
Milch .....	0,25	3,2	7,81
Rindfleisch .....	3,00	19,4	15,46
Käse .....	4,00	24,7	16,19
Ei .....	0,12/Stck.	12,2	21,80

Tabelle 4

Preis von 1 kg Eiweiß in verschiedenen Lebensmitteln (1943/44).

*Dirr* u. *Soden* haben erwiesen, daß die Verdaulichkeit des Torula-Eiweißes fast an die des Fleisches herankommt. Außer Sojamehl, dem Haupteisweißträger in der Ernährung des ostasiatischen Lebensraumes ist das Eiweiß aller anderen Lebensmittel wesentlich teurer. Würde man dagegen Hefe zusammen mit Mehl zu Brot verarbeiten oder in Fleisch, Wurst oder Käse mit einarbeiten, dann würde dies ein Weg sein, auf dem der menschlichen Ernährung neben der sehr erwünschten vielseitigen Vitaminzufuhr tatsächlich ein wesentlich billigeres Eiweiß zur Verfügung gestellt würde. Die Ausnützung der Düngesalze ist auch bei der Hefeherzeugung viel intensiver als in der Landwirtschaft, wenn man den Ertrag auf die Eiweißherzeugung bezieht. So ergibt 1 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z. B. in der Landwirtschaft einen Mehrertrag an Getreide von 6,5 kg und — da dieses 8–10% Eiweiß enthält — werden mit 1 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über Getreide 0,6 kg Eiweiß erzeugt. Bei Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Lupinen) werden so 1,5–2,0 kg Eiweiß erzeugt und über Heu und Klee 2,0–3,5 kg Eiweiß. Demgegenüber werden aber über Hefe aus 1 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etwa 15 kg Eiweiß, also eine mindestens 5- bis 10fach höhere Eiweißmenge erzeugt. Solange es uns daher an lebensnotwendigem Eiweiß fehlt, ist es durchaus gerechtfertigt, Düngesalze auch für eine Hefeherzeugung zur Verfügung zu stellen.

Das Thema Hefe ist so vielseitig, daß es garnicht möglich ist, in einem kurzen Referat alle Fragen wirklich erschöpfend zu behandeln. Für uns Chemiker und Wirtschaftler in der Zellstoffindustrie ist das Hinzukommen der Hefeherzeugung durchaus erwünscht und befriedigend, da es uns erlaubt, den wertvollen Rohstoff Holz noch besser als bisher auszunutzen und wir uns so an der Verbesserung der drei dringlichsten deutschen Erzeugungslücken beteiligen können, nämlich auf dem Eiweiß-, Fett- und dem Fasergebiet. Vor diesem Krieg fehlten uns an Eiweiß 0,5, an Fasern 0,7 und an Fett 1,0 Mio. t. Es hat sich herausgestellt, daß es sehr wohl möglich war, die Inlanderzeugung an synthetischen Fasern gewaltig zu steigern. Wir dürfen sehr wohl hoffen, daß in nicht so ferner Zukunft die Erzeugung von Eiweiß und Fett mit biologisch-technischen Mitteln wesentlich verbessert und erhöht werden wird. *Eingeg. 10. Februar 1945. (A. 1).*

<sup>4)</sup> Angew. Kochwiss. 2, 34 [1943].

## Versamlungsberichte

### Wissenschaftliche Tagung der Nordwestdeutschen Chemiker Göttingen. 21. — 23. September 1946

In einer geschäftlichen Sitzung am 20. Sept. wurde das Schicksal der chemischen Organisationen erörtert. Da unter den augenblicklichen Verhältnissen nicht Platz für mehrere Organisationen ist, wurde die Gründung einer

*Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone eV.*

mit dem Sitz in Göttingen beschlossen. Es war der Wunsch aller Beteiligten, so im Rahmen der derzeitigen gesetzlichen Bestimmungen die guten Traditionen der alten großen chemischen Vereinigungen, vor allem der *Deutschen Chemischen Gesellschaft* und des *Vereins Deutscher Chemiker*, fortzuführen.

Die neue Gesellschaft, die von der britischen Militär-Regierung unter der Nr. 2441/Intr/63412/ED/U/Z am 30. 10. 1946 genehmigt wurde, strebt für ihre Mitglieder u. a. folgendes an:

1. Fachliche Anregung durch Vorträge und Einladung zu wissenschaftlichen Tagungen; 2. Benutzung von Fachbibliotheken und etwa angeschlossenen Vervielfältigungseinrichtungen für Literaturauszüge; 3. Zusammenfassung der auf Spezialgebieten tätigen Chemiker und Bildung von Ausschüssen zur Bearbeitung wichtiger Fachfragen; 4. Förderung der chemischen Ausbildung junger Berufskollegen; 5. Unterstützung wissenschaftlicher Arbeiter durch Gewährung von Stipendien; 6. Verbilligter Bezug der »Angewandte Chemie« mit ihrem wissenschaftlichen Teil A und ihrem technisch-wirtschaftlichen Teil B; 7. Beratung und Vermittlung in allen Berufsfragen und Unterstützung von unverschuldet in Not geratenen Fachgenossen oder ihrer Hinterbliebenen. Als Vorsitzender der Gesellschaft wurde für die Übergangszeit

einstimmig Prof. Dr. *Karl Ziegler*, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, gewählt. Dem Vorstand gehören ferner an: Dir. Prof. Dr. *Otto Bayer*, Leverkusen, Prof. Dr. *Adolf Windaus*, Göttingen und Prof. Dr. *Arnold Eucken*, Göttingen. Die neue Gesellschaft wird ordentliche, studentische und fördernde Mitglieder aufnehmen. Auskünfte vermittelt z. Zt. das Chem. Institut der Universität Göttingen, Hospitalstr. 8. Der Abend war der Begrüßung der erschienenen Gäste gewidmet. Als Vertreter der Besatzungsmacht nahm Col. *Blount* (Minden/Westf.) daran teil.

Am Sonntabend den 21. September eröffnete Prof. *von Wartenberg* die wissenschaftliche Tagung. Er begrüßte die zahlreich erschienenen Gäste, besonders die aus England erschienenen Herren *Todd* (Cambridge), *Emeléus* (Cambridge) und *Thompson* (Oxford).

#### Sonntabend Vormittag:

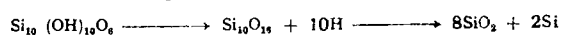
Vorsitzender: Prof. *Schwarz*

Prof. Dr. *R. SCHWARZ*, Lübbecke/Westf.: *Neues aus der Chemie langkettiger Silicium-Verbindungen.*

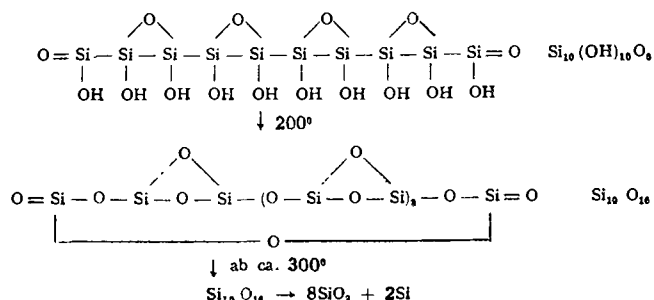
Vor einigen Jahren ist es dem Vortr. gelungen, die Reihe der bisher bekannten Siliciumchloride bis zum Si<sub>10</sub>Cl<sub>28</sub>, einem sehr viskosen Öl, zu erweitern. Es wurde durch thermische Behandlung

des  $\text{SiCl}_4$ -Dampfes in einem silittabbeheizten Ofen mit wassergekühltem Doppelmantel erhalten. Sie ist die bislang höchstmolekulare Verbindung der anorg. Chemie. Bei Vercrackung unter Normaldruck entsteht das hochmolekulare, feste, intensiv gelb gefärbte  $(\text{SiCl})_x$ .

Hydrolyse führt zu einer festen, weißen, brennbaren Substanz, bei welcher die Kette erhalten ist. Man nimmt an, daß sich zu nächst  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$  bildet und dann Dehydratation eintritt. Beim Erwärmen im Vacuum gibt die Verbindung bis  $100^\circ$  nur kleine Mengen Wasser ab (hygroskop. gebundenes Wasser). Zwischen  $180$ — $200^\circ$  entstehen große Mengen Wasserstoff, von dem bis  $500^\circ$  Spuren abgegeben werden. Ab  $300^\circ$  tritt eine leichte Verfärbung nach gelbbraun ein. Als Ergebnis der Analyse wurde als Verhältnis von Si: bei der therm. Zersetzung abgespaltenen Wasserstoff: mit Alkali entwickelten Wasserstoff  $1:1:0,8$  gefunden. Vortr. zeigt, daß diesem Ergebnis die Gleichung:



entspricht (2 Si geben mit Alkali 8 H). Das Hydrolyseprodukt ist also die Octoxy-tetroxo-silicosebazinsäure. Beim oben erwähnten Versuch dürften also folgende Reaktionen eintreten:



Hydrolyse von  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  ergab  $\text{Si}_6(\text{OH})_{10}\text{O}_2$ , eine Octoxy-adipinsäure. Gleichzeitig wurde im Reaktionsrohr – besonders augenfällig im Quarzglasrohr – ein fester, harzartiger, dehnbarer Film beobachtet. In Stickstoffatmosphäre konnte bei  $1270^\circ$  in 16 Stunden 5 g der ätherlöslichen Substanz gewonnen werden. Eine entsprechende Analyse ergab in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten, daß es sich um eine Substanz der Formel  $\text{Si}_{26}\text{Cl}_{52}$  handelt, die mit ihrem Molekulargewicht von 2500 an Polyvinylchloride oder Kautschuk erinnert. Ob sie einheitlich ist, ist jedoch noch fraglich. Stereochemische Überlegungen zeigen, daß auf Grund der normalen Valenzradien dieser Verbindung eine gewisse Stabilität zukommen muß.

Unwillkürlich versucht man bei diesen Erscheinungen Parallelen mit der Kohlenstoffchemie zu ziehen.

1. Silane und niedere Paraffine sind formal übereinstimmend, in physikal. Konstanten einander nahestehend, chemisch aber verschieden, dank der Unbeständigkeit der Silane gegen  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In Bezug auf Kettenlänge ist Kohlenstoff mehr als 10fach überlegen.

$\text{CH}_4$	Kp. — $161^\circ$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Kp. = $-88^\circ$
$\text{SiH}_4$	Kp. — $112^\circ$	$\text{Si}_4\text{H}_{14}$	Kp. = $-15^\circ$

2. Die oxy-oxo-Verbindungen des Si stimmen formelmäßig mit Aldehyden, Säuren bzw. Oxysäuren des Kohlenstoff überein, wie die Namen Silico-formaldehyd, -Oxalsäure, -Sebazinsäure usw. andeuten. Chemisch sind sie aber ganz unähnlich, denn sie bilden keine Salze, sondern werden durch Alkali zersetzt. Sie sind hochpolymer, weil die  $\text{SiOOH}$ -gruppe koord. ungesättigt ist.

3. Bei den Chloriden handelt es sich beidesmal um ähnliche, durchaus unpolare Verb. Aus  $\text{CCl}_4$  entsteht bei thermischer Behandlung kein höheres Glied als Hexachloräthan, lange Ketten kommen wegen der Tendenz zum Ringschluß nicht zustande. In der Kettenlänge übertrifft hier das Silicium den Kohlenstoff um ein bedeutendes, wie  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  und  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$  zeigen.

4. Die für die Kohlenstoffchemie so charakteristischen, ungesättigten Verbindungen, die Radikale und Molekeln mit Doppel- und Dreifachbindung, finden sich beim Si nicht in gleicher Weise. Hier sind ungesättigte Verbindungen, wie  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiJ}$  hochpolymer und zwar langkettige Makromoleküle.

5. Was schließlich die Synthesen im allgemeinen angeht, so sind die Bedingungen gründlich verschieden. Den milden Bedingungen der Kohlenstoffchemie – insbesondere der Biosynthese –

stehen die feuerflüssigen Silikatschmelzen und die hydrothermalen Drucksynthesen gegenüber. — Die Laboratoriumchemie des Si zeigt dank der Empfindlichkeit der künstlichen Siliciumverbindungen apparativ mit ihren Hochvacuumverfahren ein anderes Gesicht als die präparative organ. Chemie. Kohlenstoff und Si sind zwar Glieder einer Gruppe, nicht aber einer Familie.

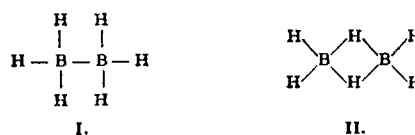
**Aussprache:** Fehér, Göttingen: Wenn die Löslichkeit des  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$  in Äther groß genug ist, könnte man das Raman-Spektrum prüfen.

**Vortr.:** Müßte möglich sein und ist auch bereits vorgesehen.

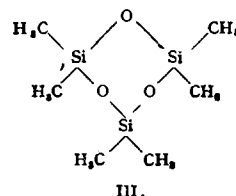
**Schmitz-Dumont,** Bonn: Zeigt die Verbindung  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$  mit organischen Medien Quellungserscheinungen? Dies würde auf eine Vernetzung der Si-Ketten hindeuten. **Vortr.:** Das ist noch nicht untersucht worden.

**Prof. EMELÉUS,** Cambridge: Einige Mitteilungen über Borwasserstoff und die Silicon-Chemie.

Seit 1936 ist  $\text{B}_2\text{H}_6$  in den U.S.A. durch folgende Umsetzung bequem zugänglich.  $\text{BCl}_3$  wurden bei 10 mm Hg im Lichtbogen zu  $\text{B}_2\text{H}_6\text{Cl}$  umgesetzt, wobei nach Abschrecken  $\text{B}_2\text{H}_6$  erhalten wird.  $\text{B}_2\text{H}_6$  ist in den U.S.A. jetzt in Bomben käuflich. Durch Ultrarotmessungen konnte gezeigt werden, daß die Stock'sche Formel (I) falsch ist und die Formel II richtig zu sein scheint. Ferner konnte die instabile Verbindung  $\text{BH}_3\text{CO}$



(„Borin carbonyl“: Sdp etwa  $62^\circ$ , Zersetzung  $100^\circ$ ) und das etwas stabilere  $\text{BH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$  hergestellt werden.  $\text{BH}_3$  kann man also als ein Radikal ansehen. Verschiedene neue Metallverbindungen des  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurden beschrieben. Durch Einwirkung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  auf Li-, Be- bzw. Aluminium-methyl konnten  $\text{Li}(\text{BH}_4)$ ,  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ , bzw.  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ( $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ : Fp.  $44^\circ$  u. Zers. lösl. in Benzol) erhalten werden. Die Lithium-Verbindung bildet Ionen, während die Aluminiumverbindung nicht mehr ionisiert. Aus  $\text{Li}(\text{BH}_4)$  ist wiederum leicht  $\text{B}_2\text{H}_6$  zu gewinnen. (Eine der techn. Darstellungsmethoden für das käufliche  $\text{B}_2\text{H}_6$ .) Aus der Silicon-Chemie berichtet Vortr., daß es in den U.S.A. gelungen ist, neue wasserabstoßende, elastische, gut isolierende, hochpolymere Verbindungen herzustellen. Etwa  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , welches bereits bei Zimmertemperatur zu Ketten oder Netzen mit 2—10 Silicium-Atomen polymerisiert. Der Wasserstoff der  $\text{CH}_3$ -Gruppe kann oxydiert werden, sodaß die Polymerisation weitergehen kann (Formel III). Die einfacheren Polymerisate sind ölartig, während höhere z. T. wachsartig und bis  $250^\circ$  stabil sind.



Das Polymerisat läßt sich gut mit anderen Kunststoffen besonders mit Vinylverbindungen mischen. Leitet man über zusammengepreßtes und vorübergehend auf  $1000^\circ$  erhitztes Silicium-Kupferpulver im Rohr bei  $250$ — $350^\circ$   $\text{CH}_3\text{Cl}$ , so entstehen Verbindungen wie  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ . Bei diesen Versuchen spielt offenbar Kupfer die Rolle des Katalysators. Auch Ag, Mn, Ti und Cr sind als Katalysatoren brauchbar, wobei aber je nach Art des Katalysators andere Reaktionsprodukte auftreten.

**Aussprache:** Werner Fischer, Hannover: Tritt  $\text{CH}_3$  bei dem zuletzt geschilderten Versuch als Radikal auf? **Vortr.:** Offensichtlich. Versuche mit Blei-tetra-acetat zeigten kein Ergebnis. **Klemm,** Heidenheim: Ist das  $\text{BH}_3\text{CO}$  paramagnetisch? **Vortr.:** Darüber ist noch nichts bekannt, doch müßte eine Messung prinzipiell möglich sein. **Hückel,** Göttingen: Die Reaktion zwischen Aluminium-trimethyl und Diboran ist deswegen besonders interessant, weil das Aluminium-trimethyl in seiner dimeren Form denselben Bindungszustand hat wie das Diboran. So wie im Diboran jedes der beiden Wasserstoffatome der Brücke ein Elektron zur Bindung

mitbringt, so tut dies im dimeren Aluminium-trimethyl das Methyl. Auch in dem Reaktionsprodukt herrscht wieder derselbe Bindungszustand, in dem zwei Wasserstoffatome als Brücke die Bindung zwischen Aluminium und Bor herstellen:  $\text{Al} \left( : \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{B}}} : \text{BH}_3 \right)_2$ .

Prof. WERNER FISCHER, W. CHALYBAEUS und MARIA ZUMBUSCH-PFISTERER, Hannover (vorgetr. v. W. FISCHER): Trennung des Zirkoniums vom Hafnium durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

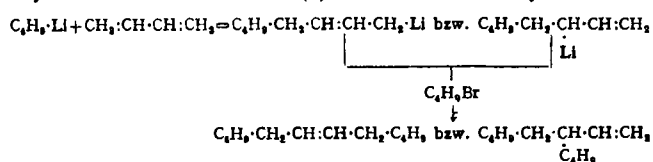
Zr und Hf lassen sich in verschiedenen Systemen durch Verteilung voneinander trennen. Am günstigsten erwies sich das Ausschütteln einer wäßrigen Lösung von (Zr, Hf)-sulfat oder -rhodanid und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  mit Äther bei Gegenwart von Säure. Unter günstigen Bedingungen läßt sich bei einer Einzeloperation der Hf-Gehalt auf das 30-fache steigern. Die Ursachen für den besonders günstigen Trennungseffekt im genannten System wurden diskutiert. Es wurden Zahlenbeispiele für die präparative Anwendung des Verfahrens unter fraktionierender Wiedernolung der Einzeloperation angegeben: Bei 6—8-stufiger Fraktionierung erhält man aus einem Ausgangsmaterial mit 0,5%  $\text{HfO}_2$  (bezogen auf  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 = 100$ ) Präparate mit 60—90%  $\text{HfO}_2$ . Aus diesen Anreicherungsprodukten wurde durch 8-stufige Verteilung ein Endprodukt, das nur noch 0,2%  $\text{ZrO}_2$  enthielt, erhalten. (Ausführliche Fassung z. Z. im Druck bei der Z. anorg. Chem.)

Aussprache: Ziegler, Mülheim-Ruhr: Wie verhält sich der Dimethyl-äther? Vortr.: Dimethyl-äther ist zu flüchtig, um gut damit arbeiten zu können. Im allgemeinen ist es beim Ausschütteln wässr. Lösungen so, daß je wasserähnlicher das org. Lösungsmittel, um so geringer der Trenn-Effekt. Bayer, Leverkusen: Wurden org. Säuren ausprobiert? Etwa die Toluol-Sulfonsäure? Vortr.: Ja, aber meist ohne brauchbaren Effekt; auch  $\alpha$ -oxy-Säuren, trotzdem diese als Komplexbildner besonders günstig erschienen. Bayer, Leverkusen, bemerkt, daß es gelungen ist, durch Ausäthern von Uranyl nitrat reines U darzustellen.

Vorsitzender: Prof. Helferich

Prof. Dr. K. ZIEGLER u. Dr. W. HECHELHAMMER, Mülheim-Ruhr (vorgetr. v. K. ZIEGLER): Zur Kenntnis der Spaltung von Olefinen durch Ozon.

Einwirkung von Lithiumbutyl auf Butadien bei Gegenwart von Butylbromid liefert Dodecen-(6) neben etwas 5-Vinyl-decen:



Der 2. Kohlenwasserstoff siedet 10° niedriger als der 1. und läßt sich durch Feinfraktionierung glatt abtrennen.

Das Ozonid des Dodecens-(6) gibt bei der Zersetzung nach Asinger<sup>1)</sup> neben überwiegend n-Caprinsäure noch 0,5% n-Butter- und 1,5% n-Valeriansäure. Diese Nebenprodukte lassen sich von der Caprinsäure bei Einsatz von 50 g Spaltungssäure und unter Benutzung einer großen (100 cm) und einer kleinen (40 cm) analytischen Drehbandkolonne in zwei aufeinanderfolgenden Feinfraktionierungen glatt und annähernd quantitativ abtrennen. Dies Resultat kann nicht auf eine teilweise Verlagerung der Doppelbindung zurückgeführt werden, denn die Caprinsäure ist nach Beseitigung der niederen Homologen schmelzpunktsrein und enthält keine Spur Heptyl- oder Caprylsäure, was sich wiederum durch Feinfraktionierung scharf zeigen läßt. Auch nur 1 bis 2% Heptylsäure, reiner Caprinsäure beigemischt, führen bei gleichzeitiger Zugabe von etwas Laurinsäure als Schiebeflüssigkeit zu einem gut ausgebildeten Haltepunkt in der Destillationskurve.

Hiernach ist das verwandte Dodecen-(6) offenbar einheitlich. Die Ozonspaltung aber ist in geringem Umfang von Nebenreaktionen begleitet, die zu einem weitergehenden Abbau der Kohlenstoffkette führen<sup>2)</sup>. Auf diesen Effekt wird man bei der Bearbeitung

subtiler Konstitutionsprobleme mittels der Ozonreaktion zu achten haben. Auch einzelne Ergebnisse von Asinger<sup>1)</sup> erscheinen jetzt vielleicht in einem neuen Licht.

Aussprache: Dimroth, Marburg: Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindungen haben wir mit Hilfe von Herrn Prof. Goubeau im Göttinger Institut quantitative Ramanmessungen herangezogen und dabei nachweisen können, daß die Darstellung einheitlicher Olefine durch Abspaltungsreaktionen schwierig ist. — Ziegler, Mülheim-Ruhr: Genaue Raman-Untersuchungen sollten schon seit längerer Zeit gemacht werden. — H. W. Thompson, Oxford: Durch Ultrarot-Messungen kann man zwischen den Gruppen  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $-\text{CH}=\text{CH}-$  unterscheiden. Die Vinylgruppe hat starke Banden bei 909 und 990  $\text{cm}^{-1}$ , die Gruppe  $-\text{CH}=\text{CH}-$  bei 965  $\text{cm}^{-1}$ . Sie können beispielsweise zum Studium der Kondensation von Butadien benutzt werden. Ähnlich kann man die Zusammensetzung einiger Terpene mit den endständigen Gruppen



untersuchen. Die Empfindlichkeit ist in manchen Fällen verschleiden, aber in vielen Beispielen kann ein geringer Betrag der Vinylgruppe gefunden und bestimmt werden. — Ziegler, Mülheim-Ruhr: Es handelt sich in meinen Versuchen um das Problem des Nachweises kleiner Anteile von stellungsisomeren Olefinen. Nach den Ausführungen von Herrn Thompson liegt bei gewissen Versuchen von Asinger das Problem umgekehrt, als es der höchsten Empfindlichkeit der Ultrarotspektroskopie entsprechen würde. (Die mittelständige Doppelbindung wäre in kleiner Menge vorhanden.) — Hückel, Göttingen: Es ist auch — besonders von amerikanischer Seite — eine Prüfung von Olefinen auf Einheitlichkeit durch exakte Dampfdruckmessungen an verschiedenen Fraktionen bei fraktionierender Verdampfung vorgenommen worden. — Ziegler, Mülheim-Ruhr: Der Nachweis stellungsisomerer Olefine durch Dampfdruckmessungen kann nur möglich sein bei den Anfangsgliedern. Bei diesen ist aber auch ohne weiteres Feindestillation möglich. Bei hohen Molekulargewichten versagen beide Möglichkeiten. — Helferich, Bonn: Ist bei der oxydativen Ozonspaltung vielleicht das Oxydationsmittel und nicht das Ozon der Grund für das Auftreten „anormaler“ Reaktionsprodukte? — Ziegler, Mülheim-Ruhr: In welcher Phase der zusätzliche Abbau eintritt, ist noch nicht bekannt. Man müßte gegebenenfalls noch die Ozonide reduktiv spalten und die Aldehyde feinfraktionieren. Solche Versuche sind noch nicht gemacht.

Prof. A. R. TODD, Cambridge: Über die Synthese von Nucleotiden.

Das Problem der Nucleotidsynthese ist in den letzten Jahren der Gegenstand einer ausgedehnten Reihe von Untersuchungen in meinem Institut gewesen. Diese Untersuchungen haben, obwohl sie letzten Endes für die weitere Entwicklung der Chemie der Nucleinsäuren maßgebend sein können, als erstes Ziel die Totalsynthese der Nucleotid-Cofermente (z. B. Adenosintriphosphat, Cozymase usw.) unter Anwendung von Methoden, die eindeutig verlaufen und verallgemeinerungsfähig sind; man kann auf diese Weise beliebige Analogen der natürlichen Cofermente aufbauen und dadurch die Frage der biologischen Spezifität etwas näher studieren.

Die Nucleotidsynthese stellt drei Hauptprobleme:

1. Synthese der Nucleoside
2. Phosphorylierung von Nucleosiden
3. Verkettung von Molekülen durch Phosphat- bzw. Polyphosphat-Reste.

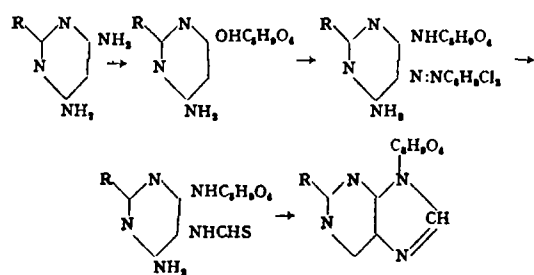
Alle drei Fragen sind von uns untersucht worden und werden am besten nacheinander behandelt.

Für die Synthese von Purin-Nucleosiden wurde zuerst der im folgenden kurz angedeutete Weg zum 9-Glycosidopurin ausgearbeitet. Er geht von einem 4:6-Diaminopyrimidin-Derivat aus, in welchem die 2-ständige Gruppe R zur Prototropie unfähig ist (z. B. H, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub> usw.). Es wurde durch Perjodsäureoxydation gefunden, daß alle auf diese Weise synthetisierten Glycoside

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656, 1260 [1942]

<sup>2)</sup> Vgl. auch Späth u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 238, 795, 935 [1940]; ebenda 74, 1552 [1941]. — Wacek u. Mitarb.: ebenda 73, 521, 644 [1940]; ebenda 74, 845 [1941].

Pyranoside sind, während die natürlichen Nucleoside bekanntlich Furanoside sind.



Durch Anwendung des Perjodsäureverfahrens auf natürlich vorkommende und synthetische Nucleoside wurde gezeigt, daß die natürlichen Verbindungen Adenosin, Cytidin und Uridin als  $\beta$ -D-Ribofuranoside aufzufassen sind; ferner wurde die 9-Stellung des Zuckerrestes im Adenosin auf chemischem Wege bestätigt. Für die Synthese von Purin-9-pentofuranosiden mußten die ersten Stufen des obenerwähnten synthetischen Verfahrens abgeändert werden, indem das Diaminopyrimidin-Derivat zuerst mit einem Aldehydo-Zucker — in den ersten Versuchen die 2, 3, 4-Triacetyl-5-benzoyl-L-arabinose — unter Bildung einer Schiff'schen Base kondensiert wurde. Durch stufenweise Entacylierung und darauffolgende Isomerisation erhielt man ein 6-Amino-4-L-arabofuranosid-diaminopyrimidin und daraus auf übliche Weise das gewünschte 9-L-Arabofuranosido-adenin. Die Übertragung dieser Methode auf den analogen Fall der D-Ribose ist noch nicht vollkommen durchgearbeitet, doch scheint sie zur Zeit ganz entsprechend zu verlaufen. In der Reihe der Pyrimidin-nucleosiden haben wir, ausgehend von der bisher unbekannten Acetobrom-ribofuranose, eine Synthese des Cytidins ausgeführt; da Cytidin in Uridin durch Desaminierung übergeführt werden kann, so liegt eine Synthese auch von diesem Nucleosid vor.

Es sind eine ganze Reihe Versuche durchgeführt worden, um Phosphorylierungsmethoden zu finden, die sehr mild verlaufen sollten und die Möglichkeit einer Erweiterung zur Darstellung von Polyphosphaten geben würden. Unter den untersuchten Reagenzien ist das Dibenzylchlorophosphonat zu vielen Zwecken sehr geeignet. Es reagiert mit Alkoholen in Gegenwart von Pyridin in der Kälte, und die Reaktionsprodukte können durch Hydrierung bzw. Hydrolyse leicht entbenzyliert werden. Auch ist es möglich, die Benzylreste einen nach dem anderen abzuspalten und Produkte zu bekommen, die nur eine Benzylgruppe enthalten. Letztere können mit Dibenzylchlorophosphonat weiter kondensiert werden, wobei Pyrophosphate entstehen. Durch Anwendung solcher Methoden sind glatt verlaufende Synthesen von Muskeladenylsäure und Adenosin-5'-pyrophosphat (identisch mit dem natürlich vorkommenden Adenosindiphosphat) erzielt worden.

**Aussprache:** Helferich, Bonn: Ist bei der Kondensation zum Nucleotid auch 5-Trityl-d-ribose verwendet worden? Vortr.: Ja, aber ohne Erfolg.

**Prof. Dr. F. KRÖHNKE**, Göttingen: *Synthesen mit Pyridiniumsalzen.*

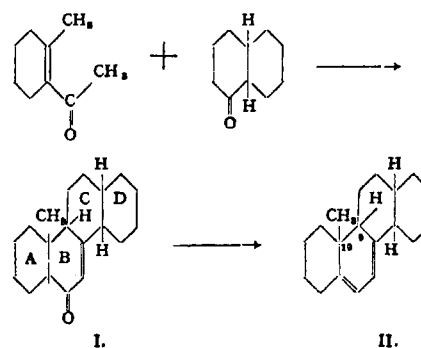
Die auflockernde Wirkung des Pyridiniumrestes auf den Stickstoff benachbarte Methylengruppen läßt sich zu zahlreichen Synthesen heranziehen, zumal die Kondensationsprodukte meist interessanten Spaltungen zugänglich sind. Für die Reaktionsfähigkeit eines solchen Methylens usw. am Stickstoff gibt es qualitative Tests, so die Reduktion von kalter, neutraler Permanganatlösung, die Rot- oder Braunfärbung mit Nitrosodimethylanilin in alkalischer Lösung und die sehr empfindliche Farbreaktion mit Pikrylchlorid. Es wird auf die Vergleichbarkeit solcher Salze mit  $\beta$ -Diketonen und Acetessigestern hingewiesen, und etwa das Methylendibenzylpyridiniumbromid mit dem Acetylaceton verglichen. Durchweg waren die Bromide reaktionsfähiger als etwa die Chloride.

Es werden Beispiele für die „Säurespaltung“ erbracht. Der Bromierung und folgenden Spaltung, etwa zu Ketoaldehyden, sind auch die Phenyl-phenacyl-äther leicht zugänglich. Mit Nitrosodimethylanilin — über die Nitrone — entstehen Aldehyde und Ketoaldehyde unter so milden Bedingungen, daß sich auf diese Weise auch empfindliche Aldehyde mit Doppelbindungen darstel-

len lassen (Reich, Reichstein, Karrer und Epprecht). Verwendet man bei der Kondensation mit Nitrosodimethylanilin Natriumcyanid, so erhält man in der Azomethingruppe cyanierte Schiff'sche Basen in guter Ausbeute; sie sind zum Beispiel auch aus  $\beta$ -Diketonen zugänglich. Ihre Spaltung mit Mineralsäuren ergibt  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, die so in ähnlich schonender Weise erhalten werden können, wie die zuerst erwähnten  $\alpha$ -Ketoaldehyde. Bei einer anderen Art der Spaltung entstehen Dioxo-carbonsäureamide; in alkalischer Lösung Isonitril, Carbonsäure und Blausäure, unter milderen Bedingungen arylierte Lactime von Glyoxylsäuren, die sich auch aus den entsprechenden Nitronen durch Beckmannsche Umlagerung gewinnen lassen.

**Doz. Dr. K. DIMROTH**, Marburg-L.: *Modellversuche zur Synthese ungesättigter Steroide vom Typus des Ergosterins.*

Zur Darstellung von Modellsubstanzen, welche dazu dienen sollten den interessanten photochemischen Prozeß der antirachitischen Provitamine (z. B. des Ergosterins) nachzuahmen, wurde in der ersten Stufe ein von R. Robinson vielfach für Steroidsynthesen benutzter Weg gewählt. Es gelang gemeinsam mit O. Lüderitz aus dem ungesättigten Keton I durch Reduktion der Ketogruppe nach Meerwein und durch eine geeignete Wasserabspaltung den Kohlenwasserstoff II zu erhalten. Er entspricht in dem Bau seines ungesättigten Systems ganz dem Ergosterin:



Dieser Modellkohlenwasserstoff II verhält sich aber bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, nicht wie das Ergosterin oder dessen 1. Bestrahlungsprodukt, das Lumisterin, sondern wie ein Gemisch der Pyrocalciferole, der beiden Ergosterinisomeren, die beim Erhitzen der D-Vitamine, z. B. des Calciferols, entstehen: Das Spektrum wird kontinuierlich abgebaut. Es entstehen Photoproducte, die durch Erhitzen unter Rückbildung der Absorption wieder in die Ausgangsstoffe übergehen. Auch die Reaktion mit Eosin im Sonnenlicht, bei der dimolekulare Produkte entstehen, entspricht der der Provitamine. Der Modellkohlenwasserstoff besitzt deshalb auch sicher nicht an den C-Atomen 9 und 10 die Konfiguration des Ergosterins und damit die der natürlichen Steroide oder die des Lumisterins. Die Synthese nach Robinson führt also zu einer Verknüpfung der Ringe B und C, die der der natürlichen Steroide entgegengesetzt ist.

Auf Grund der Synthese kann man den Provitaminen Konfigurationen zuordnen, bei denen jeweils nur an einem der C-Atome 9 bzw. 10 Umlagerungen eingetreten sind. Das Lumisterin unterscheidet sich durch einen Konfigurationswechsel an den beiden Kohlenstoffatomen vom Ergosterin.

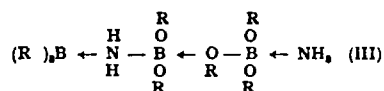
### Sonnabend Nachmittag:

Vorsitzender: Prof. Todd

**Prof. Dr. J. GOUBEAU**, Göttingen: *Über die Reaktion des Ammoniaks mit Borsäuretrimethylester.*

Diese Reaktion wurde ausgeführt im Rahmen einer Untersuchung über Verbindungen mit der semipolaren B  $\leftarrow$  N-Bindung, die mit der einfachen C-C-Bindung isoster ist. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde das einfache Anlagerungsprodukt  $(RO)_3B \leftarrow NH_3$  (I) als eine weiße, bei 72° schmelzende Substanz durch Eintropfen des Esters in eine ätherische Ammoniaklösung erhalten. Läßt man dagegen Ammoniak auf überschüssigen Ester einwirken, so resultieren verschiedene, nicht einheitliche Produkte, bei denen je nach

den Reaktionsbedingungen das Verhältnis B : N zwischen 2 : 1 und 4 : 1 schwankt. Wahrscheinlich entstanden durch Reaktion des Esters mit den Wasserstoffatomen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in I unter Austritt von Alkohol. Bei Versuchen, das erste dieser Einwirkungsprodukte  $(\text{RO})_3\text{B} \leftarrow \text{NH}_2\text{-B(OR)}_2$  (II) durch Umsetzen von I mit 1 Mol Ester darzustellen, wurden je nach Einwirkungsdauer und Konzentration weiße Substanzen erhalten mit einem Verhältnis B : N = 1.54, 1.69, 1.69, aber nicht 2 : 1. Daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß diese Reaktion einen komplizierteren Verlauf nimmt. Die Analysendaten sprechen für eine Anlagerungsverbindung von I und II.



mit semipolarer  $\text{B} \leftarrow \text{O}$ -Bindung und dem Verhältnis B : N = 1.50 : 1. Diese Verbindung kann an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe nochmals mit  $\text{B(OR)}_3$  reagieren, nochmals I anlagern, wobei eine Verbindung mit dem Verhältnis B : N = 1.67 : 1 (IV) resultiert. Dies Reaktionsschema kann sich nun beliebig oft wiederholen und führt dann zu hochpolymeren Verbindungen der summarischen Formel  $[(\text{RO})_3\text{B} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{B(OR)}_3]_n$ . Diese Produkte wurden erhalten beim Sublimieren von I, III und IV als Rückstand, bzw. beim thermischen Abbau von I, als weiße, erst gegen  $300^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Substanzen. Die entsprechenden Verbindungen mit Dimethylamin stellen viskose Öle dar.

Während die zu I führende Reaktion charakteristisch ist für Verbindungen des dreibindigen Bors, handelt es sich bei den zu II, III, IV usw. führenden Reaktionen um eine Esterkondensation, die jedoch im Gegensatz zur organischen Chemie bereits im neutralen bzw. schwach alkalischen Medium abläuft. Dies findet seine Erklärung in dem stärker sauren Charakter der H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in I gegenüber den organischen Estern, der sowohl bei Leitfähigkeitsmessungen wie im Raman-Spektrum ähnlicher Verbindungen nachgewiesen werden konnte.

**Aussprache:** Emeléus, Cambridge: Hydrolysieren die Polymerisate? — **Vortr.:** Das ist je nach der Länge verschieden. Die ersten Verbindungen der Reihe hydrolysieren leicht, mittellange werden von Wasser langsam angegriffen und die längsten Polymerisate sind wenig empfindlich gegenüber Wasser. —

**Schmitz-Dumont,** Bonn: Wurde das Anlagerungsprodukt von  $\text{NH}_3$  an Borsäure-trimethylester in flüssigem  $\text{NH}_3$  untersucht, etwa die elektrische Leitfähigkeit gemessen? — **Vortr.:** In flüssigem Ammoniak wurde die Verbindung  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$  auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Ihr Dissoziationsgrad ist etwa wie der der Essigsäure. Dem Raman-Spektrum nach sind die N-H-Bindungen stark gelockert.

**Prof. Dr. H. P. KAUFMANN,** Münster: Die Chemie und Biologie der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren; eine neue Epoche der Fettforschung.

Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren wurden bisher nur in wenigen Naturfetten gefunden. Mit Hilfe einer besonderen Methodik, die sich der Tetranitromethan-Reaktion und besonders der Absorptionsspektrographie bedient, konnte der Vortragende in allen von ihm bisher untersuchten pflanzlichen und tierischen Fetten derartige Fettsäuren nachweisen. Ihre Menge ist meist gering, erreicht aber bei den Samenfetten einiger Pflanzenfamilien erhebliche Beträge, so z. B. bei den Balsaminaceen. Bei letzteren tritt außerdem im Glycerid Essigsäure auf.

Neben dem synthetischen Aufbau kann man konjugiert-ungesättigte Fettsäuren auf verschiedenen Wegen aus anderen Fettsäuren gewinnen: durch Dehydratation von natürlichen Oxysäuren, durch Oxydation isoliert-ungesättigter Fettsäuren mit darauffolgender Dehydratation und durch Verschiebung von Doppelbindungen. Nachdem bereits bei der Wärmepolymerisation (Standöl) das Auftreten konjugiert-ungesättigter Systeme angenommen worden war, gelang es, ohne Molekülvergrößerung durch Alkali-Behandlung oder mit Hilfe geeigneter Katalysatoren die Konjugation mehrfach ungesättigter Fettsäuren zu erreichen. Damit ist das Problem der Überführung nicht oder nur schwach trocknender Öle in trocknende gelöst.

An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, daß auch bei der zum Fettverderben führenden Autoxydation der Fette intermediär konjugiert-ungesättigte Fettsäuren auftreten.

Auf präparativem und analytischem Gebiet erbrachte das Studium der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren eine wesentliche Verfeinerung der Methodik. Durch Kombination des von dem Vortragenden ausgearbeiteten Systems der quantitativen Analyse von Gemischen isoliert-ungesättigter Fettsäuren mit dem spektrophographischen Verfahren gelang es, sehr komplizierte Gemische zu analysieren.

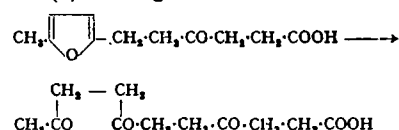
Die gewonnenen Erkenntnisse sind auch für die Biochemie der Fette von Bedeutung. Das Vorkommen konjugiert-ungesättigter Säuren in Naturfetten und ihre Vergesellschaftung mit Essigsäure stützt die Theorie des Fettaufbaus aus Acetaldehyd mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit. Unter bestimmten biologischen Bedingungen bleibt die Konjugation erhalten. Andererseits gelang in einigen Fällen der Nachweis, daß die Umwandlung von Fetten in Kohlehydrate bei dem Keimen der Samen über konjugiert-ungesättigte Fettsäuren verläuft. Vortr. geht daher bei Fortsetzung seiner Versuche von der Anschauung aus, daß das biologische System Kohlehydrat-Fett reversibel ist und daß die  $\beta$ -Oxydation nicht dem normalen Fettabbau entspricht.

Bei dem Übergang von Kohlehydraten in Fette und umgekehrt spielen neben fermentativen Vorgängen andere Komponenten des Lipidsystems eine Rolle. Die verschiedene Löslichkeit wird durch den Weg über die Phosphatide überwunden. Unter Verwendung der Wurmart *Lycastis ranauensis* konnte der Vortr. gemeinsam mit **Frl. Dr. M. Schmidt** im Tierversuch den Nachweis erbringen. Diese Wurmart erlaubt infolge ihrer Durchsichtigkeit bei schwacher Binokular-Vergrößerung einen ausgezeichneten Überblick über den Darmtraktus, den Blutkreislauf und die Nähr- und Eizellenbildung. Die Darreichung kleiner Mengen von Phosphatiden zu der Kohlehydrat-Kost führt zu einer starken Verfettung, in der Darmwand beginnend, zu erhöhtem Längenwachstum sowie vorzeitiger Eibildung und Eireifung.

**Dipl.-Chem. F. NOLTE,** Göttingen: Umwandlung von Kohlehydraten in Fettsäuren.

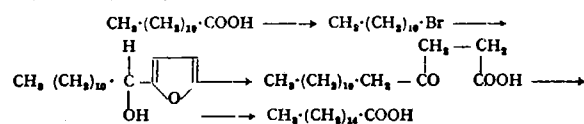
Auf Anregung von **H. Lettré** wurde die Furanringhydrolyse zum Aufbau der höheren Fettsäuren herangezogen.

Die Kondensation von 5-Methyl-furfurol mit geeigneten Säuren führte nach Hydrierung der entstandenen Doppelbindung zu deren 5-Methyl-furfuryl-Derivaten, die glatt in Polyketo-Fettsäuren aufgespalten werden konnten. Auf diese Weise ließ sich z. B. die Kohlenstoffkette der Laevulinsäure um 6 C-Atome zur Undecantrion(4,7,10)-Säure(1) verlängern.



Durch Hydrolyse von Furfuryliden-Verbindungen, bei deren Ringöffnung infolge intramolekularer Disproportionierung eine endständige Carboxylgruppe entsteht, sollten noch höhere Säuren aufgebaut werden. Furfurylidenaceton wurde nach **Markwald**<sup>1)</sup> zur Acetonyllaevulinsäure gespalten, woraus sich durch **Clemmensen-Reduktion** die n-Caprylsäure erhalten ließ. Eine Verlängerung der Seitenkette im Furfurylidenaceton durch Kondensation mit aliphatischen Aldehyden, und damit eine Vergrößerung der Anzahl der Kohlenstoffatome in den zu erwartenden Hydrolyseprodukten, war jedoch nicht möglich.

Durch Anwendung der von **Tschitschibabin**<sup>2)</sup> mitgeteilten Furfurylcarbinol-Spaltung, gelang es, eine Reihe von Fettsäuren zu den um 4 C-Atome höheren Säuren aufzubauen. Laurinsäure z. B. wurde nach **Hunsdiecker**<sup>3)</sup> als Silbersalz zum Undecylbromid abgebaut und über dessen Furfurylcarbinol in die  $\gamma$ -Ketopalmitinsäure und daraus nach **Clemmensen** in die Palmitinsäure überführt:

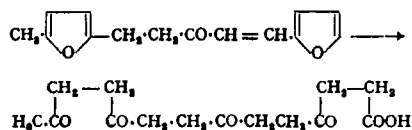


<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1398 [1888].

<sup>2)</sup> Chem. Ztrbl. 932, 1, 3409.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 231 [1942].

Eine Verringerung der Anzahl der notwendigen Schritte bis zu höheren Säuren wurde durch Hydrolyse von Verbindungen mit 2 Furanringen erreicht. Im (5-Methyl-furfuryl)-furfurylidenacetone führte die Öffnung der Ringe in der linken Hälfte der Molekel zur bloßen Kettenverlängerung, in der rechten Hälfte zur Kettenverlängerung mit gleichzeitiger Entstehung einer Carboxylgruppe:



Die so erhaltene Tetraketo-myristinsäure soll in der Fortführung der Arbeit zur Myristinsäure reduziert werden. Da deren Aufbau um 4 C-Atome zur Stearinsäure, wie oben erwähnt, schon möglich war, ist somit ein weiterer Weg zur Synthese dieser Säure aufgezeigt.

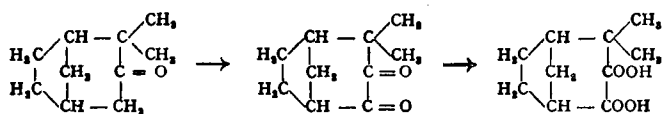
Nach Reduktion der Tetraketo-Säure zur entsprechenden Tetraoxy-Säure wird eine 4-fach ungesättigte Myristin-Säure zugänglich, deren physiologische Eigenschaften zu prüfen, interessant sein wird.

Ausgangsprodukte bei den Synthesen waren neben Aceton das Furfurol und das 5-Methyl-furfurol. Da Furfurol aus Pentosen, 5-Methyl-furfurol aus Hexosen dargestellt wird, ist hier also einmal in vitro die Umwandlung von Kohlehydraten in Fettsäuren gelungen.

**Aussprache:** Lettré, Göttingen: Die Bedeutung der aufgefundenen Umwandlung von Kohlehydraten in Fettsäuren liegt vorläufig in der Möglichkeit der laboratoriumsmäßigen Darstellung reiner Fettsäuren. Die Zwischenprodukte eröffnen die Möglichkeit zur Darstellung ungesättigter Fettsäuren, deren physiologische Bedeutung untersucht werden kann. Weiterhin können zahlreiche verzweigte Fettsäuren dargestellt werden, die für die Konstitutionsaufklärung der Fettsäuren aus Tuberkeln Bedeutung haben. Von verzweigten Fettsäuren ist eine besondere Art der Störung der Zellteilungen bekannt geworden, deren Untersuchung vielleicht therapeutisches Interesse hat.

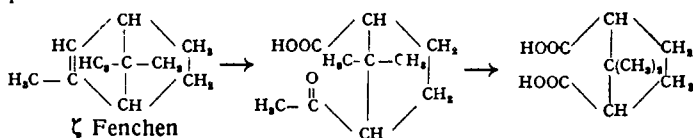
Prof. Dr. W. HÜCKEL, Göttingen: *Ringerweiterung beim Camphen. Ein neues Fenchon.*

Camphen gibt bei der Oxydation mit Blei-tetraacetat nicht, wie früher angenommen, das Enolacetat des Camphenilanaldehyds, sondern das Enolacetat des R-Homocamphenilons; es tritt also Ringerweiterung ein. Der Beweis wurde durch Verseifung des Enolacetats zur Carbonylverbindung, die, über das Semicarbazon gereinigt, bei 31° schmilzt, und Weiteroxydation des gebildeten Ketons erbracht. Die Oxydation mit Selendioxyd gibt das gelbe Carboamphenilonon, welches mit alkalischem Wasserstoffperoxyd die gleiche Camphensäure gibt, die auch bei der Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat gebildet wird.



An Fenchenen, die durch Wasserabspaltung aus  $\alpha$ -Fenchol entstehen, sind bisher sechs bekannt geworden: Das ohne Umlagerung aus dem Fenchol hervorgehende gesättigte tricyclische Cyclofenchon und 5 durch Umlagerungsreaktionen gebildete ungesättigte Fenchene, die nach *Komppa* mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$  bis  $\epsilon$  bezeichnet werden. Außer diesen ist theoretisch noch ein 7. Fenchon möglich, das im Kohlenstoffgerüst dem  $\alpha$ -Fenchon entspricht, aber die Doppelbindung nicht wie dieses semicyclisch, sondern endocyclisch enthält. Dieses Fenchon, das  $\zeta$ -Fenchon genannt werden soll, entsteht praktisch frei von den übrigen Fenchenen bei der Umsetzung des *p*-Toluolsulfonats vom  $\beta$ -Fenchol mit Natriumisopropylat bei 140°. Durch das Raman-

spektrum wie durch chemische Reaktionen werden alle Fenchensstrukturen der bisher bekannten Fenchene mit Ausnahme des  $\gamma$ -Fenchens ausgeschlossen. Daß dieses nicht vorliegt, ergibt sich aus dem Konstitutionsbeweis durch oxydativen Abbau mittels Kaliumpermanganats, der über eine Ketosäure zur cis-Apocampersäure führt.



**Aussprache:** K. Ziegler, Mülheim-Ruhr: Ist das neue Keton aus Camphen auf seine Brauchbarkeit zur Molekulargewichts-Bestimmung nach *Rast* geeignet? — **Vortr.:** Dies ist noch nicht geprüft, wäre dem Schmelzpunkt nach aber möglich.

Prof. Dr. E. MANEGOLD, Höxter/Westf.: Gleichschwere Verteilungen im elektr. Feld (Farbfilm).

In einer gleichschweren Verteilung besitzt der verteilte Stoff das gleiche spezifische Gewicht wie das von ihm verdrängte Verteilungsmittel. Er besitzt unabhängig von Form und Größe der Teilchen theoretisch eine unendlich große Verteilungsbeständigkeit. Er unterscheidet sich dadurch von den kleinmolekularen und kolloiden Lösungen, deren Verteilungszustand im Gleichgewicht eine durch die Wärmebewegung „erzwungene Schwebung“ darstellt. Bei letzteren handelt es sich in der Regel um ungleichschwere Verteilungen, deren Teilchen durch zusätzliche der Schwerkraft entgegenwirkende Kräfte an bestimmte Gleichgewichtszustände gebunden sind und in der Schwebung gehalten werden. Die experimentellen Schwierigkeiten zur Herstellung gleichschwerer Verteilungen sind außerordentlich groß. In allen praktischen Fällen kann man nur von „angenähert gleichschweren Verteilungen“ sprechen. Die Anwendung gleichschwerer Verteilungen erstreckt sich von einigen technischen Problemen abgesehen vorwiegend auf die Herstellung makroskopischer Modellsysteme für kleinmolekulare und kolloide Lösungen. Hier eröffnet sich unter Verwendung von Film, Zeitraffer und Zeitlupe ein besonders weites Anwendungsfeld. Unter anderem wurde das Verhalten von Gelatine-Lyogel-Kugeln im Gleich- und Wechselladungsfeld, in den verschiedenen Phasen (Polarisation, Anziehung, Wanderung, Entladung, Aufladung, Abstoßung, Wanderung usw.) gezeigt. Ferner die Kettenbildung an den Elektroden und im Elektrodenzwischenraum. Die Bewegungen von Wasser-Kugeln im Gleich- und Wechselladungsfeld, Wanderung, Verformung, Zerspaltung und Elektroemulgierung wurden in ausgezeichneten Farbaufnahmen vorgeführt.

**Vorsitzender: Prof. Schöpf**

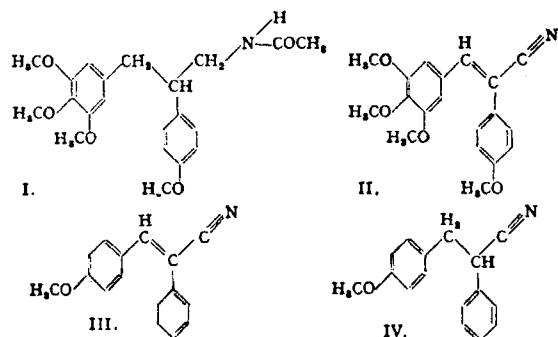
Prof. Dr. E. MANEGOLD, Höxter/Westf.: *Fliegender Schaum*  
(Farbfilm).

„Schaum“ ist ein System gas- bzw. dampfgefüllter Blasen, die durch ein in sich zusammenhängendes Medium voneinander getrennt sind. Je nach der Form der einen Schaum aufbauenden Blasen bzw. Tropfen wird der Kugel- und Wabenschaum von dem Polyederschaum unterschieden. Bei Kugel- und Wabenschaum handelt es sich um eine Verteilung, bzw. Häufung von Einzelblasen, beim Polyederschaum um einen Verband polyedrisch geformter Blasen, die den Raum fast lückenlos aufteilen. Von den Verfahren der Schaumerzeugung wird besonders das neue Lamellen-Netz-Verfahren gezeigt. D. h. das Aufblasen von Lamellen, die in den Maschen einer feststehenden oder sich drehenden Netzscheibe, bzw. Netzwalze ausgespannt sind und je nach der Füllung einen deckenden oder fliegenden Schaum liefern. Der letztere kann Steigvermögen besitzen. Das Verfahren läßt sich in 2 Ausführungen anwenden: a) Schaumspritzpistole-Standnetze verschiedener Maschenweite, b) Schaumgebläse mit Drehscheibe od. Drehwalze. Es werden so rot und blau gefärbter fliegender wäßriger Lamellenschaum mit Steigvermögen ( $\text{Lft} + \text{Heizdampf } 0,4 \text{ atü. } 90^\circ$ ), sowie rot, blau und grün gefärbter Buntschaum hergestellt. (Maschenweite 4—50 mm. Polyederdurchmesser 1—15 cm.) Zusatz oder Bildung von Geliermitteln verwandelt die Lyosol-Schäume (Lamellenschaum) in Lyogel-Schäume (Membranschaum) bzw. Xerogel-Schäume (Folienschaum). Lebensdauer, Steighöhe und Schaumvolumen lassen sich in weiten Grenzen verändern.



Prof. H. LETTRE, Göttingen: Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit einiger Nitrile.

Bei der Nacharbeitung der Befunde von J. W. Cook<sup>1)</sup>, daß das N-Acetyl- $\beta$ -(p-methoxyphenyl)- $\gamma$ -(3,4,5-trimethoxyphenyl)-propylamin (Formel I) ein Mitosegift sei, konnten wir an der Gewebekultur von Hühnerherzfibroblasten mit diesem Stoff keine Wirkung feststellen, während die Vorstufe der Synthese dieses Körpers, das  $\alpha$ -(p-Methoxyphenyl)-3,4,5-trimethoxy-zimtsäurenitril (Formel II), eine eindeutige Mitosegiftwirkung zeigte. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Konstitution bei diesem neuen Typ eines Mitosegiftes ergab, daß er sich hinsichtlich der Substitution wie die  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-äthylamine verhält und das  $\alpha$ -Phenyl-p-methoxy-zimtsäurenitril (Formel III) den einfachsten wirksamen Faktor dieser Gruppe darstellt. Das Hydrierungsprodukt (Formel IV) ist unwirksam. Die Gruppierung  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CN}$  erscheint hier in der physiologischen Wirkung gleichwertig mit der Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2$ , woraus sich Anregungen für den Austausch dieser Gruppierungen in anderen Stoffen mit einer physiologischen Wirkung ergeben.



Die Darstellung der  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitrile erfolgt 1. durch Kondensation von einem Aldehyd mit einem Benzylcyanid. Die Darstellung entsprechend substituierter Derivate ist danach ein Problem der Darstellung entsprechend substituierter Aldehyde und Benzylcyanide. Niederl und Ziering<sup>2)</sup> stellen nach dieser Methode unsymmetrisch substituierte Cyanstilbene dar und geben von einigen (nicht näher bezeichneten) eine schwache östrogene Wirkung an, die wir bei den als Mitosegift wirksamen nicht finden.

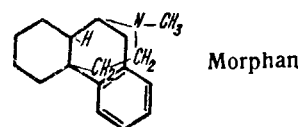
Die 2. Methode der Darstellung basiert auf dem Befund von Meerwein, daß Zimtsäurenitrile mit Diazoniumverbindungen am  $\alpha$ -C-Atom zu  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitrilen kuppeln können, so daß die Einführung von Substituenten in den  $\alpha$ -ständigen Phenylrest mit Hilfe substituierter Amine möglich ist. Bei der Darstellung von Zimtsäurenitrilen fand mein Mitarbeiter G. Meiners, daß Acetonitril (und Homologe) sich unter den Bedingungen, die Ziegler u. Ohlinger<sup>3)</sup> zur Alkylierung des Acetonitrils ausgearbeitet hatten, außerordentlich glatt mit Estern und N-disubstituierten Säureamiden zu Phenacylcyaniden kondensieren läßt, die durch Reduktion und Wasserabspaltung in Zimtsäurenitrile übergeführt werden. Die Darstellung substituierter  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitrile ist damit zurückgeführt auf: substituierte Benzoesäure, Acetonitril und substituiertes Amin. Gemeinsam mit H. Wichmann wurde gefunden, daß Acetonitril (und Homologe) sich mit aromatischen Aldehyden und Ketonen unter den Bedingungen der Ziegler'schen Alkylierung zu Oxynitrilen vereinigen.

Eine 3. Darstellungsmethode der  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitrile sollte durch Einführung der Cyangruppe in Desoxybenzoin zum Cyan-desoxybenzoin versucht werden. Das N-Methyl-cyananilid kann als das N-disubstituierte Säureamid der Cyansäure aufgefaßt werden. Als solches muß es sich als kondensationsfähig unter den Bedingungen einer Esterkondensation erweisen. Gemeinsam mit P. Jungmann wurde gefunden, daß Benzylcyanid in Phenylmalodinitrill, Triphenyl-methylnatrium in Triphenyl-essigsäure-nitril verwandelt werden kann. Die ursprünglich beabsichtigte Reaktion mit Desoxybenzoin versagte jedoch. Die Einführung der Cyan-gruppe mit diesem Reagenz wird weiter untersucht.

Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Daß Zimtsäurenitrilen eine den  $\beta$ -Phenyl-äthylaminen ähnliche pharmakologische Wirkung

haben sollten, erscheint wenig wahrscheinlich. Die Salze der  $\beta$ -Phenyläthylamine enthalten eine stark hydrophile Gruppe, die den Zimtsäurenitrilen fehlt. Die Art des Angriffs im Organismus und damit die pharmakologische Wirkung sollte bei beiden damit verschieden sein.

Prof. Dr. R. GREWE, Göttingen: Das Problem der Morphinsynthese. Von der Konstitutionsformel des Morphins ausgehend wird der Bildungsmechanismus des Alkaloids in der Pflanze besprochen. Nach Robinson und Schöpf ist es wahrscheinlich, daß das Morphin aus einfachen Isochinolinbasen vom Laudanosin-Typ entsteht. Es ist bisher jedoch nicht möglich gewesen, diese Hypothese experimentell zu beweisen. Die in neuerer Zeit bekannt gewordenen Synthesen auf dem Morphingebiet befassen sich nur mit gewissen Teilbezirken der Morphinmolekel. Es wird auf einzelne Experimente näher eingegangen, die Vortr. auf dem Phenanthrengebiet durchgeführt hat, und aus ihnen eine einfache Synthese für das Grundgerüst des Morphins in Anlehnung an das biogenetische Schema Robinsons entwickelt.

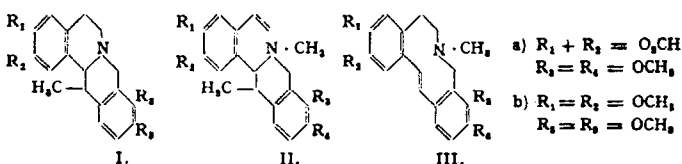


Die synthetische Substanz wird Morphan genannt und ihre Konstitution durch Hofmann'scher Abbau eindeutig bewiesen, sie besitzt eine starke analgetische Wirkung.

Aussprache: R. Brachvogel, Paderborn: Erzeugt Morphan auch Sucht wie Morphin? — Vortr.: Diese Frage ist noch offen. — Schöpf, Darmstadt: Es wäre wünschenswert, wenn die Arbeit bald in der Richtung weitergeführt werden könnte, daß das Morphan oder analog synthetisierte Verbindungen mit Abbauprodukten der Morphiumpalkaloide identifiziert werden könnten, und so die unmittelbare Beziehung zu den natürlichen Alkaloiden hergestellt würde. Nach welcher Methode ist die analgetische Wirkung bestimmt worden? Im Tierversuch allein ist sie nur schwer exakt festzustellen, da bei vielen Verbindungen eine analgetische Wirkung dadurch vorgetäuscht wird, daß die Versuchstiere sich infolge der Einspritzung der Substanz so wenig wohl fühlen, daß sie auf Schmerzreize nicht mehr reagieren. Eine endgültige Beurteilung der analgetischen Wirkung ist daher nur an Menschen möglich und es wäre wünschenswert, wenn die wegen des völligen Fehlens von Sauerstoffatomen im Molekül sehr auffallende analgetische Wirkung des Morphans bald im Versuch an Menschen bestätigt werden könnte.

Dr. H. W. BERSCH, Schöppenstedt b. Braunschweig: Der Hofmann-Abbau von cis-trans-Isomeren und seine Bedeutung für die Konfigurationsermittlung.

Wie schon Freund und Fleischer zeigen konnten, ergeben die beiden diastereomeren 4-Methyl-tetrahydroberberine Ia beim Hofmann-Abbau zwei verschiedene Desbasen. Es läßt sich beweisen, daß das hochschmelzende 4-Methyltetrahydroberberin neben geringen Mengen (~15%) einer Vinyl-desbase IIa in der Hauptsache eine Zehnringdesbase IIIa liefert, während das niedrigschmelzende 4-Methyl-tetrahydroberberin ausschließlich die noch fehlende dritte Desbase IIa ergibt. Dieser Unterschied in der Aufspaltungsrichtung wiederholt sich beim Diastereomerenpaar rac. Corydalin — rac. Mesocorydalin Ib,



wo rac. Corydalin nur die Desbase IIb und rac. Mesocorydalin nur eine Desbase IIb gewinnen läßt. Es entspricht somit das hochschmelzende 4-Methyl-tetrahydroberberin in seiner Konfiguration dem Corydalin.

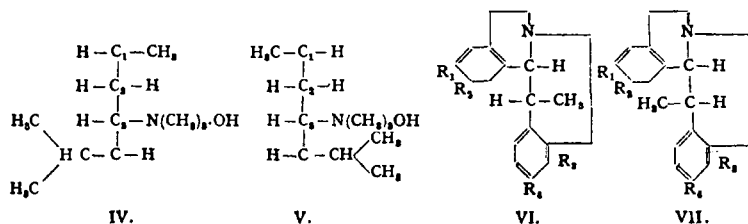
Welche Konfiguration diesen beiden Substanzen zukommt, läßt sich erkennen, wenn man die durch Read und Hendry beim Hofmann-Abbau des l-Menthyl-(IV)- und d-Neomenthyl-(V) trimethylammo-

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. 1940, 198.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 1942, 885; Chem. Ztbl. 1943 I, 1047.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 495, 84 [1932].

numhydroxyd gewonnenen Ergebnisse heranzieht. Aus der Tatsache, daß 1-Menthyl-trimethylammoniumhydroxyd ausschließlich ein  $\Delta_2$ -Menthen und d-Neomenthyl-trimethylammoniumhydroxyd weitgehend bevorzugt ein  $\Delta_3$ -Menthen ergibt, ist der berechnete Schluß gezogen worden, daß der *Hofmann*-Abbau nur mit einem zum Stickstoff trans-ständigen  $\beta$ -H-Atom erfolgen kann. Diese Vorstellung erscheint aber nicht umfassend genug, da in den beiden jetzt untersuchten Diastereomerenpaaren eine cis- bzw. trans-Stellung des  $\beta$ -H-Atoms zum Stickstoff nicht gegeben ist, weil der Stickstoff nicht am Ring, sondern im Ring steht. Veranschaulicht man aber entsprechend den Formeln IV und V die neuen Beispiele durch die sterischen Formeln VI und VII und



sucht für den unterschiedlichen *Hofmann*-Abbau nach gemeinsamen konfigurativen Eigenarten, so wird man die oben angeführte Hypothese dahingehend erweitern müssen, daß nur dann ein glatter *Hofmann*-Abbau möglich ist, wenn das  $\beta$ -H-Atom ein cis-ständiges  $\alpha$ -H-Atom vorfindet. Demnach kommt die Formel VI dem tiefschmelzenden 4-Methyl-tetrahydroberberin und Mesocorydalin, die Formel VII dem hochschmelzenden 4-Methyl-tetrahydroberberin und Corydalin zu.

### Sonntag Vormittag:

Vorsitzender: Prof. Eucken

Prof. Dr. TH. FÖRSTER, z. Zt. Göttingen: Assoziation und Fluoreszenz von Farbstoffen.

Viele organische Farbstoffe nellen in konzentrierteren wäßrigen Lösungen zur Assoziation durch *Londonsche* Dispersionskräfte zwischen den in ihren Molekülen enthaltenen aromatischen Systemen. Dabei sind zwei Assoziationstypen deutlich unterschieden. Der eine führt zu Doppelmolekülen mit einer zu kürzeren Wellen verschobenen Absorptionsbande. Die Moleküle von fluoreszierenden Farbstoffen wie Eosin, Methylenblau usw. werden dabei durch Verminderung der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit im Anregungszustand (Verlängerung der natürlichen Lebensdauer) fluoreszenzunfähig. Diese Eigenschaft solcher Assoziate bewirkt, wie bereits vor über 50 Jahren von *Walter* angenommen, die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz in Farbstofflösungen. Unter Mitberücksichtigung der experimentell sichergestellten und theoretisch begründeten Übertragung der Anregungsenergie zwischen den Molekülen sowie der Bildung angeregter Doppelmoleküle durch Zusammenstoß angeregter Moleküle mit unangeregten gleicher Art lassen sich sämtliche Beobachtungen über die Fluoreszenzlöschung verstehen. Der zweite Assoziationstypus liegt in den von *Scheibe* entdeckten „reversiblen Polymeren“ von Pseudoisocyanin und ähnlichen Farbstoffen vor. Diese nicht fluoreszierenden Farbstoffe werden unter Erhöhung der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit (Verkürzung der Ausstrahlungsdauer) fluoreszenzfähig, dabei entsteht im Spektrum eine schmale starke Bande bei längeren Wellen.

Die Eigenschaften beider Assoziationstypen werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß unter der Wirkung der assoziierenden Dispersionskräfte die Einzelmoleküle sich mit Parallelstellung der für Ein- und Ausstrahlung maßgebenden elektrischen Übergangsmomente (Richtungen der Elektronenoszillation bei klassisch-physikalischer Betrachtung) aneinanderlagern. Diese in den Molekülebenen liegenden Richtungen stehen im Doppelmolekül senkrecht zur Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte, während sie im Vielfachmolekül nach Röntgenuntersuchungen aus dem *Scheibeschen Institut* erheblich gegen diese Richtung geneigt sind. Im Termschema des Doppelmoleküls ergeben sich daraus zwei Anregungszustände, von denen nur der höhere durch Einstrahlung erreichbar ist (kurzwellige Bande). Aus diesem geht das Doppel-Molekül strahlungslos in den wegen seiner Symmetrie

nicht strahlungsfähigen Anregungszustand niederer Energie über. Dies ist der von *Jablonski* angenommene und von *Kautsky* dem Doppelmolekül zugeschriebene metastabile Zustand, der nur bei Abwesenheit äußerer Störungen langsam ausstrahlen kann. Das Vielfachmolekül besitzt ein Kontinuum von Anregungszuständen verschiedener Energie, von denen nur die Terme am unteren Rande hohe Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeit besitzen. Bei Einstrahlung in die dadurch bedingt schmale langwellige Absorptionsbande ergibt sich eine Resonanzfluoreszenz kurzer Dauer, bei Einstrahlung in das anschließende Kontinuum nach strahlungslosem Übergang zum unteren Randterm ebenfalls Fluoreszenz aus der schmalen Bande. Auch die von *Scheibe* festgestellten Polarisations-eigenschaften der Strahlung folgen aus dem Modell. Die starke Verkürzung der Ausstrahlungsdauer, die durch Verteilung der Anregungsenergie auf eine Vielheit von Molekülen verringerte Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung sowie die Zähigkeit der Lösung machen jene Prozesse unwirksam, welche die Fluoreszenz in den Einzelmolekülen verhindern.

Die unterschiedlichen Eigenschaften beider Assoziationstypen beruhen auf der verschiedenen Orientierung der Momentrichtungen zur Verbindungsrichtung der Molekülschwerpunkte. Es besteht eine weitgehende Analogie zu den beiden Typen der Dipolassoziation, von denen der eine vorzugsweise Doppelmoleküle unter Kompensation, der andere Mehrfachmoleküle unter Verstärkung der (dort allerdings statischen) Momente ergibt.

*Aussprache:* W. Hüchel, Göttingen: Ist es heute möglich etwas über die Assoziation der Farbstoffe vom Typus der Benzidinfarbstoffe, die ja bekanntlich Kolloidteilchen in der Lösung bilden, auf optischem Wege zu erfahren? *Vortr.:* Eine Assoziation liegt zweifellos auch bei kolloiden Farbstoffen wie Benzopurpurin vor. Diese fluoreszieren nicht und haben konzentrationsabhängige Absorptionsspektren. Ihre Behandlung wird jedoch dadurch erschwert, daß es nicht möglich ist, die Moleküle auch im monomolekular gelösten Zustande zu untersuchen. K. F. Bonhoeffer, Leipzig: Die hier gegebene Theorie scheint eine Reihe bisher noch offener Fragen der Fluoreszenzphysik zu beantworten. Daß die Fluoreszenzlöschung in vielen Fällen einer Assoziation parallel läuft, ist ja seit langem bekannt. Aber wie ist die Löschung bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Anthracen zu erklären, die in den Absorptionsspektren ihrer Lösungen keinerlei Assoziation erkennen lassen? Wie ist der Zusammenhang mit der photochemischen Bildung von Dianthracen? Und wie erklärt sich der von *Kautsky* an vielen Farbstoffadsorbaten beobachtete Umschlag der Fluoreszenzfarbe bei tiefen Temperaturen? *Vortr.:* Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt die Löschung erst in so hohen Konzentrationen auf, daß sie durch Zusammenstöße zwischen angeregten und unangeregten Molekülen unter Bildung angeregter Doppelmoleküle erklärt werden kann. In hochviskosen und festen Lösungsmitteln findet sie dementsprechend nicht statt. Ein so entstandenes angeregtes Doppelmolekül verhält sich nicht anders als ein vorgebildetes, das durch Einstrahlung erregt wurde. Das photochemisch gebildete Dianthracen scheint kein derartiges Assoziat zu sein, da es stabiler ist und völlig andere Absorption als das Monomere besitzt. Bei der langen Anregungsdauer des zunächst entstehenden Assoziats erscheint eine Umwandlung zum valenzmäßig zusammengehaltenen Doppelmolekül durchaus möglich. Auch die photochemische Rubrenoxydation scheint über den langlebigen Anregungszustand eines Assoziats zu gehen. Die Umwandlung der Phosphoreszenz bei niederen Temperaturen hat bereits *Jablonski* durch Aufstellung des gleichen Termschemas erklärt, das später *Kautsky* dem Doppelmolekül zugeschrieben hat, und das ich hier zu erklären versucht habe. Wenn die Doppelmoleküle gegen Fremdlösungen geschützt sind (z. B. in Adsorbaten), sind direkte Übergänge vom metastabilen Anregungszustand zum Grundzustand bei allen Temperaturen möglich, bei hohen Temperaturen mit zunehmender Wahrscheinlichkeit auch Übergänge über den höheren Anregungszustand oder Dissoziation in ein angeregtes und ein unangeregtes Molekül und nachfolgende Ausstrahlung des ersteren. Der eine Prozeß ist eine langlebige Fluoreszenz, der andere eine Phosphoreszenz. Nur das Verständnis der überraschend langen Dauer dieser Lumineszenzerscheinungen bereitet noch einige Schwierigkeiten.



Prof. Dr. H. W. THOMSON, Oxford: *Über die Fortschritte der Ultrarotspektroskopie.*

Votr., der übrigens vor 17 Jahren am Haber-Institut in Berlin-Dahlem gearbeitet hat, berichtete ausführlich über die vielfachen Fortschritte des Gebiets nach der apparativen und anwendungsmäßigen Seite. Als Empfänger wurde verwendet a) Thermosäule (Ag-Se-Kombination), Einstelldauer  $\frac{1}{10}$  s., Widerstand 150 Ohm, sehr große Empfindlichkeit; Hersteller Hilger & Son, London (dort insbes. Schwarz); b) Bolometer. Widerstand  $10^7$  Ohm, Vorteil: nicht empfindlich gegen Temperaturschwankungen wie die Thermosäulen. Große Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, die bedeutende Spannungsausbeute geben, so daß eine sofortige Verstärkung (Verstärkerröhre) möglich ist; c) Selektive Empfänger. Ultrarot-empfindliche Cäsium-Schichtzellen und andere ultrarot-empfindliche Zellen. Widerstand  $10^{10}$  Ohm, Einstellungsdauer fast unendlich klein. In bestimmten Fällen sehr gut brauchbar. d) Gasempfinger, insbes. Ultrarot-Schreiber zur fortlaufenden Kontrolle. Die Ultrarotstrahlung passiert einen Behälter mit Versuchslösung, sowie einen gleichartigen mit indifferentem Medium. Durch periodische Unterbrechung der durch die Versuchssubstanz gehenden Strahlung wird eine Membran zum Schwingen gebracht, und diese Schwingung fortlaufend aufgezeichnet<sup>1)</sup>. e) Kristalle. Selektiv durchlässige Kristalle, wie NaCl (1–15  $\mu$ ) CaF<sub>2</sub> (bis 9  $\mu$ ) KCl (bis 21  $\mu$ ), mit Kantenlängen von etwa 20 cm wurden benutzt. Besonders vorteilhaft erwiesen sich bei vielen Versuchen Platten aus AgCl die bis 30  $\mu$  durchlassen, ohne weiteres an Glas anschmelzbar sind und sich besonders gut für Ein- und Austrittsöffnungen eignen. Ähnlich dem AgCl verhält sich TlBr., welches auch klar und amorph erhalten werden konnte und bis 70  $\mu$  durchlässig ist. Mit Hilfe Braunscher Röhren konnten Ultrarotspektren fortlaufend, auch während chemischer Reaktionen, verfolgt werden, wobei der Kathodenstrahl auf den nachleuchtenden Fluoreszenzschirmen das Spektrum dauernd sichtbar machte. Damit konnten Spektren von 4  $\mu$  Breite in ca. 15 s. aufgenommen werden. In Reihenuntersuchungen konnte man Spektralbereiche von 1–25  $\mu$  innerhalb 25 Minuten aufnehmen. Das Auflösungsvermögen konnte bedeutend erhöht werden. Außerdem wurden neue Spektrometer entwickelt, und zwar Einstrahlspektrometer, die es ermöglichen, Gebiete von 1–20  $\mu$  in kürzester Zeit abzutasten. Ferner Zweistrahlspektrometer, die sofort die Prozentabsorption angeben. Besonders fruchtbar erwies sich das Arbeiten mit neu entwickelten Geräten die den Wellenbereich von 0,6 bis 5,1  $\text{cm}^{-1}$  ausnutzen.

Die Ultrarotspektren in Lösung sind sowohl bei polaren als auch unpolaren Stoffen anders als die der festen Substanz. Besondere Vorteile gegenüber Raman-Analysen bestehen darin, daß man nicht nur wie dort auf im wesentlichen farblose Lösungen angewiesen ist, sondern auch Filme, Pulver und feste Stoffe untersuchen kann. Anwendungen: Qualitative, quantitative und insbesondere strukturanalytische Untersuchungen: o-, m-, p-Isomere, Feststellungen azeotropischer Gemische, Untersuchungen an Hochpolymeren, insbes. Vinylverbindungen, Polyamiden, Bunalpolymerisaten, Kautschuk usw., Wasserstoffbrücken ( $-\text{O}-\text{H}$  2,8  $\mu$ ;  $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  3,2  $\mu$ ), Proteindenaturierung. Es konnten Frequenzen nicht nur der Bindungen, sondern auch einzelner Gruppen festgestellt werden, z. B. der CH<sub>3</sub> Gruppe im Polyäthylen. (Auf eine CH<sub>3</sub>-Gruppe fallen etwa 70–85 CH<sub>2</sub>-Gruppen.) Auch Kettenverzweigungen konnten festgestellt werden. Die Stereoisomeren des C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> wurden vermessen, von denen die Gamma-Form ein Insektizid ist, welches sogar das Gesarol an Wirkung übertrifft. In den letzten 4 Jahren wurden die Spektren von etwa 400 Kohlenwasserstoffen aufgenommen<sup>2)</sup>.

Aussprache: Goubeau, Göttingen: Die vom Vortragenden mitgeteilten großen Fortschritte der Anwendung der Ultrarot-Spektroskopie auf die Lösung chemischer Probleme sind auf ganz wesentliche Verbesserungen der apparativen Hilfsmittel zurückzuführen. Um einen Vergleich zur Leistungsfähigkeit der Raman-Spektroskopie zu ziehen, wird nach der günstigsten Nachweisgrenze des quantitativen Analysenverfahrens gefragt. Votr.:

<sup>1)</sup> Vgl. dazu K. F. Luft, Ludwigshafen a. Rh. »Über die Anwendung des ultraroten Spektrums in der Chemischen Industrie«; erscheint demnächst ausführlich in Teil »B« dieser Ztschr.

<sup>2)</sup> Der Vortrag wurde in zwei Teilen gehalten, die hier ineinander geschaltet sind. Eine ausführliche Fassung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmungen ist je nach Gemisch verschieden. Unter günstigen Bedingungen beträgt sie  $\frac{1}{100}\%$ . Eucken, Göttingen: bemerkt, daß beide Verfahren sich ergänzen können. Das Raman-Spektrum gibt nur die Rot-Schwingungen, während das Ultrarot-Spektrum auch die längeren Schwingungen erfaßt. Die technischen Fortschritte der Ultrarot-Spektroskopie sind offensichtlich groß. Sind Arbeiten mit polarisierten Strahlen gemacht worden? Votr.: Polarisierte Strahlen ergaben bei geordneten Substanzen je nach Richtung besondere Werte. Goubeau, Göttingen: Das Beersche Gesetz gilt wegen der zwischenmolekularen Kräfte beim Raman-Effekt nicht streng. Es ist keine völlige Proportionalität zwischen Linien-Intensität und Konzentration vorhanden. Votr.: bestätigt dies für die Ultrarot-Spektroskopie und verweist auf Eichkurven.

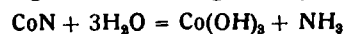
Prof. Dr. MASING, Göttingen: *Potentialschwankungen beim Aluminium.*

Bei einer ausführlicheren Untersuchung der Potentialbildung bei Aluminium<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß das Potential nach einer kathodischen Vorbehandlung starken Schwankungen (bis  $\pm 0,1$  Volt) ausgesetzt ist. Das gab Veranlassung die Potentialschwankungen auch ohne Vorbehandlung oszillographisch zu verfolgen. Es zeigte sich, daß das Aluminium (Reinheitsgrad 99,99%) in 3% gepufferten Kochsalzlösung  $\text{pH} = 5$ , die der Luft ausgesetzt ist (die Berührungsfläche Metall-Luft-Lösung paraffiniert) sehr deutlich schwankt. Die Vermutung, daß die beobachteten Schwankungen durch Superposition sehr schneller Einzelschwankungen entstehen, hat sich nicht bestätigt. Es handelt sich um eine verhältnismäßig grobe Erscheinung mit einer mittleren Frequenz in der Größenordnung von 5 Hertz. Eine begründete Erklärung für diese Erscheinung haben wir noch nicht.

Die Potentialschwankungen zeigen systematische Zusammenhänge mit der elektrolytischen Vorbehandlung, mit der Oberflächenbeschaffenheit und mit dem Gehalt an Legierungselementen (Kupfer, Zink), die weiterhin untersucht werden.

Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: *Über den thermischen Abbau des Chrom- und Kobaltamides.*

Chrom- und Kobalt(III)-amid ( $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$ ) sind röntgenamorphe, hochpolymere Stoffe, bei denen die Metallatome durch N-Brücken derart miteinander verknüpft sind, daß jedes Metallatom von 6 N-Atomen umgeben ist. Die Metall-Stickstoff-Bindungen haben den Charakter von Covalenzen. Bei der Abspaltung der maximal möglichen Menge Ammoniaks war die primäre Bildung der Nitride der 3-wertigen Metalle zu erwarten:  $\text{Me}(\text{NH}_2)_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{MeN}$ . Vom Chrom ist ein Nitrid dieser Zusammensetzung CrN lange bekannt. Es ist kristallin und sehr beständig. Vom Kobalt war ein analoges Nitrid nicht dargestellt worden, sondern nur niedere Nitride  $\text{Co}_2\text{N}$  und  $\text{Co}_3\text{N}$  (R. Juza<sup>2)</sup>), die ebenfalls kristallin jedoch thermodynamisch instabil sind. Es war deshalb zweifelhaft, ob beim Abbau des  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  wirklich CoN entstehen würde. Andererseits konnte die Bildung von CrN beim thermischen Abbau von  $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$  erwartet werden. Der tensimetrisch und isotherm durchgeführte Abbau von  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  bei 40 bis 50° C ergab überraschenderweise ziemlich reines Kobalt-(III)-nitrid (genaue Zusammensetzung:  $\text{CoN}_{0,95}$  infolge geringfügiger N-Abspaltung) als röntgenamorphes, schwarzes Pulver. Auch durch Erhitzen von  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  in fl.  $\text{NH}_3$  unter Druck konnte ein Abbau durchgeführt werden. Es wurden nur Co-Nitride erhalten, und zwar CoN (bei 94°),  $\text{Co}_2\text{N}$  (bei 150–188°) und  $\text{CoN}_{0,28}$  (bei 200°). Alle Nitride sind röntgenamorph und schwarz. CoN und  $\text{Co}_2\text{N}$  lösen sich in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und geringer Mengen  $\text{N}_2$ ,  $\text{CoN}_{0,28}$  dagegen gibt unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung sämtlichen Stickstoff gasförmig ab. CoN ist eine definierte Verb. des 3-wertigen Co und als  $\text{NH}_3$ -Abkömmling zu betrachten. Dies zeigt die leicht erfolgende Hydrolyse:



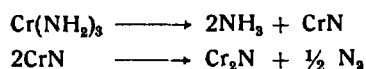
Aller Wahrscheinlichkeit nach ist CoN eine im Wesentlichen covalente, hoch polymere Verbindung wie  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  und hat

<sup>1)</sup> Erscheint demnächst in den Nachrichten der Akademie zu Göttingen und in der »Metallforschung«.

<sup>2)</sup> R. Juza u. W. Sachsse Z. anorg. Chem. 263, 95 [1945]; s. a. diese Ztschr. 68, 25 [1945].

nichts mit den bekannten, legierungsartigen Nitriden der Übergangselemente zu tun. Das Gleiche dürfte für das Halbnitrid  $\text{Co}_2\text{N}$  gelten, das somit nicht mit der von R. Juza dargestellten kristallinen Verbindung gleicher Zusammensetzung identisch ist. Das amorphe, durch Abbau von  $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$  erhältliche  $\text{Co}_2\text{N}$  kann als hochpolymere Verbindung aufgefaßt werden, in der das Co halb in 1- und halb in 2-wertigem Zustand gebunden ist. Das niederste Nitrid  $\text{CoN}_{0,28}$  ist wahrscheinlich kein wahres Nitrid, sondern amorphes metallisches Kobalt, das mit Stickstoff beladen ist.

Chrom(III)-amid ist im Gegensatz zur analogen Co-Verbindung eine thermodynamisch stabile Substanz, denn man kann sie tagelang in fl.  $\text{NH}_3$  auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzen, ohne daß eine Veränderung eintritt. Der tensimetrische Abbau geschah zwischen  $104^\circ$  und  $350^\circ$ . Es wurde nicht nur  $\text{NH}_3$ , sondern auch  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  abgespalten. Der Wasserstoff entsteht durch eine Spaltung des primär gebildeten  $\text{NH}_3$  unter dem katalytischen Einfluß des Reaktionsproduktes. Die Katalyse macht sich bereits bei  $280^\circ$  bemerkbar. Da die Menge des abgegebenen  $\text{N}_2$  größer als das entsprechende Äquivalent des gebildeten  $\text{H}_2$  ist, kann als Endprodukt des Abbaus nicht  $\text{CrN}$ , sondern nur ein niederes Nitrid entstehen. In der Hauptsache bildet sich das Halbnitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$ :



Trotz der großen Stabilität des bekannten kristallisierten  $\text{CrN}$  tritt Chrom(III)-nitrid nur in untergeordnetem Maße auf. Man kann daraus schließen, daß das primär entstehende  $\text{CrN}$  nicht mit dem kristallinen legierungsartigen  $\text{CrN}$  identisch ist, daß es sich vielmehr um ein hochpolymeres Metallnitrid analog dem  $\text{CoN}$  handelt, bei dem Covalenzen zwischen Stickstoff und dem Metall eine maßgebliche Rolle spielen und das unter den Bedingungen des Abbaus nicht beständig ist. Das Reaktionsprodukt  $\text{Cr}_2\text{N}$  ist ebenfalls röntgenamorph und gehört wahrscheinlich auch zur Klasse der covalenten hochpolymeren Metallnitride. Sollte sich die dargelegte Auffassung der durch thermischen Abbau erhältlichen amorphen Metallnitride bewahrheiten, so würde die Systematik der Metallnitride eine Erweiterung erfahren, indem man nicht zwei, sondern drei verschiedene Gruppen zu unterscheiden hätte:

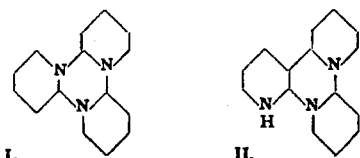
1. salzartige Nitride,
2. hochpolymere Nitride, deren Struktur durch das Vorhandensein von Covalenzen zwischen Stickstoff und Metall bedingt wird und
3. legierungsartige Nitride.

**Aussprache:** Werner Fischer, Hannover: Wenn das Zersetzungsprodukt des Chromamids die  $\text{NH}_3$ -Zersetzung katalysiert, muß es auch die  $\text{NH}_3$ -Bildung beschleunigen, und das Verhältnis von gebildetem H:N darf höchstens das Gleichgewichtsverhältnis erreichen. Ist die Katalyse der  $\text{NH}_3$ -Bildung geprüft worden?  
**Vortr.:** Wurde noch nicht untersucht.

Vorsitzender: Prof. Ziegler

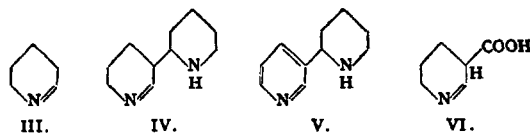
Prof. Dr. C. SCHÖPF, Darmstadt: Über die Polymeren des  $\Delta_1$ -Piperideins und eine neue Synthese des Anabasins<sup>1)</sup>.

Für die in der Literatur beschriebenen Polymeren des  $\Delta_1$ -Piperideins (III), das in monomolekularer Form nicht bekannt ist, werden die Konstitutionsformeln I ( $\alpha$ -Tripiperidein; Schmelzp.  $61$  bis  $62^\circ$ ) bzw. II (Iso-tripiperidein; Schmelzp.  $97$ – $98^\circ$ ) bewiesen<sup>2)</sup>. II ist analog dem Paraldehyd, III analog dem Aldoxan gebaut.



<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von F. Braun, Fr. M. Bullenheimer, Fr. J. Hagel, E. Jacobi und A. Komzak.

<sup>2)</sup> Anm. bei der Korrektur (20. 11. 46): Inzwischen haben wir ein bei  $72$  bis  $73^\circ$  schmelzendes stereoisomeres Tripiperidein der Formel I erhalten, das wir als  $\beta$ -Tripiperidein bezeichnen. Die strukturellere Verbindung II bezeichnen wir von jetzt an als Iso-tripiperidein.



In wäßrig-saurer Lösung liegt  $\alpha$ -Tripiperidein in Form der Salze des  $\text{M}_0$  Iomeren (III) vor; bei der Hydrierung einer solchen Lösung wird dementsprechend quantitativ Piperidin, bei der Kondensation mit o-Aminobenzaldehyd bei  $25^\circ$  und  $\text{pH}$  4,6 quantitativ eine dem Liebig's Ann. Chem. 523, 1 [1936] Formel XX beschriebenen Kondensationsprodukt homologe Verbindung erhalten, die als rot gefärbtes Pikrat ausgefällt werden kann. Iso-tripiperidein liegt in wäßrig-saurer Lösung als Gemisch von  $\Delta_1$ -Piperidein (III) und der Verbindung IV vor, die das Kohlenstoffgerüst des Anabasins (V) besitzt. Bei der katalytischen Hydrierung wird 1 Mol Piperidin und 1 Mol eines Gemisches der beiden stereoisomeren  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dipiperidyle erhalten, die auch aus  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dipyridyl durch Hydrierung gewonnen wurden. Bei der Kondensation mit o-Aminobenzaldehyd bilden sich nebeneinander zwei Verbindungen; die eine (aus III) gibt das erwähnte rote, die andere (aus IV entstehend) ein orangefarbiges Pikrat. III und IV können so nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Kondensiert man  $\alpha$ - oder Iso-tripiperidein bei  $100^\circ$  mit o-Aminobenzaldehyd, so wird aus beiden Verbindungen in der gleichen guten Ausbeute  $\beta$ -( $\omega$ -Aminopropyl)-chinolin erhalten, das aus III entsteht. Die bei der Bildung von IV (bzw. II) eintretende Aldolkondensation zweier Moleküle III ist also reversibel.

Erhitzt man II mit Silberazetat, so entsteht Anabasin (V), das durch partielle Dehydrierung der in II enthaltenen Verbindung IV zustande kommt. Die weiteren Umsetzungen von I und II (mit Essigsäureanhydrid, Phenylsenföhl, Methyl-magnesiumjodid) sind mit den nun bewiesenen Konstitutionsformeln in Einklang.

In wäßrig-saurer Lösung schreitet die Aldolkondensation von III bis zur Bildung von 88 Proz. d. Th. von IV fort. Von besonderem Interesse ist, daß diese Kondensation auf den  $\text{pH}$ -Bereich von etwa 2–13 beschränkt und in ihrer Geschwindigkeit sehr stark  $\text{pH}$ -abhängig ist. Am raschesten verläuft sie bei  $\text{pH}$  7,8, wo bei  $25^\circ$  eine in Bezug auf III m/10 Lösung bereits nach 20 Min. 50 Proz. d. Th. Tetrahydroanabasin (IV) gebildet hat. Das läßt es als möglich erscheinen, daß das vom Lysin ableitbare  $\Delta_1$ -Piperidein (III) auch in der Zelle das Ausgangsmaterial für das Anabasin (V) darstellt, das danach über IV durch Dehydrierung gebildet würde. Die Übertragung dieser Hypothese auf die Biogenese des Nicotins führt aber zu gewissen Schwierigkeiten, die es noch als möglich erscheinen lassen, daß der Pyridinring des Nicotins und vielleicht auch des Anabasins von der III analog gebauten, bisher noch nicht synthetisch erhaltenen Carbonsäure VI aus aufgebaut wird.

**Aussprache:** Todd, Cambridge: Besonders interessant ist die Synthese des Anabasins hinsichtlich der möglichen biogenetischen Bildungsweise des Anabasins und der Nicotin-Gruppe aus Lysin und Ornithin. Da in *Anabasis aphylla* keine Alkaloide der Nicotin-Gruppe das Anabasin begleiten, wäre es vielleicht möglich, durch Studien über die Verteilung von Lysin und Ornithin in *Anabasis*-Arten einerseits und in *Nicotiana* andererseits, weitere Anhaltspunkte für die biogenetische Hypothese zu finden. Grewe, Göttingen: Aus N-Alkyl-piperidonen können nach Grignard Piperideine dargestellt werden, die nur in saurer Lösung als quartäre Salze beständig sind. In neutraler Lösung gehen sie in ungesättigte Anhydrobasen über, die sehr leicht oxydiert werden und an der Luft rasch unter Braunfärbung verharzen. Muß bei der Bildung des Tetrahydroanabasins der Luftsauerstoff ferngehalten werden? **Vortr.:** Lösungen des  $\Delta_1$ -Piperideins bleiben tagelang farblos; nur sehr langsam tritt eine Weiterkondensation zu höheren Kondensationsprodukten unter Verschwinden von Doppelbindungen ein, wobei eine schwache Gelbfärbung auftritt. Die erwähnten quartären Verbindungen sind mit dem  $\Delta_1$ -Piperidein wegen ihrer andersartigen Reaktionsmöglichkeiten (Übergang in Pseudobasen, Anhydrobasen usw.) nicht unmittelbar vergleichbar. Hünig, Marburg: Auch kettenförmige Schiff'sche Basen geben beim Erhitzen eine Aldolkondensation des beim Piperidein genannten Schemas. **Vortr.:** Die in der Literatur be-

schriebenen Aldolkondensationen *Schiffscher* Basen unterscheiden sich von der Aldolkondensation des  $\Delta_1$ -Piperideins dadurch, daß im ersteren Fall diese Reaktion durch Erhitzen der *Schiffschen* Base durchgeführt wird, während hier die Reaktion sich in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur in einem engen  $p_H$ -Bereich vollzieht. *Schmitz-Dumont*, Bonn: Der Befund, daß die aldolartige Kondensation des Piperideins in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich stattfindet, dürfte mit der Basizität des monomeren Piperideins einerseits und des Kondensationsproduktes andererseits zusammenhängen. Infolge der größeren Protonenaffinität des monomeren Piperideins wird diese Form bei hohen Wasserstoffionenkonzentrationen durch Salzbildung stabilisiert. *Vortr.*: Die Beschränkung der Kondensation von  $\Delta_1$ -Piperidein zu Tetrahydroanabin auf einen so engen  $p_H$ -Bereich könnte darauf hindeuten, daß sie nur dann eintritt, wenn das  $\Delta_1$ -Piperidein gleichzeitig in Salzform und, durch Hydrolyse, als freie Base vorliegt.

Prof. Dr. H. BROCKMANN, Göttingen: *Trennung farbloser Substanzen mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsmethode.*<sup>1)</sup>

*Vortr.* berichtet zunächst über die bisherigen Versuche, die bei der Trennung farbiger oder fluoreszierender Substanzen so leistungsfähige chromatographische Adsorption auf farblose Substanzgemische zu übertragen. Auch bei farblosen Stoffen bilden sich, wenn genügende Unterschiede im Adsorptionsvermögen vorhanden sind, Zonen in der Adsorptionssäule aus. Um sie erkennbar zu machen, hat man bisher folgende Verfahren angewandt. 1. Verwendung von Indikatorfarbstoffen, die genau so fest adsorbiert werden wie eine Komponente des Gemisches und dadurch ihre Lage in der Adsorptionssäule anzeigen. 2. Bepinseln der aus dem Chromatogrammmrohr herausgedrückten Adsorptionssäule mit einem Reagenz, das mit einer oder mehreren Komponenten des Gemisches eine Farbreaktion gibt. 3. Überführung der farblosen Verbindungen in farbige durch Kuppeln mit einer gefärbten Komponente. Diese Methoden haben den Nachteil, daß ihr Anwendungsbereich begrenzt ist und sie meistens nur eine Komponente des Gemisches erkennen lassen.

Das vom *Vortr.* entwickelte, viel allgemeiner anwendbare Verfahren, das alle Zonen des Chromatogrammes sichtbar macht, besteht darin, die farblosen Stoffe an fluoreszierenden Adsorbentien zu adsorbieren und die Adsorptionssäule mit monochromatischen Ultraviolett-Strahlen zu belichten (Analysenquarzlampe). Die am Adsorbens haftenden Substanzen absorbieren das eingestrahlte fluoreszenzerregende Licht ganz oder z. T., so daß die mit Substanz bedeckten Zonen der Säule dunkel auf hell leuchtendem Grunde erscheinen. Bei Verwendung einer Analysenquarzlampe, deren Filter praktisch nur die Bande bei 366 m $\mu$  durchläßt, werden also alle Substanzen, die in diesem Gebiet merklich absorbieren, der neuen Methode zugänglich. Durch Verwendung von Ultraviolett kleiner Wellenlänge läßt sich die Methode auch auf kurzwelliger absorbierende Verbindungen ausdehnen. Als Adsorbentien wurden verwendet: Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Magnesiumoxyd und Calciumcarbonat, die durch Adsorption geeigneter Stoffe (Morin, Berberin) fluoreszierend gemacht worden waren; ferner Aluminiumoxydpräparate mit starker, durch kleine Metall Beimengungen hervorgerufener, Eigenfluoreszenz.

*Aussprache:* O. Hahn, Göttingen: Bei der anorganischen chromatographischen Chemie läßt sich die „Färbung“ dadurch hervorrufen, daß man den einzelnen zu trennenden Elementen ihre radioaktiven Isotope zufügt. Durch deren genau bekannte untereinander verschiedene Halbwertszeit läßt sich der Betrag der Trennung sehr gut feststellen. Vorversuche mit Radium-Bariumgemischen zeigten, daß die hier als „radiometrische“ Adsorptionsanalyse bezeichnete Methode der üblichen Fraktionierung überlegen ist. Die Methode wurde erfolgreich auf die Trennung künstlich aktiver, aus der Uranspaltung gewonnener Erden angewandt und auch hier sind in mehreren Fällen vorzügliche Trennungen erhalten worden. Die Versuche wurden im K. W. I. für Chemie von Dr. R. Lindner durchgeführt, der jetzt leider an der Fortführung seiner Arbeiten verhindert wurde.

<sup>1)</sup> vgl. Naturwiss. 33, 58 [1946] und Chem. Ber. 80, 77 [1947].

Dr. STAUDINGER Jr., Brackwede: *Über natürliche Glykogene.*

Man ist zur Überzeugung gekommen, daß das Glykogen nicht nur eine Rolle als Reserve-Kohlehydrat im tierischen Körper spielt, sondern wesentlich umfassendere Aufgaben, insbesondere in der Muskulatur, hat.<sup>1)</sup> Eine Glykogenmolekel besteht aus durch Hauptvalenzen glukosidisch aneinander geknüpften Glukoserechten. Von besonderer Bedeutung ist die Frage, ob das natürlich vorkommende Glykogen eine einheitliche Substanz ist und ob es je nach Herkunft durch sein Mol.-Gew. charakterisiert ist. Es wurde Glykogen aus der Skelettmuskulatur, aus der Leber und dem Herz von Hunden, Katzen, Meerschweinchen, Kaninchen und Igeln untersucht. Vorversuche zeigten, daß das Glykogen wohl alkalibeständig, doch außerordentlich säureempfindlich ist. Bei der Isolierung war hierauf also besonders zu achten.<sup>2)</sup> Die spez. Drehung, der Asche- und Phosphorgehalt, sowie C-H-Bestimmungen wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt. Um Molekulargewichtsbestimmungen mit genügender Genauigkeit und erträglichem Zeitaufwand machen zu können, wurde mit Hilfe des Rayleighschen Gesetzes eine optische Methode entwickelt, deren stark vereinfachte Gleichung lautet:

$Tr_{spez.} = K_L \cdot M^3$ . D. h. die absolute Trübung einer Glykogenlösung, die 1g Substanz im Liter gelöst enthält, ist proportional dem Molekulargewicht. Der Faktor  $K_L$  vereinigt in sich die in einer Meßreihe konstant zu haltenden Größen (Wellenlänge, Brechungsindex des Lösungsmittels und der gelösten Phase, Lichtintensität usw.). Die Proportionalität zwischen Trübung der Lösung einerseits, ihrer Konzentration, sowie dem Molekulargewicht und dem reziproken Wert der 4. Potenz der Wellenlänge des Lichtes andererseits, konnte experimentell bestätigt werden. Es zeigte sich, daß das Muskelglykogen aller untersuchter Tiere durchschnittlich ein Molekulargewicht von 1,5 Mil. hat, jedoch bei jeder Tierart einheitlich ist. Außerdem enthält es chemisch gebundene Phosphorsäure ( $\sim 0,05\%$  P). Bei den Leberglykogenen zeigte das Molekulargewicht große Schwankungen. Je glykogenreicher die Leber war, desto größer war es. Es wurden durchschnittliche Werte von 5–6 Mil. gefunden. Das Maximum betrug 23 Mil., also etwa die Größenordnung des Virusproteins. Phosphorsäure wurde nur in Spuren gefunden. Die Gewinnung von genügenden Mengen Herzglykogen machte Schwierigkeiten. Die gefundenen Molekulargewichte betrugen 1–2 Mil., wobei nicht ganz eindeutig ist, ob die Substanz einheitlich ist. Die spez. Drehung aller Glykogene stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit überein (196,5°). Diese Ergebnisse erlauben den Schluß, daß es sich beim Leberglykogen in erster Linie um ein Reserve-Kohlehydrat handelt und die geringen Phosphorsäuremengen nur von augenblicklich im Aufbau oder Abbau befindlichen Glykogenen herrühren. Die Leber baut, die Molekeln um so größer, je größer das Kohlehydrat-Angebot ist, die Uneinheitlichkeit aber daran liegt, daß die verschiedenen Teile der Leber verschieden stark durchblutet sind, also ein verschieden großes Kohlehydrat-Angebot haben. Das Muskelglykogen dagegen befindet sich in dauerndem Entstehen und Vergehen. Es enthält daher Phosphorsäure und liegt in der für die Zellen notwendigen Form und Größe vor. Aus der Gleichartigkeit der Muskelfeinstruktur ergibt sich, daß die Glykogenmolekeln ihrerseits ebenfalls gleichartig sein müssen. Schlüsse über die biologische Bedeutung des Herzglykogens verbieten sich noch wegen der Mangelhaftigkeit der experimentellen Befunde.

*Aussprache:* Deuticke, Göttingen: Ist das Glykogen aus Organen mit glatter Muskulatur bereits hinsichtlich seines Molekulargewichtes und Phosphatgehaltes untersucht? Glattmuskelige Organe haben die Fähigkeit zur Dauerverkürzung, zur „tonischen“ Verkürzung, ohne entsprechenden Sauerstoffmehrerverbrauch. Außerdem zeigen sie dabei einige stoffwechselchemische Besonderheiten im Kohlehydrat- und Phosphatstoffwechsel, aber auch im Verhalten ihrer an der Kontraktion beteiligten Muskelproteine. Falls Beziehungen zwischen der Konstitution des Glykogens und der Funktion des betreffenden Organes bestehen, könnte man vielleicht auch ein spezielles Glykogen in Organen mit glatter Muskulatur erwarten. *Vortr.*: Die Untersuchung von Glykogen

<sup>1)</sup> H. J. Staudinger, I. Haeneel-Immendorfer Beitr. pathol. Anatom. allg. Pathol. 109, 409 [1944]. H. J. Staudinger Klin. Wochschr., im Druck.

<sup>2)</sup> H. J. Staudinger Ztschr. physiol. Chem. 275, 122 [1942].

<sup>3)</sup> H. J. Staudinger u. I. Haeneel-Immendorfer. J. makromolekul. Chem. 1, 185 [1943].

der glatten Muskulatur ist geplant. Vorhandene Präparate sind, ebenso wie solche von Tieren mit pathologischem Stoffwechsel, zerstört worden. *Gottwald Fischer*, Bei der stark alkalischen Behandlung der Glykogene werden die Phosphorsäuregruppen z. T. abgespalten, so daß sich genaue Angaben und Schlüsse über den Phosphorsäuregehalt nicht machen lassen. *Vortr.*: Angaben in der Literatur, sowie eigene Versuche lehren, daß die Phosphorsäure außerordentlich fest an Glykogen gebunden ist. Durch Alkalibehandlung läßt sie sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht abspalten.

### Sonntag Nachmittag:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Hückel

Prof. Dr. E. JENCKEL, Aachen: *Dampfdruck und Entmischung an hochmolekularen Lösungen.*

*Dampfdruck* (nach Messungen L. Görden). Die Dampfdrucke über den lückenlos mischbaren Lösungen von Polystyrol mit Toluol und d-Picolin und von Methacrylsäure-Methylester mit d-Picolin wurden im ganzen Konzentrationsbereich bei 50° C gemessen. Sie weichen stark vom idealen Verhalten ab, ohne sich untereinander kennzeichnend zu unterscheiden. Die zuerst von *Hildebrandt* betrachtete Näherung der „regulären Lösung“ läßt sich leicht für den hier vorliegenden Fall angeben, daß die Anzahl der nächsten Nachbarn um eine niedermolekulare Molekel  $r_1$  viel kleiner ist als die um eine hochmolekulare Kettenmolekel  $r_2$ . Setzt man ferner  $\frac{r_2}{r_1} = \alpha \cong P$  (Polymerisationsgrad), d. h. eine niedermolekulare Molekel habe ebensoviel Nachbarn wie eine Grundmolekel der Kette, so bekommt man die ziemlich einfache Beziehung

$$\frac{p_1}{p_{10}} = \frac{p \cdot x_1'}{p x_1' + x_2'} \cdot e^{-\frac{v_1 \Omega}{RT}} \cdot x_1'^{\alpha}$$

zwischen dem Dampfdruck  $p_1$  und dem Grundmolenbruch  $x_1'$  und  $x_2'$  des Niedermolekularen bzw. des Hochmolekularen;  $\Omega = N_2 (\omega_{12} - \frac{\omega_{11} + \omega_{22}}{2})$  bedeutet die Differenz der Bindungsenergien der möglichen Nachbarschaften<sup>1)</sup>. Da der erste Faktor fast im ganzen Konzentrations-Bereich gleich 1 ist, kann man die Gleichung ohne Kenntnis von  $P$  verwenden. Die Beobachtungen genügen der Formel gut zwischen  $x_2' = 0$  und 70 Grundmol-prozenten, mit  $\Omega = 560$  bzw. 720 bzw. 760 cal.

*Entmischung* (nach Messungen v. Frl. A. Pilgram). Hochmolekulare Lösungen entmischen sich derart, daß die eine Phase fast nur den niedermolekularen Stoff enthält, auch die krit. Zusammensetzung liegt bei wenigen Grundmol-prozenten an Hochmolekularem (entsprechend wenigen Tausendstel Mol-prozenten). In dem hauptsächlich untersuchten System Polystyrol-Oktadecylalkohol nimmt die krit. Temperatur um sehr wenig — von etwa 180° auf 200° C — zu, wenn die Kettenlänge um mindestens das 5-fache wächst, während die krit. Zusammensetzung sich bei sehr flachem Maximum nicht nachweisbar ändert. Auch andere hochmolekulare Lösungen zeigen den gleichen, kennzeichnenden Verlauf der Entmischungskurve. — Aus der oben angegebenen Formel der „regulären Lösung“ (mit negativem  $\Omega$ ), läßt sich leicht die Zusammensetzung bei dem (hypothetischen) Minimum und Maximum des Dampfdrucks innerhalb der Mischungslücke und weiter auch die krit. Zusammensetzung, bei der Maximum und Minimum zusammenfallen, und die krit. Temperatur berechnen. Man erhält in völligem Widerspruch zur Beobachtung:  $x_2'_{\text{krit}} = 33$  Grundmol-prozente und  $RT_{\text{krit}} = -\frac{8}{27} r_1 \Omega \cdot P$ .

Wir nehmen nun an, daß die große Masse der mittelständigen Grundmolekeln der Kette eine niedermolekulare Molekel stärker bindet, als die endständigen Grundmolekel. Dann wird die Entmischung bedingt durch das Bindungsverhältnis an den endständigen Grundmolekeln  $\Omega$ , das einen neg. größeren Wert als  $\Omega$  hat, und wenn bei wachsendem Gehalt an Niedermolekularen zuerst die mittelständigen Grundmolekeln und erst danach die endständigen sich mit dem Niedermolekularen umgeben, was näherungsweise zutreffen muß, so beträgt  $x_2'_{\text{krit}} = \lambda \cdot \frac{100}{\alpha}$  Grundmol-prozente ( $\lambda$  = Zahl der endständigen Grundmoleküle) und  $RT_{\text{krit}} = 2\lambda \cdot r_1 \Omega^*$ , in hinreichender Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

<sup>1)</sup>  $\omega_{11}$  = Bindungsenergie zwischen einer Grundmolekel 1 und einer niedermolekularen 2;  $\omega_{12}$  und  $\omega_{22}$  entsprechend.

*Vergleich einer hochmolekularen mit einer niedermolekularen Lösung.* Um die angenommene starke Bindung an den mittelständigen Grundmolekeln verständlich zu machen, wird die hochmolekulare Lösung mit einer entsprechenden niedermolekularen verglichen, z. B. das System Polystyrol-Toluol mit Benzol-Toluol. Im letzteren System weicht der Partialdruck des Toluols kaum vom idealen Verhalten ab (vielleicht sogar geringe Tendenz zur Entmischung), also beträgt  $\Omega \cong 0$ . Noch eher wird dies für das System Äthylbenzol-Toluol zutreffen, das chemisch besser entspricht, aber nicht untersucht ist. Damit ist also die starke Bindung am Hochmolekularen trotz gleicher chemischer Verhältnisse, experimentell nachgewiesen. Nur die entstehenden Grundmolekeln werden sich ähnlich verhalten wie ein niedermolekularer Stoff.

*Zur Auswertung osmotischer Messungen.* Auch in den Lösungen ohne Mischungslücke wird sich das besondere Verhalten der entstehenden Grundmolekeln bemerkbar machen, nämlich gerade in den sehr dünnen Lösungen, die für osmotische Molekulargewichts-Bestimmungen verwandt werden. Vielleicht weist schon die recht merkwürdige Änderung des osmot. Koeffizienten mit der Konzentration darauf hin. Vom Standpunkt der hier vorgetragenen Theorie wäre es jedenfalls richtiger, lieber von etwas konzentrierteren Lösungen (über 5 Grundmol-prozent) auszugehen und mit Hilfe des Wertes  $\Omega$ , der aus sehr konzentrierter, z. B. 50-prozentiger, Lösung leicht zu ermitteln ist, auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren. Dabei würde das Gebiet der Wirksamkeit der entstehenden Grundmolekeln übersprungen werden.

Dr. H. KOCH, Mülheim: *Über Isomerisierung und isomerisierende Spaltung von Kohlenwasserstoffen.*

Die Fähigkeit des Aluminiumchlorids, die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen zu katalysieren, entfaltet sich erst vollständig durch Kombination mit hohen Konzentrationen an Chlorwasserstoff. Es kommen dabei z. B. 2 Mol HCl auf 1 Mol Kohlenwasserstoff und 0,5 Mol Aluminiumchlorid zur Anwendung. Reines Aluminiumbromid ist für die Isomerisierung unwirksam, es bedarf ebenfalls der Aktivierung. Für das Gleichgewicht n-Pentan-Methylbutan, das bei Raumtemperatur völlig ohne Nebenreaktion eingestellt werden konnte, wurde ein Isopentan-Gehalt von 92,5% ermittelt. Tetramethylmethan entsteht bei der Isomerisierung nicht und bleibt selbst unter Isomerisierungsbedingungen unverändert. Bei der Umlagerung von n-Hexan in die Dimethylbutane wird zunächst die Stufe der Methylpentane durchlaufen. So entfielen auf 2-Methylpentan 40% der Isohexane, wenn die Isomerisierung erst zur Hälfte abgelaufen war, gegenüber nur 23% im endgültigen Gleichgewichtsgemisch.

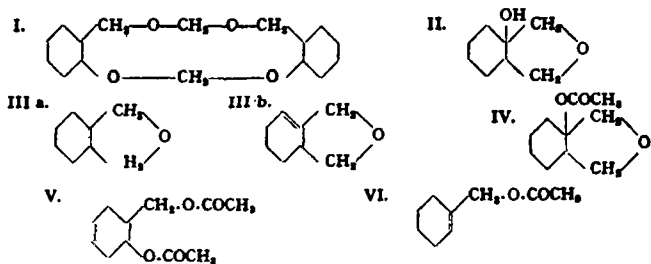
Bei nebenreaktionsfreier Isomerisierung, die durch eine Wasserstoffatmosphäre begünstigt wird, bleibt das Aluminiumchlorid unverändert, bei Spaltungsvorgängen tritt im allgemeinen Verflüssigung ein. Auch eine derartige infolge Spaltung gebildete Aluminiumchlorid-Doppelverbindung ist nach geeigneter Behandlung mit Wasserstoff wieder zu reiner Isomerisierung befähigt. Bei den höheren Paraffinen vom Heptan an tritt die Spaltungstendenz ganz in den Vordergrund. Die Kohlenwasserstoffe werden durch den Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoffkatalysator bei Raumtemperatur in wenigen Stunden völlig abgebaut. Molekularer Wasserstoff unter genügend hohem Druck wird dabei glatt zur Hydrierung aufgenommen. Unter den Spaltstücken sind besonders Isobutan und Isopentan vorherrschend. Durch Wasserstoffdruck gelingt es, die außer Isobutan primär zu erwartenden Spaltstücke zu fixieren, zum Beispiel beim Heptan das Propan. Cyclohexan und Methylcyclopentan werden bei 100° durch Ringsprengung und Hydrierung weitgehend in Isohexane umgewandelt, teilweise auch ineinander umgelagert. Aus Dekahydronaphthalin wird der eine Ring abgesprengt und liefert Isobutan, der zweite Ring gibt wiederum Isohexane.

*Aussprache:* W. Hückel, Göttingen: Die Reaktionsfähigkeit der Paraffine gegenüber Aluminiumchlorid beruht auf dem besonderen Chemismus der Umlagerungsreaktion. Während Säuren und Basen oder richtiger deren Anionen Protonenacceptoren sind und ein Wasserstoffatom als Proton vom Kohlenstoff lösen, holt sich das Molekül  $AlCl_3$ , das am Aluminium ein Sextett von

Elektronen besitzt, den Wasserstoff samt beiden Bildungselektronen der CH-Bindung nach dem Schema  $C-H + AlCl_3$ . Dadurch wird eine Oktettlücke am Kohlenstoff geschaffen, so wie sie auch bei der Retropinakolin-Umlagerung auftritt, und genau so wie dort rückt ein Alkyl samt Bildungselektronenpaar in die gerissene Lücke ein. An der Stelle an der das Alkyl sich befand, kann nun wieder der Wasserstoff, der sich an das  $AlCl_3$  gekettet hatte, eintreten. Die reaktionsbegünstigende Wirkung des Chlorwasserstoffes beruht vielleicht darauf, daß er die Doppelmolekel  $Al_2Cl_6$  aufspaltet:  $Al_2Cl_6 + 2HCl \rightleftharpoons 2HAlCl_4 \rightleftharpoons 2AlCl_3 + 2HCl$ . Beim Weiterreagieren der umgelagerten Molekel unter Spaltung ist mit zu berücksichtigen, daß als Ergebnis der Umlagerung primär Kettenformen auftreten können, die im normalen Zustand des betreffenden Kohlenwasserstoffes als Flüssigkeit nur selten vorkommen und sich infolgedessen anders verhalten als der im gewöhnlichen flüssigen Zustande vorliegende Kohlenwasserstoff. Schöpf, Darmstadt: Es erscheint mir wahrscheinlich, daß die energetischen Verhältnisse dafür verantwortlich zu machen sind, daß ein Kohlenwasserstoff, der in einer Reaktion entsteht, leichter zerfällt, als wenn er als solcher zugesetzt wird. Im Falle des 2,2-Dimethylbutans sind keine ausgezeichneten, normalerweise im Gleichgewicht der möglichen räumlichen Anordnungen oder nur untergeordnet vorhandenen Formen zu konstruieren. Die Äthylgruppe kann nur über einer Methyl-Gruppe oder aber den Zwischenräumen stehen. Dagegen kann dieser Kohlenwasserstoff, wenn er bei einer Spaltung entsteht, von dieser Reaktion her überschüssige Energie enthalten, was zu einer Vergrößerung des C-C-Abstandes und zum leichten Zerfall, in diesem Fall unter Abspaltung von Isobutan, führen könnte.

Doz. Dr. S. OLSEN, Göttingen: Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Olefinen<sup>1a)</sup>.

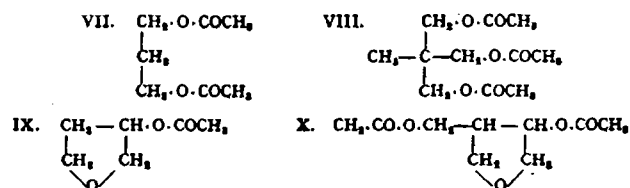
Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure erhält man nach dem Verseifen des primär entstehenden Acetatgemisches u. a. eine kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 205°, der Matti<sup>1)</sup> die Formel I zuschreibt. Diese Formel läßt sich nach eingehender Untersuchung nicht aufrecht erhalten. An ihre Stelle hätte die Formel des Hexahydro-phthalan-(8) (II) zu treten, die auch dem hohen Schmelzpunkt und dem Verhalten bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bei zunehmender Verdünnung (Dissoziation) Rechnung trägt. Im festen Zustande und in konz. Benzollösung ist die Verbindung offenbar infolge von Wasserstoffbrückenbildung assoziiert. Alle aus der Cyclohexen-Umsetzung erhaltenen Produkte lassen sich, abweichend von der Prinsschen Hypothese<sup>2)</sup>, unter einheitlichem Gesichtspunkt in einem Reaktionsschema zusammenfassen. Unter den Reaktionsprodukten befinden sich außer den von Matti beschriebenen Verbindungen Cyclohexylacetat und als bisher unbekannte Substanzen Tetrahydro-phthalan (IIIa, b) und Hexahydro-phthalanylacetat IV). III und IV wurden neben Hexahydro-saligenindiacetat (V) auch bei der Umsetzung von Tetrahydro-benzylacetat (VI), mit Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure erhalten. Das Tetrahydrophthalan läßt sich durch Brom-Addition in ein Dibromid verwandeln, das beim Erhitzen unter Bromwasserstoff-Entwicklung spontan in o-Xylol übergeht. Hexahydro-saligenindiacetat und Hexahydro-phthalanylacetat lassen sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch einen Crackprozeß in Tetrahydro-benzylacetat bzw. Tetrahydro-phthalan überführen.



<sup>1a)</sup> Vgl. dazu S. Olsen H. Padberg: Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis der Prinsschen Reaktion I. Mitt. Ztschr. Naturforsch. 1, 448 [1946].

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 51, 974-79; Chem. Ztbl. 1935, 11, 2958.  
<sup>2)</sup> Chem. Weekbl. 14, 923-39 (1917); 16, 1510-26 (1919); Chem. Ztbl. 1918, 1, 168, 1920, 1, 423-25; Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27, 1496-1501; Chem. Ztbl. 1919, 11, 1001.

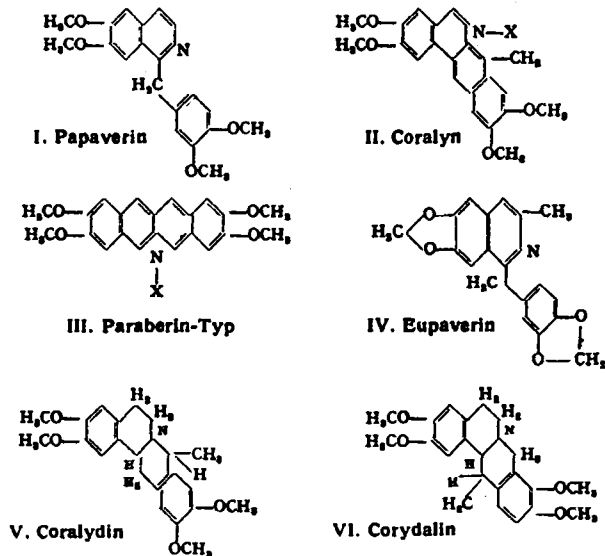
Zur Prüfung der Frage, ob auch aliphatische Olefinverbindungen analog dem Cyclohexen bzw. Tetrahydrobenzylacetat mit Formaldehyd reagieren, wurden Äthylen und Allylacetat unter den beschriebenen Bedingungen mit Formaldehyd umgesetzt. Aus Äthylen entstanden Trimethylenglykoldiacetat (VII) und Penta-glycerintriacetat (VIII). VII ließ sich durch einen Crackprozeß in Allylacetat überführen. Durch Umsetzung von Allylacetat mit Formaldehyd wurden zwei Substanzen erhalten, die wahrscheinlich 3-Acetoxy-tetrahydrofuran (IX) und 3-Acetoxy-4-acetoxymethyl-tetrahydrofuran (X) darstellen.



Aussprache: Windaus, Göttingen: Ist die tertiäre Natur der Alkoholgruppe im Hexahydro-phthalan-(8) bereits bewiesen? Es scheint, daß die starke Assoziation in benzolischer Lösung dagegen spricht. Vortr. erwidert, daß die Stellung der Hydroxylgruppe sich aus dem Reaktionsmechanismus von Prins, in Verbindung mit der Feststellung, daß die eingetretene Methylol-Gruppe an der Fünfringbildung teilnimmt, ergibt.

Doz. Dr. W. AWE, Braunschweig: Über Corydalin und Coralydin.

Bei der Einwirkung von Sulfoessigsäure auf Papaverin (I) entsteht ein gelber Stoff, den W. Schneider<sup>1)</sup> Coralydin benannte und als ein Hexadehydro-berbinium-sulfoacetat (II) ansah, da er bei der Reduktion in das von A. Picet<sup>2)</sup> erhaltene Coralydin (V) überging und die Abbaureaktionen übereinstimmten. Wir erkannten die analytische Verwertbarkeit der Reaktion, mit der man noch I γ Papaverin nachweisen kann<sup>3)</sup> und fanden bei der Untersuchung des Coralydins ein Verhalten, das mit der angenommenen Konstitution des Coralydins und Coralydins nicht übereinzustimmen scheint. Das aus Tetrahydro-papaverin und Acetaldehyd dargestellte Coralydin (V) sah Picet als 2, 3, 12, 13-Tetramethoxy-9-methyl-berbin an. Ein solches Berbinderivat unterscheidet sich von dem Alkaloid Corydalin (VI), einem echten Berbinderivat, durch die Lage einer Methoxylgruppe und der Methylgruppe, wodurch keine wesentlichen Unterschiede im Verhalten der beiden Substanzen begründet sein dürften. Während sich jedoch die natürlichen Tetramethoxy-berbine wie Corydalin, Dihydrodesoxy-palmatin, Dihydro-desoxy-jatrorrhizin u. a. in Sulfonsäuren überführen lassen, ist dies beim Coralydin nicht der Fall. Wesentlicher ist, daß das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Coralydins von den Ultraviolettabsorptionsspektren der typischen Alkaloide der Berbinreihe auffällig abweicht. (Corydalin:  $\epsilon_{\max}$  5500 bei 284 mμ, Coralydin:  $\epsilon_{\max}$  8000 bei 289 mμ). Gleiches gilt von den Spektren der mit Jod oder Quecksilber-



<sup>1)</sup> Ber. dtsh. Chem. Ges. 53, 1459 [1920]; ebenda 54, 2021 [1921].  
<sup>2)</sup> Pharm. Zentralhalle 77, 157 [1936].



azetat erhaltenen Dehydrierungsprodukte. (Tetradehydro-corydalin  $\epsilon_{\max}$  33000 bei 270 m $\mu$ , dehydriertes Coralydin:  $\epsilon_{\max}$  50000 bei 289 m $\mu$ ).

Möglicherweise genügen die geringen Abweichungen im Bau der Molekel, um die Verschiedenartigkeit der Spektren zu erklären. Zur Stützung dieser Ansicht ist die Messung weiterer coralydin-ähnlicher Stoffe erforderlich. Zu beachten ist jedoch folgende Beobachtung:

Ein dem Alkaloid Papaverin (6, 7, 3', 4' Tetramethoxy-1-benzylisochinolin) sehr ähnlich gebauter synthetischer Stoff, das Eupaverin (6, 7, 3', 4' Bis-methylendioxy-1-benzyl-3-methylisochinolin) (IV) unterscheidet sich, abgesehen von der andersartigen, aber für den hier erörterten Reaktionsverlauf unwesentlichen Verätherung der Hydroxyle, nur durch eine Methylgruppe am Kohlenstoffatom 3 vom Papaverin, reagiert jedoch mit Sulfoessigsäure nicht in dem gleichen Sinne wie Papaverin. Während dieses leicht in das durch seine gelbgrüne Fluoreszenz erkennbare Coralydin übergeht, bleibt die Reaktionsflüssigkeit bei der Einwirkung von Sulfoessigsäure oder Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf Eupaverin ungefärbt, und es läßt sich aus dem Reaktionsgemisch kein dem Coralydin entsprechender Stoff gewinnen. Dieses ist nur damit zu erklären, daß die Methylgruppe am C-Atom 3 des Isochinolinringes diese Reaktion beim Eupaverin verhindert. Man kann als Arbeitshypothese annehmen, daß im Papaverin das C-Atom 3 an der Coralydinbildung beteiligt ist und den Verlauf vielleicht so deuten, daß zur Einleitung der Reaktion eine Wanderung des Dimethoxybenzyl-Restes vom C-Atom 1 an das C-Atom 3 erforderlich ist und unter Beteiligung eines Essigsäurerestes dann ein Derivat eines Isoberbins entsteht, das mit den Abbauprodukten ebenfalls übereinstimmen würde, nämlich des Paraberins von R. Campbell, R. D. Haworth und W. R. Perkin jun.<sup>3)</sup> (III.) Da sich nach Versuchsergebnissen von Spaeth und Schöpf coralydinartige Stoffe verhältnismäßig leicht, auch unter den sogenannten physiologischen Bedingungen bilden, ist die Entstehung eines Paraberinderivates jedoch unwahrscheinlich. Auffällig ist die Ähnlichkeit der Spektren des Coralydins und des Chelidonins und der diesem analog gebauten Chelidonium-Alkaloide. Ein leicht zu vollziehender Übergang des Papaverin- bzw. Berberinringesystems in das Ringsystem der Chelidoniumalkaloide ist aber ebenfalls nicht ohne weiteres denkbar.

Prof. H. J. ANTWEILER, Bonn: Eine Mikroschnellbestimmung der Eiweißstoffe im Serum.

In einer Küvette mit U-förmiger Aussparung (Querschnitt 1 x 5 mm) werden 0,2 ccm der zu untersuchenden Proteinlösung mit einer Pufferlösung gleicher Leitfähigkeit überschichtet. Über unpolarisierende Elektroden wird einige Minuten eine Spannung von etwa 5 V/cm angelegt. Die auftretende Wärmemenge wird von dem Glaskörper der Küvette, der eine große Wärmekapazität gegenüber den Flüssigkeitsmengen der Lösung besitzt, aufgenommen, sodaß ohne besondere Hilfsmittel eine schädliche Erwärmung der Lösung verhindert wird.

Nach dem Stromdurchgang sind die Proteine entsprechend ihrer unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld verschieden weit in die Pufferlösung hineingewandert und haben dort entsprechend ihrer Konzentration schichtenweise die Brechungszahl geändert. Die Pufferlösung mit den Proteinen wird sodann mit einem Lichtstrahl von 0,1 mm Höhe abgetastet; dieser Lichtstrahl interferiert mit einem zweiten, der durch proteinfreie Pufferlösung gleicher Dicke und Temperatur hindurchgeht. Die durch die Proteinkonzentration in der einen Pufferlösung hervorgerufenen Unterschiede der Brechungszahl bedingen eine Verschiebung des durch beide Lichtstrahlen entstandenen Interferenzbildes. Durch eine Kompensationsvorrichtung wird die ursprüngliche Lage wieder hergestellt. Die meßbare Verstellung der Kompensation ist der Brechungszahl direkt proportional; die Brechungszahl steht in eindeutiger Beziehung zur Proteinkonzentration und gestattet eine quantitative Festlegung. Einen Anhalt für die Proteinart gibt die Auswertung der Kurve aus Proteinkonzentration und Wanderungstrecke. Die untere Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei etwa 0,005 Prozent Proteinlösung, entsprechend 10  $\gamma$ .

J. chem. Soc. 1926, 32; Chem. Ztrbl. 1926, I, 2797.

## Montag Vormittag:

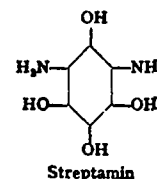
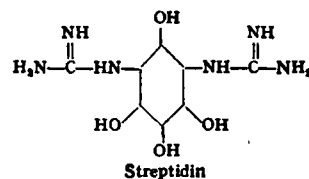
Vorsitzender: Prof. von Wartenberg

Prof. EMELEUS, Cambridge: Neue Elemente.

Vortr.: gab aus amerikanischen Veröffentlichungen eine kurze Übersicht über die Herstellung und die chem. Eigenschaften der Elemente 92 bis 96. Seaborg glaubt hier eine neue, den seltenen Erden analoge, Reihe gefunden zu haben.

Prof. Dr. TODD, Cambridge: Über das Streptomycin.

Streptomycin wurde aus dem Pilz *Streptomyces griseus* isoliert. Rein kristallin konnte es allerdings bisher noch nicht erhalten werden, sondern nur als Komplexsalz. Man hat dem Streptomycin zunächst eine bedeutende Wirkung auf den Tuberkelbazillus zugeschrieben. Heute glaubt man, daß die Wirkung nicht so groß ist, wie anfänglich angenommen wurde. Die vorläufige Formel ist:  $C_{21}H_{39}O_{12}N_7$ ; die genaue Struktur ist noch unbekannt. Säurehydrolyse ergab die Base, Streptidin ( $C_8H_{18}O_4N_6$ ) und den Rest  $C_{13}H_{25}O_8N$ , welcher Streptobiosamin genannt worden ist. Streptidin ist optisch aktiv und hat die Raumordnung des natürlichen Inosites.



Säurehydrolyse des Streptidins führt über Strepturea zum Streptamin.

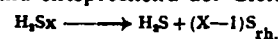
Methyl-streptobiosamid-dimethylacetal ( $C_{13}H_{21}O_7N(CH_3)_3$ ) ergibt mit Säuren n-Methyl-l-glucosamin. Läßt man auf Streptomycin Alkali einwirken, so erhält man den Zucker Miltol. Die Wirkung des Streptomycins beruht u. U. darauf, daß es eine unnatürliche Aminosäure darstellt. Seine Aktivität wird durch Hydrierung nicht gestört.

Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Sind Streptidin oder die anderen Abbauprodukte des Streptomycins noch physiologisch wirksam? Vortr.: So weit bekannt nicht. Tschesche, Hamburg: Wie verhält es sich mit der Giftigkeit? Vortr.: Es ist nicht so ungiftig wie das Penicillin, doch ist die Dosierungsbreite noch recht hoch. Es wirkt auch auf gram-negative Bakterien. Gegen Säuren ist es instabil.

Prof. Dr. F. FEHER, Göttingen: Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Polyschwefelwasserstoffe.\*)

Aus der Reihe der Polyschwefelwasserstoffe waren aus früheren Untersuchungen das  $H_2S_2$  und  $H_2S_3$  gut bekannt. Über die Existenz schwefelreicherer Glieder, wie  $H_2S_4$  und  $H_2S_6$ , wurden bereits Vermutungen angestellt. Es war aber noch nicht gelungen, derartige Verbindungen als Individuen einwandfrei zu identifizieren. Wir haben in den letzten Jahren dieses Arbeitsgebiet aufgegriffen und bisher folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die bereits bekannten  $H_2S_2$ - und  $H_2S_3$ -Präparate waren nicht rein. Es gelang uns, dieselben durch verschiedene Hochvakuumdestillationsmethoden zu reinigen und die Ramanspektren der 100%igen Produkte aufzunehmen.
2. Für die Darstellung von  $H_2S_4$  und  $H_2S_5$  wurde eine neue, kontinuierlich arbeitende Krackdestillationsmethode ausgearbeitet, welche diese Substanzen aus dem rohen Wasserstoffpersulfid in sehr guter Ausbeute und in wesentlich größeren Mengen als bisher zu gewinnen gestattet.
3. Es wurde eine neue Analysenmethode für Polyschwefelwasserstoffe gefunden. Dieselbe arbeitet nach dem Prinzip, daß eine Einwaage an Wasserstoffpolysulfid mit einer bekannten Menge Quarzsand entsprechend der Gleichung



zersetzt wird. Der gebildete Rückstandschwefel wird durch Wägung bestimmt. Die Genauigkeit der Methode beträgt je nach Substanz  $\pm 0.1-0.2\%$  S. Arbeitsdauer 1 Stunde.

\*) Anm. d. Red.: Nach Mitteilung der Tagleitung mußte dieser für das Programm vorgesehene Vortrag lediglich aus technischen Gründen ausfallen, weshalb hier das Referat gebracht wird.

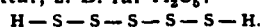


4. Durch Dünnschichtdestillation eines aus wäßriger  $\text{Na}_2\text{S}_2$ -Lösung und Salzsäure hergestellten Wasserstoffpolysulfid-Gemisches erhielten wir Kondensate der genauen analytischen Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{S}_4$  (73.82% S.). Daß diese tatsächlich reines Wasserstofftetrasulfid waren und keine Mischungen aus  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_6$  mit schwefelreicheren Homologen oder Lösungen von Schwefel in  $\text{H}_2\text{S}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}_6$  darstellten, wurde durch Aufnahme der Ramanspektren bewiesen. — Das Wasserstofftetrasulfid ist bei Zimmertemperatur kräftig hellgelb gefärbt, riecht stechend und ist weniger zersetzlich als  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_6$ . Es erstarrt glasig ohne definierten Schmelzpunkt und ist in Benzol unbeschränkt löslich. Die Dichte ist:  $D_{\text{H}_2\text{S}_4}^{15} = 1,588$ .
5. Die Isolierung von  $\text{H}_2\text{S}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}_6$  gelang in einer eigens hierzu entwickelten, unter noch milderen Bedingungen arbeitenden Kurzweg-Destillationsapparatur. Die Identifizierung beider Substanzen wurde auf die gleiche Weise wie beim  $\text{H}_2\text{S}_4$  durch chemische Analysen ( $\text{H}_2\text{S}_2$ : 79.04% S.;  $\text{H}_2\text{S}_6$ : 82.43% S.) und Aufnahme der Ramanspektren durchgeführt. — Beide Substanzen sind kräftig gelb gefärbt, viskos und riechen leicht stechend. Sie sind stabiler als  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_4$ . Die Löslichkeit in Benzol nimmt mit steigender Zahl der S-Atome ab. Beim Abkühlen ebenfalls kein bestimmter Schmelzpunkt, Entstehen einer glasigen Masse. Die Dichte des  $\text{H}_2\text{S}_6$  ist:  $D_{\text{H}_2\text{S}_6}^{15} = 1,699$ ; die des  $\text{H}_2\text{S}_4$  wurde noch nicht bestimmt.
6. Die Ramanspektren der bis jetzt bekannten Polyschwefelwasserstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$				
$\text{H}_2\text{S}_2$	$\text{H}_2\text{S}_3$	$\text{H}_2\text{S}_4$	$\text{H}_2\text{S}_5$	$\text{H}_2\text{S}_6$
	207(5)	183(4)	182(00)	148(1) 183(2) 215(1) 246(0) 467(6)
508(9) 882(3) 2513(5)	484(8) 882(2) 2513(4)	484(7) 882(1) 2513(2)	485(7) 882(0) 2513(2)	485(7) 882(0) 2513(2)

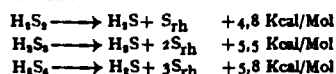
Tabelle 1

Die Diskussion der Spektren und der übrigen physikalisch-chemischen Konstanten ergibt für alle Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit eine hauptvalenzmäßige, kettenförmige Struktur, z. B. für  $\text{H}_2\text{S}_6$ :



Die Spektren von Schwefellösungen in reinen Polyschwefelwasserstoffen setzen sich additiv aus den Frequenzen der reinen Komponenten zusammen. Daraus folgt, daß der Schwefel physikalisch gelöst vorliegt und unter den einfachen Bedingungen nicht unter Bildung von höheren Polyschwefelwasserstoffen reagiert.

7. Für die Polyschwefelwasserstoffe  $\text{H}_2\text{S}_2$  bis  $\text{H}_2\text{S}_4$  wurden folgende Wärmetönungen direkt kalorimetrisch bei konstantem Volumen gemessen:



Der Zerfall ist also exotherm.

8. Bei der Elektrolyse von wäßrigen salzsauren  $\text{SO}_2$ -Lösungen werden an der Kathode Polyschwefelwasserstoffe gebildet. Beispielsweise entsteht bei 5 Volt Badspannung und 0,2-0,3 Amp/cm<sup>2</sup> an Platinelektroden 1 g eines hochgeschwefelten Produktes der ungefähren Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{S}_6$  (86,0% S). Die Stromausbeute beträgt 55%. Durch systematische Variation der Stromdichte, des Elektrodenmaterials usw. wurde versucht, die optimalen Bedingungen festzulegen. Die Versuche werden noch fortgesetzt.
9. Es wurde weiter versucht, Polyschwefelwasserstoffe durch chemische Reduktionsmittel aus  $\text{SO}_2$  bzw. durch Oxydationsmittel aus  $\text{H}_2\text{S}$  darzustellen. Die Reduktion mit  $\text{H}_2\text{PO}_3$  oder naszierendem Wasserstoff (Al-Blech in HCl) und die Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führten zu positiven Ergebnissen.
10. Zur Prüfung der technischen Anwendbarkeit der Polyschwefelwasserstoffe wurden Versuche zur Vulkanisation von Kautschuk und über die insektizide Wirkung dieser Verbindungen durchgeführt.

Die Durchführung der beschriebenen Versuche war nur möglich durch laufende ramanspektroskopische Untersuchung aller an-

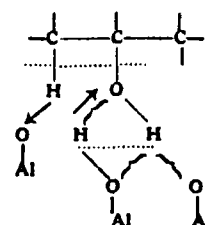
fallenden Produkte. Da die Polyschwefelwasserstoffe schnell zersetzliche und ineinander umwandelbare Verbindungen sind, wurde hierzu eine neue, sehr intensive Ramanapparatur entwickelt, mit welcher kräftig belichtete Spektren in Bruchteilen von Sekunden aufgenommen werden können. Die Apparatur ist so lichtstark, daß sie die visuelle Beobachtung der Ramanspektren nahezu aller Substanzen gestattet und damit eine dauernde Überwachung präparativer Untersuchungen ermöglicht.

Doz. Dr. K. Schäfer, Heidelberg: Über eine neue Theorie der Thermomodiffusion und die Trennung von Ortho- und Parawasserstoff\*).

Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen: Die chemische Adsorption des Wasserstoffs an Nickel.

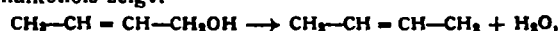
Doz. Dr. E. Wicke, Göttingen: Über Wasserstoffaustauschkatalyse an oxydischen Kontakten.

Es wurde die Vorstellung entwickelt, daß Spaltungsreaktionen wie der Zerfall von Isopropylalkohol in Propylen und Wasser an oxydischen Kontakten, z. B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durch oberflächliche Hydroxylgruppen der Kontaktsubstanz katalysiert werden. Diese Hydroxylgruppen ermöglichen durch Betätigung von Wasserstoff-Brückenbindungen (Zelchen  $\sim$ ) die Bildung von Adsorptionskomplexen mit den zu spaltenden Molekeln,



in denen die räumliche Anordnung der Reaktionsprodukte, insbesondere des  $\text{H}_2\text{O}$ , bereits weitgehend vorgebildet ist. Die eigentliche Spaltungsreaktion erfolgt dann durch Austausch von Wasserstoffatomen (bzw. Protonen) innerhalb des Adsorptionskomplexes in der durch Pfeile angedeuteten Weise (vgl. die Formelskizze) — ohne wesentliche Änderung der Atomschwerpunktslagen — und anschließenden Zerfall in eine Propylen- und eine (adsorbierte) Wassermolekel. Dieses in der organischen Chemie bereits seit langen bekannte „Prinzip der geringsten Konfigurationsänderung“ liefert in der hier durchgeführten Anwendung auf katalytische Prozesse eine bislang kaum gekannte Präzisierung des Begriffs „aktives Zentrum“ und eine ohne weiteres einleuchtende Ursache für die Herabsetzung der Aktivierungsenergie der homogenen Gasreaktion durch den Kontakt.

Ein ganz unmittelbarer experimenteller Beweis hat sich für diese Vorstellung bisher nicht erbringen lassen — das liegt in der Natur der Sache — doch führt dieses Bild zu einer Reihe von Folgerungen, die experimentell nachprüfbar sind. So sollte 1.) Beseitigung oberflächlicher OH-Gruppen des Kontaktes (durch Evakuieren bei hohen Temperaturen (bis 900° C) oder durch Behandlung mit atomarem Sauerstoff) die Zerfallsreaktion beeinträchtigen. Dieser Effekt läßt sich in Form von Induktionsperioden nachweisen, die nach Vorbehandlung des Kontaktes in der erwähnten Art auftreten und während der die Zerfallsreaktion selbst die Belegung der Kontaktfläche mit OH-Gruppen regeneriert. 2.) Sollte bei einer mittleren Belegungsichte der Kontaktfläche mit OH-Gruppen ein Maximum der katalytischen Aktivität auftreten, was ebenfalls experimentell sichergestellt werden konnte. 3.) Müßte die Fähigkeit des Kontaktes, Wasserstoff zu übertragen, auch über größere Entfernungen als im Isopropylalkohol wirksam sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Spaltung des (Trans-) Crotonalkohols zeigt:



bei dem zwischen dem abzuspaltenden H-Atom und der Hydroxylgruppe drei C-C-Bindungen liegen und der an Bauxit bei 120° C glatt in obiger Weise zerfällt. 4.) Schließlich sollte durch Arbeiten mit Deuterium festgestellt werden können, ob eines der beiden H-Atome des entstehenden Wassers tatsächlich von der Kontaktfläche herrührt. Die mit diesem Ziel an mit OD-Gruppen be-

\* Vgl. K. Schäfer und H. Corte Naturwiss. 33. 92 [1946].

legtem Kontakt (Bauxit) durchgeführten Zerfallsversuche von  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  lieferten das erwartete Ergebnis der rund 50%igen D-Anreicherung in dem als Spaltprodukt entstehenden Wasser (unter Berücksichtigung natürlich des von adsorbierten Wassermolekeln ohnehin getätigten H-D-Austausches).

Die Untersuchungen über diese und ähnliche grundsätzlich wichtige Mechanismen heterogener Katalyse werden fortgesetzt.

## Rundschau

Das Paraffine mit aliphatischen Halogen- und Nitroverbindungen als Katalysatoren alkyliert werden können, zeigten A. A. O'Kelly und A. N. Sachanen. Die Chemie der bisher üblichen Alkylierungsmethoden unter Benutzung von  $\text{AlCl}_3$  oder HF als Katalysatoren ist kompliziert und ergibt Produkte, deren Strukturen nicht mit den theoretisch erwarteten übereinstimmen, während die Alkylierung ohne Katalysator bei sehr hohen Drucken zwar zu den gewünschten Verbindungen führt, aber technisch schwierig durchzuführen ist. Die neue Synthese ist eine Verschmelzung dieser Verfahren, ein Prozeß bei Temperaturen von etwa  $400^\circ\text{C}$  und Drucken von ungefähr 200 Atm. Das Ergebnis der übersichtlichen Additionsreaktionen zwischen Olefinen und Paraffinen mit sekundärem oder tertiärem C-Atomen zeigt ein völliges Übereinstimmen der Endprodukte mit den theoretisch erwarteten. So gibt z. B. n-Butan mit Äthylen 3-Methylpentan; i-Butan mit Propylen 2,2-Dimethylpentan und 2,2,3-Trimethylbutan („Triptan“). Die wichtigste Anwendung der neuen Methode ist die Darstellung von Triptan und Neohexan (2,2-Dimethylbutan) aus i-Butan und Äthylen. — Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 462/467 [1946]. W. (45)

Den Vitamin C-Gehalt in Tomaten studierten E. G. Hallsworth u. V. M. Lewis und zeigten, daß der Gehalt mit dem Alter wächst, gleichgültig ob im Frühjahr oder im Sommer geerntet wird. Früchte verschiedener Pflanzen weisen im Mittelwert eine Differenz von 24–51 mg l-Ascorbinsäure pro 100 g auf. Da die Tomaten auch bei nachfolgenden Ernten diese Eigenschaft behalten, ergibt sich die Möglichkeit, durch geeignete Auswahl eine Art zu züchten, die bei gleichbleibender Qualität einen hohen Vitamin C-Gehalt besitzt. Der wichtigste Befund war, daß der Vitamin C-Gehalt von der Größe der Tomaten abhängig ist; er nimmt mit steigendem Gewicht nach den Gesetzen einer  $\epsilon$ -Funktion ab. Dies bedeutet eine umgekehrte Abhängigkeit von der relativen Oberfläche (Oberfläche pro Gew.-Einheit) und ist daher eine wesentliche Stütze für die Hypothese, daß l-Ascorbinsäure mit Hilfe des Sonnenlichtes in der Tomate synthetisiert wird. — Nat. L. 154, 431/432 [1944]. W. (47)

Zur Errechnung der Entropiewerte in homologen Reihen salzartiger fester Körper entwickelten W. D. Treadwell und B. Mauderli die Näherungsformel  $S_{298}^\circ\text{K} = a \cdot (\log K + \beta \cdot \log A) + b$ . Hierin bedeuten a und b charakteristische Konstanten der homologen Reihe, A und K sind die Molekulargewichte von Anion und Kation,  $\beta$  ist ein Wertigkeitsfaktor. Bei gleicher Wertigkeit von Anion und Kation wird  $\beta = 1$ ; bei einem 1,2-Salz wie  $\text{CaCl}_2$  ist  $\beta = 2$ . Die Abhängigkeit der Entropiewerte einfacher Salze von  $(\log A + \log K)$  wurde untersucht und gezeigt, daß die Entropien homologer Reihen gerade Linien bilden. Das Steigungsmaß der Entropiegeraden der Salzreihen kann aus der Entropiegleichung für ein 2-atomiges Gas in grober Näherung erhalten werden. Die Entropiegeraden der verschiedenen Salzreihen unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch kleine Unterschiede im Steigungsmaß. — Helv. chim. Acta 27, 567/571 [1944]. W. (48)

Die Vulkanisierung von Butyl-Gummi mit Chinondioxim und verwandten Verbindungen klärten J. Rehner und P. I. Flory auf. Sie benutzten Butyl-Gummi vom Molekulargewicht 450000, das aus langen Isobutylenketten besteht und einen Diolefin-Gehalt von 0,6 Mol-% aufweist. Es gelingt nicht diese Substanz mit Chinondioxim oder seinen Estern ohne Oxidationsmittel zu vulkanisieren. Bei Zugabe von Mangandioxyd oder Bleidioxyd werden die Oxim-Gruppen zu Nitrosogruppen oxydiert und das gebildete p-Dinitrosobenzol addiert sich mit den beiden Nitrosogruppen an die olefinischen Doppelbindungen<sup>1)</sup> zweier verschiedener Ketten, so daß Kreuzvernetzungen entstehen. Bei jeder Addition wird eine weitere Molekel p-Dinitrosobenzol in p-Nitroso-Phenylhydroxylamin umgewandelt, das aber durch Wanderung eines Wasserstoffatoms wieder Chinondioxim gibt und so erneut dem Prozeß zugeführt wird. Verschiedene Polynitroso-Verbindungen wurden auf ihre Vulkanisierungs-Aktivität untersucht. p- und m-Dinitrosobenzol und Dinitrosoacryl sind am geeignetsten und bedürfen nicht mehr der Zugabe eines Oxidationsmittels. Auch Naturgummi, Buna N, Buna S und Neopren GN kann man mit Polynitroso-Verbindungen vulkanisieren. Als Reaktionstemperatur wird  $125^\circ\text{--}140^\circ\text{C}$  angegeben. — Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 500/506 [1946]. (50)

Die Nitrierung von Paraffinen in der Dampfphase gelingt nach A. P. Howe u. H. B. Hass, indem man sie mit 68 gew.-%iger  $\text{HNO}_3$ -Nitriersäure behandelt und durch geschmolzenes  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NaNO}_3$  leitet. Das Verfahren führt zu allen Produkten, die sich von dem behandelten Kohlenwasserstoff durch Ersatz eines H-Atoms oder eines Alkyl-Restes durch die Nitrogruppe ableiten. So wird z. B. Neohexan (2,2'-Dimethylbutan) bei  $410^\circ\text{C}$  und 3 Stunden Re-

aktionsdauer zu über 50% nitriert und gibt folgende Produkte: Nitromethan, Nitroäthan, 2-Methyl-2-nitropropan, 2-Methyl-2-nitrobutan, 2,2'-Dimethyl-1-nitropropan, 2,2'-Dimethyl-1-nitrobutan, 2,2'-Dimethyl-3-nitrobutan und 2,2'-Dimethyl-4-nitrobutan. Alle diese Substanzen bekommen seit der kommerziellen Herstellung des Neohexans größere Bedeutung. Im Verhältnis zur Schwierigkeit der Reaktion ist die Ausbeute groß. 2,2'-Dimethyl-1-nitrobutan, 2,2'-Dimethyl-4-nitrobutan u. 2,2'-Dimethyl-1-nitropropan waren bisher unbekannt. — Ind. Engng. Chem. ind. Edit. 38, 251/253 [1946]. (W.) (51)

Die Herstellung von Benzoesäure aus Benzol, flüssigem Phosgen und  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator, die in den USA. vom Chemical Warfare Service ausgearbeitet wurde, ist der schon bekannten Reaktion dieser Substanzen unter Benutzung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel<sup>1)</sup> überlegen. Die Verwendung von  $\text{CS}_2$  war lästig und führte zu unreiner Benzoesäure von oft widerlichem Geruch. Die Ausbeute der neuen Methode ist von der Reaktionsdauer und dem Mol-Verhältnis von Phosgen : Benzol :  $\text{AlCl}_3$  abhängig. Bei einem Wert von 3 : 1 : 1 wurde bei  $3\text{--}8^\circ\text{C}$  in 16–18 Stunden eine Ausbeute von 55–58% erzielt. Nebenprodukt ist Benzophenon. Ein größerer Überschuß von  $\text{AlCl}_3$  beschleunigt die Reaktion ohne die Ausbeute zu steigern. Ein Absinken des Mol-Verhältnisses Phosgen : Benzol unter 3 : 1 senkt die Benzoesäure- und steigert die Benzophenon-Ausbeute. Die erzeugte Benzoesäure ist frei von aromatischen Chlorverbindungen. — Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 624/626 [1946].

W. (52)

## Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen e. V.

Am 22. Jan. 1947 fand in Frankfurt/Main unter großer Beteiligung die Gründungsversammlung einer „Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen e. V.“ statt. Die neue Gesellschaft will die guten Überlieferungen der alten Vereinigungen, insbesondere des „Vereins Deutscher Chemiker“ und der „Deutschen Chemischen Gesellschaft“, im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen, fortsetzen. Nach Genehmigung der Satzungen wurde der Vorstand gewählt: Dr. H. Popp (Vorsitzender); Prof. Dr. K. Felix (stellv. Vorsitzender); Prof. Dr. W. Hartner (Schriftführer); Dr. A. Sieglitz (Kassenwart) und Reg. Rat, Dr. Frowein, Dr. E. Möhn, Dr. J. Jaenicke als Beisitzer. Sitz der Gesellschaft ist Frankfurt a. M. Der Antrag auf Zulassung ist eingereicht. Über den Beitritt ergeht an die Kollegen s. Zt. entsprechende Mitteilung. Anfragen beantwortet die Geschäftsstelle in (16) Grünberg/Oberhessen, Marktplatz 5.

<sup>1)</sup> Wilson, R. E. und Fuller, E. W. Ind. Engng. Chem. 24, 406 [1922].

<sup>2)</sup> Compt. Rend. U.R.S.S. 33, 498 [1941].

## Personal- u. Hochschulsachrichten

Gefallen Prof. Dr. K. Maurer, o. Prof. f. org. Chemie u. Direktor d. chem. Instituts d. Univ. Rostock, am 9. 4. 1945 im Alter von 45 Jahren mit seiner ges. Familie in Jena infolge eines Luftangriffs. — Dipl.-Ing. W. Percy, Berlin, langjähriger Leiter der VDI-Ztschr., Mitherausgeber der Ztschr. „Kunststoffe“, Direktor des VDI-Verlags, im Frühjahr 1945 im 45. Lebensjahr infolge eines Luftangriffs. — Dr.-Ing. W. Röhrig, Hon.Prof., Direktor d. Instituts f. Kunststoffe u. Anstrichforschung der T.H. Berlin, Mitherausgeber d. „Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik der makromolekularen Stoffe“ u. d. Ztschr. „Kunststoffe“, am 26. 2. 1945 infolge eines Luftangriffs mit seiner gesamten Familie. — Dr. F. Süffert, apl. Prof. für Zoologie, Herausgeber d. Ztschr. „Naturwissenschaften“, Organ d. K.W.G., Mai 1945 in den letzten Kämpfen um Berlin, im Alter von 53 Jahren.

Gestorben Dr. phil. G. Bruns, selbständiger Handelschemiker in Berlin am 16. 2. 1945 im 81. Lebensjahr. — Dr. W. Esch, Berlin-Dahlem, Mitarbeiter des staatl. Materialprüfungsamtes (Kunststoffgebiet), im Alter von 40 Jahren. — Dr. phil. Dipl.-Ing. W. Funk, Betriebsdirektor i. R. der staatl. Porzellanmanufaktur Meissen, langjähriger Mitarbeiter dieser Ztschr., am 7. 5. 1945 im 66. Lebensjahr. — Prof. Dr. H. Geiger, Ordinarius f. Physik a. d. T.H. Berlin. Mitarb. von Lord Rutherford 1906–1912, weltbekannt durch seine Erfolge auf den Gebieten der Radiologie, Höhenstrahlung und Kernphysik, Erfinder des „Zählrohrs“, das erst die stürmische Entwicklung der vorgenannten Gebiete ermöglichte. Redakteur der „Ztschr. f. Physik“ seit 1937, am 24. 9. 1945 in Berlin im Alter von 62 Jahren<sup>1)</sup>. — Dr. rer. nat. F. Henrich, Erlangen, emer. o. ö. Prof. f. analytische Chemie an der Univ. Erlangen, bek. insbes. als Verfasser analytischer Tabellen, chemiegeschichtlicher Abhandlungen und des Werkes „Theorien der Chemie“, am 23. 2. 1945 im Alter von fast 74 Jahren. — Dr. phil. W. Höpfner, Laboratoriumsinhaber in Hamburg, am 23. 1. 1945 im 78. Lebensjahr. — Prof. Dr. F. Kuop, emer. Ordinarius für physiologische Chemie an der Univ. Tübingen, bes. bek. durch seine Forschungen über Reduktionen und Oxydationen im Tierkörper, langjähriger Herausgeber von Hoppe-Seylers „Ztschr. f. physiologische Chemie“, am 3. 8. 1946 im Alter von 70 Jahren. — Prof. Dr. R. Luther, emer. Ordin. für Photographie an der T.H. Dresden, Nestor der deutschen photographischen Forschung, Schöpfer des Din-Verfahrens z. Messung der Lichtempfindlichkeit

<sup>1)</sup> s. S. 35 Nachruf vgl. Ztschr. Naturforsch. 1, 50 [1946].

<sup>1)</sup> R. Pummerer und W. Gündel, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1591 [1928].