

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 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°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 ϵ -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, β ist ein Wertigkeitsfaktor. Bei gleicher Wertigkeit von Anion und Kation wird $\beta = 1$; bei einem 1,2-Salz wie 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 450 000, 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 oxidiert und das gebildete p-Dinitrosobenzol addiert sich mit den beiden Nitrosogruppen an die olefinischen Doppelbindungen¹⁾ 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 Dinitroso-cymol 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 HNO_3 -Nitriersäure behandelt und durch geschmolzenes NaNO_2 und 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°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 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 Lösungsmittel¹⁾ überlegen. Die Verwendung von 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 : 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 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.

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

²⁾ 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 Jahren¹⁾. — 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

¹⁾ s. S. 35 Nachruf vgl. Ztschr. Naturforsch. 1, 50 [1946].

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