

# Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 8. Mai 1947

Vorsitzender: Prof. A. Bertho

Zu Beginn der Gründungssitzung der wiedererstandenen Gesellschaft wies Geheimrat Prof. H. Wieland auf die hohe Tradition der Gesellschaft hin und gab die Satzungen bekannt.

## Vorträge

Prof. K. CLUSIUS, München: *Rationelles Verfahren zur Herstellung deuterierter organischer Verbindungen.* (Unter Mitarbeit von H. Knopf).

Zur Darstellung deuterierter Verbindungen bedient man sich mit Vorzug der vor allem durch G. N. Lewis und Bonhoeffer erschlossenen Austauschreaktionen: Austausch im System  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , im Malonester, bei Keto-Enol-Tautomeren, im System Nitromethan/ace-Nitromethan usf. Das Ausmaß der Deuterisierung hängt ab von der Größe des Austausch-Verhältnisses

$$K = \left( \frac{n_e H}{n_e D} \right) / \left( \frac{n_l H}{n_l D} \right) \quad n_l = \text{Molzahl des Lösungsmittels}$$

$$n_e = \text{Molzahl des gelösten Stoffes.}$$

zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Da gewöhnlich der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium von keiner oder nur sehr geringer Wärmetönung begleitet ist, ergibt sich als praktisch wichtigster Grenzfall:  $K = 1$ . Zweckmäßiger als durch Verwendung einer sehr großen Lösungsmittelmenge (Deuteriumoxyd) kann man eine recht vollständige Deuterisierung durch wiederholte Einstellung des Austauschgleichgewichts mit kleinen Lösungsmittelquantitäten erzielen.

Das Wirkungsoptimum erreicht man bei Kombination des Austauschs mit einem Destillationsverfahren. Die zu deuterisierende organische Verbindung, die schwerer flüchtig als Wasser sein muß, wird z. B. in Wasser von 50% Deuterium-Gehalt gelöst, in einer 3m-Kalonne mit regulierbarem Rückfluß gekocht. Der Dampfdruckunterschied zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  gestattet in niedrigen Druckbereichen ein bevorzugtes Abdestillieren des leichten Wassers, mithin eine Anreicherung des Deuteriums im Reaktionskolben. Infolge der schnellen Einstellung des Austauschgleichgewichts in der Lösung ist die Herstellung organischer Verbindungen mit hohem Deuterium-Gehalt möglich. In der beschriebenen Versuchsanordnung wird ausgehend von 50%igem schweren Wasser nach einer Destillationsdauer von 80 Stunden ein totaler Trennfaktor von etwa 90 erreicht. Als Versuchsobjekt diente Äthylmalonsäure.

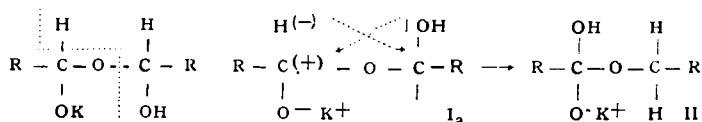
Aussprache: A. Treibs: schlägt Verwendung azeotroper Gemische vor.

W. Pranl stellt die besonderen Vorteile irreversibler Deuterisierungs-Reaktionen heraus

Dr. R. HÜTTEL, Gersthofen b. Augsburg: *Der Mechanismus der Cannizzaroischen Reaktion.*

Als Zwischenprodukt bei der Dismutation der Aldehyde vermutete Meerwein 1925 eine Verbindung aus 2 Mol Aldehyd und 1 Mol Kaliumhydroxyd; Halbacetalartig zu formulieren gemäß I.

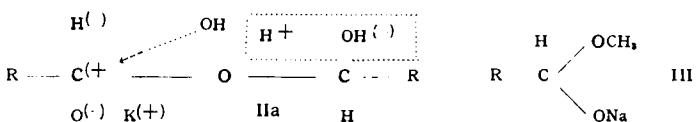
Am 1-Phenyl-1, 2, 3-triazo-aldehyd-(4) als Studienobjekt gelang es dem Vortr., beim Umsatz mit KOH in abs. ätherischer Lösung, ein Zwischenprodukt entsprechender Zusammensetzung in amorphem Zustand zu isolieren, dass spontan in das Kaliumsalz der Carbonsäure übergeht. Eine Dismutationsrate von 32% in 3 Stunden, 85% in 192 Stunden wird gemessen. Schon Spuren von Wasser katalysieren die Umwandlung stark. Der von Meerwein angenommene einfache Zerfall in Kaliumsalz der Säure und Alkohol erscheint unwahrscheinlich angesichts der Fähigkeit von Alkoholaten Aldehyde zu Estern zu isomeren. Vortr. vermutet einen anionischen Austausch von Wasserstoff und Hydroxyl:



Der durch die Salzbildung positiv polarisierte Aldehydkohlenstoff in Formel Ia sucht sein Elektronenoktett durch Heranziehen des einsamen Elektronenpaares vom Hydroxyl-Sauerstoff zu ergänzen. Der bei der Bildung der Stufe des carbonsauren Salzes entstehende Energiegewinn lässt die Umlagerung langsam im Sinne I  $\rightarrow$  II verlaufen. II ist das Additionsprodukt von Kaliumhydroxyd an den Ester, das nach Hinshelwood, Ingold und Mumford als normales Zwischenprodukt der alkalischen Esterverseifung aufzufassen ist und das unter Beteiligung von Wasser über ein Oxoniumsalz in carbonsaures Salz und Alkohol zerfällt.

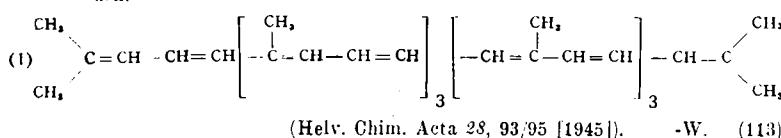
Die katalytische Wirkung des Wassers tritt in der Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion I  $\rightarrow$  II in Erscheinung und besteht vielleicht in der Erleichterung des Austausches von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  durch die dazwischen geschalteten Jonen des Wassers (IIa).

Natriummethylat vereinigt sich mit 1-Phenyl-triazol-aldehyd zu einem Addukt I : 1, das sich nicht weiter verändert (III).



## Rundschau

Einen Carotinoidfarbstoff mit 15 konjugierten Doppelbindungen, das Dehydro-lycopin (1), erhielten P. Karrer und J. Rutschmann durch Reaktion des Tomatenfarbstoffs Lycopin mit Bromsuccinimid. Die Substanz weist die höchste Zahl von Doppelbindungen aller bekannten Polyene und somit auch das langwelligste Absorptionsspektrum auf, sie ist dunkelviolettt bis schwarz und zerstetzt sich oberhalb 200°C unter Entfärbung ohne exakten Schmelzpunkt. An der Luft wird sie in wenigen Tagen gebleicht, da sie leicht oxydabel ist. Als einziges Carotinoid löst sich Dehydrolycopin in einem Lösungsmittel, nämlich  $\text{CS}_2$ , mit rein violetter Farbe auf und zeigt in dieser Lösung Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet bei 520, 557 und 601  $\mu\text{m}$ . In den meisten Lösungsmitteln ist es merkwürdigerweise nur spurenweise löslich, in Alkohol gar nicht. Zum Umkristallisieren kann Pyridin benutzt werden.



Eine kolorimetrische Mikrobestimmung der Ameisensäure beschreibt W. M. Grant. Für das aus der Reaktion der Ameisensäure mit Quecksilber-2-chlorid entstehende Quecksilber-1-chlorid sowie die Kohlensäure gibt es verschiedene Bestimmungsverfahren, von denen das  $\text{CO}_2$ -Verfahren mit einer Erfassungsgrenze von 0,1 bis 1 mg Ameisensäure das empfindlichste ist. Der Verf. benutzt dagegen das entstehende  $\text{HgCl}$ , um ein Gemisch von Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure unter Bildung einer blauen Farbe zu reduzieren. Die auftretende Färbung gehorcht zwar nur in bestimmten Grenzen dem Beerschen Gesetz, erlaubt aber die Erfassung von 5 bis 30 Mikrogramm ( $\pm 1$ ) in 1  $\text{cm}^3$ , wenn mit guten Vergleichslösungen gearbeitet wird. Die Methode wird bei Blutanalysen angewendet; reduzierende Substanzen wie Formaldehyd und Ascorbinsäure, müssen ausgeschaltet werden. — (Ind. Engng. Chem., Anal. Chem. 19, 206/07 [1947]). -W. (115)

Die Herstellung von Monoalkylbenzolen aus Benzol und Alkylenen ist während des Krieges in den USA in großem Maße begonnen worden. Die Reaktion wird in der Dampfphase durchgeführt, als bester Katalysator hat sich bisher ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator vom selben Typ bewährt, wie er auch bei katalytischen Crackprozessen üblich ist. A. A. O'Kelly, J. Kelleett u. J. Plucker veröffentlichten Einzelheiten zu zwei „Alkylierungsprozessen“, der Darstellung von Monoäthylbenzol aus Benzol und Äthylen und von Monopropylbenzol aus Benzol und Propylen. Der erste Prozeß ist sehr genau untersucht worden; die beste Ausbeute von 98% — bezogen auf Äthylen — wird erhalten, wenn man mit einem 10fachen Benzol-Überschuß arbeitet. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 468 und 496°C, der angewendete Druck beträgt  $\sim 5,5$  at. Zur Herstellung von Propylbenzol benutzt man Drücke von  $\sim 37$  at, um bei 380 bis 460°C zu Ausbeuten von 68% zu kommen. Statt Propylen wird auch Propan benutzt; der Benzol-Überschuß soll 6fach sein. Der Katalysator hat eine lange Lebensdauer und kann öfters bei den Reaktionstemperaturen durch Luft regeneriert werden. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 154/58 [1947]). -W. (114)

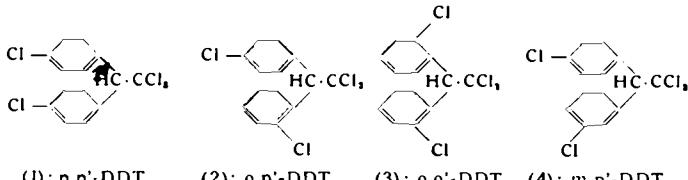
Zur Halogenbestimmung organischer Verbindungen mit hohem Halogengehalt empfehlen J. F. Miller, H. Herschel u. E. T. McBee folgende Methode. Die Probe wird in geschlossenem Glasgefäß mit Natrium in flüssigem Ammoniak 5 Stunden unter dauerndem Schütteln zersetzt. Außer Fluor können alle Halogene nach diesem Aufschluß mit dem üblichen Verfahren bestimmt werden. Zur Fluor-Analyse wird nach Zusatz von wenig HCl mit Salpetersäure gegen Methylrot neutralisiert und Fluor mit Pb-Aacetat als Bleichlorfluorid gefällt; Genauigkeit:  $\pm 0,3$  bis  $0,6$ . R. H. Kimball und L. E. Tufts zerstören die Analysenprobe, indem sie sie 2 Stunden lang bei 500 bis 550°C in Bombenrohr erhitzen. In einem Teil der aufgeschlossenen Probe wird Chlor nach Volhard bestimmt; aus einem zweiten Teil wird Fluor durch Destillation abgetrennt und im Destillat mit Thoriumnitrat titriert. Die Genauigkeit wird für Fluor mit  $\pm 0,2$ , für Chlor mit  $\pm 0,6$  bis 1,0% angegeben. — (Ind. Engng. Chem., Anal. Chem. 19, 149/53 [1947]). -W. (116)

**$\epsilon$ -Hexachlorcyclohexan** haben K. C. Kauer, R. B. Duvall und F. W. Alquist von der Dow Chemical Comp. Midland, Mich. hergestellt. Bei der Isolierung der bekannten Isomeren<sup>1)</sup> wurde eine „Verunreinigung A“ festgestellt und durch Ultrarot-Messungen als 3-4% der  $\epsilon$ -Form erkannt. Die Anreicherung gelang durch Extraktion des Rohproduktes mit Propylenchlorid und Abdunsten der Lösung im Vakuum bis 14%. Nach Reinigung mit Kohlenstofftrichlorid wurde fast reines  $\epsilon$ -Isomeres erhalten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Verbindung ist 218,5-219,3°. Bisher konnte keinerlei insektizide Wirkung festgestellt werden. L. W. Daasch hat die Ultrarot-Spektren der fünf reinen Isomeren und einer Mischung von Heptachlorcyclohexan-Verunreinigungen in  $CS_2$ , die  $\beta$ -Form in Aceton, zwischen 2 bis 20  $\mu$  gemessen. Die verhältnismäßig einfachen Ultrarot-Messungen gestatten jedes der Isomeren, sofern es einigermaßen rein vorliegt, qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die Struktur der verschiedenen Isomeren wird von ihm unter Berücksichtigung der Wannen- und Sesselform diskutiert. Baut man entsprechende Fischer-Modelle so ergeben sich bei Annahme einer Sessel-Form 16 Konfigurationen, von denen 5 verhältnismäßig spannungsfrei sind (darunter ein Spiegelbild-Isomeres). Acht Konfigurationen gibt es wenn man voraussetzt, daß die Sessel-Formen sich umwandeln können und gespannte Bindungen (11) stabil sind. Die Wannen-Form ermöglicht acht Isomere bei denen die Chloratome an den oberen Ringenden nach auswärts zeigen (andernfalls ist die Spannung zu groß). Davon sind zwei relativ spannungsfreie Spiegelbilder. So mit sind sieben Isomere bevorzugt, von denen zwei Paare spiegelbildisomere sind, woraus sich 5 Ultrarot-verschiedene Formen ergeben. Es wird versucht die bekannten Isomere diesen Formen zuzuordnen. — Die  $\gamma$ -Form ist, als „Gammexane“, als insectizides Handelspräparat bekannt. Der Name ist der ICI Ltd. geschützt.

(Ind. Engng Chem. 39, 1353 [1947]. Analyt. Chemistry 19, 779 [1947].) -Bo.

—168—

**Isomere des DDT (Gesarol).** — Bei der technischen Herstellung des DDT fällt ein Nebenprodukt an, das sog. „Öl C“, das mehrere Isomere des DDT enthält. Bereits 1945 fanden H. L. Haller u. Mitarb. darin neben dem normalen DDT (p, p'-DDT, Formel 1) bis zu 70% o, p'-DDT<sup>2)</sup> (Formel 2). Nunmehr gelang es den Verf. durch wiederholtes Umkristallisieren und in chromatographischer Analyse die Isolierung von o, o'-DDT (Formel 3), das, wie die o, p'-Konfiguration auch im DDT selber nachgewiesen wurde, und zwar zu 0,1%. Bei den Untersuchungen wurde m, p'-Dichlorbenzophenon als Oxydationsprodukt des im technischen DDT ebenfalls vermuteten m, p'-DDT gefunden. Die Konfiguration der Isomeren wurde durch verschiedene Reaktionen gesichert; über eine verschiedene Aktivität ist noch nichts bekanntgeworden.



(J. Amer. Chem. Soc. 69, 510/15 [1947].) -W. (145)

**Ein Verfahren zur Herstellung von DDT in den Vereinigten Staaten** beruht, wie H. C. Rueggeberg und D. J. Torkans ausführen, auf der Veröffentlichung von O. Zeidler<sup>3)</sup>, der als Erster Dichlor-diphenyl-trichloräthan synthetisierte. Man benötigt jedoch nicht mehr die lästigen und großen Mengen konzentrierter Schwefelsäure zur Kondensation von Chlorbenzol mit Chloralhydrat, sondern verestert Chloralhydrat mit Chlorsulfinsäure und setzt mit Chlorbenzol um. Dieser Prozeß wird für jede Oxy-Gruppe einzeln durchgeführt. Die Zwischenprodukte werden nicht isoliert, sind jedoch alle nachgewiesen. Der Einfluß von Temperatur und Reaktionsdauer wurde untersucht. Bei 20° wird in 14 Stunden eine Ausbeute von 77% erhalten. Die Kosten betragen 0,97 Dollar pro kg. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 211, 214 [1946].) -W. (112)

**Eine neue N-Verbindung aus kalifornischem Petroleum** wurde von H. L. Lochte u. Mitarb. isoliert. Die Base  $C_{11}H_{11}N$  erwies sich als d,1-2-s-Butyl-4,5-dimethyl-pyridin. Außerdem konnten noch 2 weitere Basen, wahrscheinlich ebenfalls Alkylpyridine, aufgefunden werden. — (J. Amer. Chem. Soc. 64, 2 [1942].) -R. (106)

**Neue Einzelheiten über die Transurane** teilte G. T. Seaborg auf einer Tagung der American Chemical Society mit. Danach gelang die Isolierung des Elementes Nr. 95, Americium, in sehr kleinen Mengen. Es zeigt eine bedeutende stärkere Radioaktivität als Plutonium, es ist ein  $\alpha$ -Strahler, dessen Halbwertszeit noch nicht genau bekannt ist. Der Umgang mit Am ist äußerst gefährlich, die Chemie des Elementes wird daher nur mit besonderen Schutzmaß-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 63 [1947].

<sup>2)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 67, 1591 [1945].

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch.-chem. Ges. 7, 1181 [1874].

nahmen gegen hohe  $\alpha$ -Aktivität erforscht werden können. Das Neptunium-isotop 237 ist dagegen nur sehr wenig radioaktiv; da es einfach herzustellen ist, kann es leicht größere Verwendung finden. Von Element Nr. 96, Curium, konnte das bisher schwerste Isotop aller Elemente mit dem Atomgewicht 242 durch Neutronenbeschluß von Americium erhalten werden; es wurde jedoch noch nicht in wägbaren Mengen isoliert. Von diesem Element hofft man ein Isotop vom Atomgewicht 246 herstellen zu können. Die Forschung nach Transuranen in der Natur hat bisher nur einen einzigen Anhaltspunkt für das Vorhandensein sehr kleiner Mengen Plutonium ergeben. Wahrscheinlich sind die übrigen nicht in der Oberfläche der Erde vorhanden. — (Chem. Engng. 54, 3; 254/55 [1947]). -W. (126)

**Eine neue Masseneinheit der Radioaktivität** schlägt K.-E-Ziemens vor. Bisher benutzt man die Curie-Einheit. (C). Ein Präparat einer beliebigen radioaktiven Substanz besitzt 1 C, wenn von ihm in 1 sec, so viele Atome zerfallen wie von 1 g Radium. Das sind  $3,68 \cdot 10^{10}$  Atome sec. oder  $2,21 \cdot 10^{12}$  Atome min. Da dies bei Messungen erst eine Umrechnung erfordert, wird vorgeschlagen,  $10^6$  Umwandlungen/min. als Einheit zu wählen und diese Größe mit  $t = \text{„trans“}$  (Transmutationen) zu bezeichnen, wozu die üblichen Dimensionsbezeichnungen gesetzt werden können (Mt, kt, mt,  $\mu$ t). 1  $\mu$ C entspricht dann 2,2 t. Das Bureau of Standards hat zur gleichen Zeit die Einheit rd = „rutherford“ für  $10^6$  Umwandlungen/sec. empfohlen. Ziemens hält diese Einheit bei starken Präparaten für geeignet, weist aber darauf hin, daß man zu meist mit dem Zählrohr über Minuten und nicht Sekunden mißt. Außerdem ergibt sich bei letzterem Vorschlag bei schwachen Präparaten eine schwerfällige Bezeichnungsweise, (etwa: murd. —). (Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg 54, 49 [1946].) -Bo. (143)

**Indikator-Untersuchungen mit Radio-Kupfer beim Menschen** führen G. Schubert u. W. Rießler mit radioaktivem Cu der Halbwertszeit 12,8 Stunden durch. Das Isotop war durch Bestrahlung von metallischem Cu mit Deuteronen im Zyklotron in Paris (Institut Joliot) hergestellt worden und auf  $CuSO_4$  verarbeitet worden. Injiziert man Mengen von 225 Microcurie auf 0,71 mg Cu in 1,0 cm<sup>3</sup> physiologischer Kochsalz-Lösung in die Arme, so tritt bereits nach 5 sec. die erste Aktivität am anderen Arme auf; dieser Wert liegt weit unter den sonst gemessenen Kreislaufzeiten. Nach 50 bis 75 sec. hat die Blutaktivität ihr Maximum erreicht, das aber nur 60% der injizierten Aktivität aufweist. Der Rest wird offenbar in Retikuloendothelial-Geweben abgefangen. Noch nach 5 Tagen sind Spuren im Blut nachweisbar. Bei subcutaner Verabreichung tritt eine erhebliche Verzögerung ein; die ersten Spuren einer Aktivität sind erst nach 25 sec. feststellbar, das Maximum mit nur knapp 2% der ursprünglichen Aktivität liegt bei 10 bis 15 Min. Bei oralen Gaben zeigt das Maximum ähnliche qualitative Eigenschaften, es wird jedoch erst nach 12 Stunden erreicht. Die Untersuchungen zeigten auch Verteilungsverhältnisse des Kupfers auf Blutkörperchen und Plasma auf. — (Klin. Wschr. 24/25, 304/06 [1947]). -W. (144)

**Zur Ausbildung von Atomenergie-Ingenieuren und -Chemikern** wird die Universität in Los Angeles besondere Kurse unter L. H. Ohlinger abhalten. Die theoretische Ausbildung erfolgt in der Universität, während die praktische Ausbildung zur Herstellung und Ausnutzung der sog. Uran- und Plutonium-„Piles“ auf einem Versuchsfeld stattfindet. — (Chem. Engng. 54, 2; 177/78 [1947]). -W. (165)

**Über Harnstoff und Sulfamid als Ausgangsmaterialien für neuartige Kunststoffe** berichtet A. M. Paquin. Harnstoff wird mit Ligninsulfosäuren zu Harzen umgesetzt, die als Textil- und Färbereihilfsmittel, sowie als Klebstoff und für die Herstellung von Luftsechaufzehröschenextrakten brauchbar sind. Durch Umsetzung von Harnstoff mit Ketonen werden Harze hergestellt, die als Lackharze, Weichmacher, als Grundlagen für Kunststoffe und als Schellackersatz brauchbar sind<sup>1)</sup>. Abwandlungen in den Eigenschaften der Harnstoff-Alkohol- oder -Ketonharze werden durch nachträgliche Umsetzung mit Aminbasen oder Säureamiden sowie mit bestimmten Metallen erzielt. Mit Formaldehyd ergeben sich hochwertige Kunststoffe, Weichmacher, sowie Textil- und Färbereihilfsmittel. Es werden weiterhin neuartige Komplexverbindungen von Harnstoff oder Sulfamid mit Kupfer oder Zink in Verbindung mit Ammoniak oder Aminbasen beschrieben. Im Gegensatz zu den bekannten Metallammoniak-Kompl.-x-Verbindungen, zeigen die neuen Substanzen ein ausgezeichnetes Krystallisierungsvermögen, lassen sich unzersetzt umkristallisieren und analysenrein gewinnen. Formaldehyd zu Lösungen dieser Verbindungen zugefügt, ergibt unlösliche Fällungen. Es sind eine ganze Reihe von Harnstoff oder Sulfamid-Kompl.-x-Verbindungen mit Ammoniak oder Aminbasen in reinem Zustande hergestellt worden, die bei langerem Erhitzen bei 100° in amorphe Weichharze überführt werden. Bei 0° haltbare 60-90%ige Lösungen sind leicht herzustellen. Dieselben sind als wirksame Feuerschutz-, Fäulnisschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel brauchbar. Durch Formaldehyd-Nachbehandlung werden sie unlöslich. — P. (Kunststoffe, 37, 25, [1947].) (166)

<sup>1)</sup> Vgl. A. M. Paquin, Z. Naturforsch. 1, 518 [1946].

**Das Molekulargewicht des sauerstoffübertragenden Ferments** berechnete O. Warburg aus dem Wirkungsspektrum seiner Kohlenoxydverbindung<sup>1)</sup> über die Absorptionskoeffizienten für 280 m $\mu$  und fand den Wert 75 000. — (Naturwiss. 33, 94 [1947]).

-W. (89)

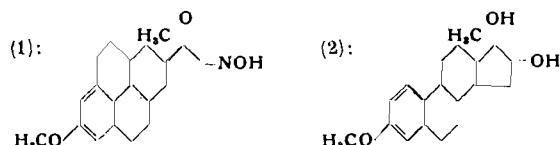
**Zur Darstellung und Polymerisation von n-Butyl-vinyl-äther** haben Favorsky u. Shostakovskiy<sup>2)</sup> einfache Methoden angegeben. Der Äther entsteht, wenn man Acetyl in Gegenwart von Alkali auf n-Butylalkohol einwirken läßt und ist sehr leicht polymerisierbar. J<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub> sind gute Katalysatoren bei Polymerisationstemperaturen von 55 bis 60° C und bleiben auch bei Anwesenheit von SO<sub>2</sub> wirksam. Polymerisate von n-Butyl-vinyl-äther sind sehr viskos und klebrig, sie sind in Äther und Benzol löslich, dagegen in Wasser und Alkohol unlöslich. Es werden verhältnismäßig niedrige Molekulargewichte von ~ 5000 angegeben. Oxydation ergibt Butter- und Oxalsäure, so daß man annehmen kann, daß es sich um Polymerisations-Derivate von 1,3-Glykol handelt. Die Butyl-Gruppen sind hydrolyzierbar und teilweise durch Acetyl-Reste unter Bildung gemischter Äther-Ester zu ersetzen. — (Chem. Engng., 54, 2, 276 [1947]).

-W. (91)

**Kohlenwasserstoff-Peroxyde** werden in den USA aus Petroleum-Faktionen hergestellt und als „Uniperox“ mit 60 bis 65% Peroxyd-Gehalt in den Handel gebracht. Das Präparat besteht vor allem aus cyclischen Kohlenwasserstoffen mit 7 und 8 C-Atomen, sein Molekulargewicht wird mit 130 und seine Formel mit C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>H angegeben. Es ist bis 90° C stabil, bei 100° C tritt Zersetzung von ~ 1% pro Stunde ein, während bei 110° C diese Reaktion exotherm wird und dann schnell verläuft. Der Grad der Zersetzung ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Lösungsmittel abhängig, er ist am geringsten in Benzol und am stärksten in Cyclohexan. Mit FeSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub> tritt Reduktion zu einem Gemisch mehrerer Alkohole ein. In der Industrie wird Uniperox als Polymerisationskatalysator für Kunstarze und zur Verbesserung der Isooctan- und Decan-Zahl von Dieselenen verwendet. — (Chem. Engng., 54, 2; 269/70 [1947]).

-W. (92)

**Die Synthese des weiblichen Hormons Oestriol** gelang A. Butenandt u. E. L. Schäfer, indem sie das bereits synthetisch zugängliche Oestron in 5 Stufen bei einer Ausbeute von 15% in Oestriol überführten. Aus Oestronmethyläther erhält man mit Isoamylnitrit in tertiärem Butylalkohol leicht 16-Isonitroso-oestronmethyläther (1), in dem die Isonitroso-Gruppe durch Kochen mit Zinkstaub in Essigsäure durch die Oxy-Gruppe ersetzt werden kann. Reduktion mit Natrium in Isopropanol wandelt die Carbonyl-Gruppe in 17-Stellung in eine sek. Alkoholgruppe um und ergibt so Oestriolmethyläther (2). Aus ihm bekommt man nach einstündigem Erhitzen in einem Gemisch von Eisessig und Bromwasserstoff (2:1; Dichte HBr 1,48) freies Oestriol.



(Z. Naturforsch. 1, 82/87 [1946]).

-W. (93)

**Eine neue alkalische Kupfer-Lösung zur quantitativen Harnzuckerbestimmung** schlägt E. Tschirch vor. Eine tiefdunkelblaue Lösung aus Kupfersulfat, Triäthanolamin und KOH bzw. NaOH soll besser und haltbarer als Fehling 1 und 2 sowie Hainessche Lösung sein. Sie zeigte nach 30 Monaten bei Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Titration einen Titerabfall von 5,1%, die Lichtempfindlichkeit ist äußerst gering. Nach Entfernung des Eiweiß liegen die Harnzuckertitrationen etwa 0,05% über den wahren Werten. — (Pharmazie. 1, 203 [1946]). -W. (94)

**Acrylnitril hindert den normalen Alterungsprozeß der Viskose** beträchtlich. Während frische Viskose eine Salz-Zahl (Hottenroth-Zahl) von ~ 5 aufweist, die nach 42 Stunden auf 1,4 abgesunken ist, erhöht ein 2%iger Zusatz von Acrylnitril die Salz-Zahl auf über 12; nach 42 Stunden beträgt sie immer noch beinahe 6 und liegt damit noch weit über dem kritischen Wert 2, bei dem die Fällung der Viskose leicht möglich ist. J. P. Hollihan und S. A. Moss nehmen an, daß Acrylnitril mit schwefelhaltigen Biprodukten der Viskose reagiert und daß dabei gemäß der Gleichung: 2 CH<sub>2</sub>=CHCN + Na<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 NaOH + (CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S + CS<sub>2</sub>, Schwefelkohlenstoff frei wird, der durch Xanthogenat-Bildung mit Viskose die Salz-Zahl vergrößert. Ähnliche Effekte geben Derivate des Acrylnitril. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 222/24 [1947]).

-W. (97)

**Die kolorimetrische Titan-Bestimmung mit Dinatrium-1,2-dihydroxybenzol-3,5-disulfonat** wurde von J. H. Yoe u. A. R. Armstrong als äußerst empfindliche Reaktion gefunden: 1 Teil Ti läßt sich noch auf 10<sup>9</sup> Teile Lösungsmittel nachweisen. Es bildet sich ein gelber Komplex, der über alle gebräuchlichen Konzentrationsbereiche dem Beerschen Gesetz entspricht. Die Messungen müssen zwischen pH 4,3 und 9,6 ausgeführt werden. Bei Anwesenheit von Ferri-Jonen muß bei pH 4,7 mit Na-dithionit reduziert werden; Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup> und Th<sup>4+</sup> verbrauchen Reagens und verfälschen

<sup>1)</sup> vgl. diese Zeitschr. 45, 1 [1932].

<sup>2)</sup> Zhurnal Obshchei Khimii 15, 10/12; 947/51 [1945].

das Ergebnis. Der günstigste Meßbereich liegt bei 410 m $\mu$ , während der blaue Fe<sup>3+</sup>-Komplex ein Maximum bei 560 m $\mu$  aufweist; unter geeigneten Bedingungen ist es daher manchmal möglich, zunächst Fe<sup>3+</sup> zu bestimmen und dann nach Zusatz von Na-dithionat Ti auszumessen. Genauigkeit ± 4%. — (Ind. Engng. Chem., Anal. Chem. 19, 100/02 [1947]).

-W. (98)

**Die Polymerisation von Butadien und anderen Dienen** führt zu Produkten, die Misch-Polymerisate aus Butadien und Styrol in manchen Punkten (z. B. Elastizität) übertreffen. Die Polymerisation reiner Diene ist jedoch, wie H. W. Starkweather und Mitarb. zeigten, sehr empfindlich und stark von Emulgierungsmittel, Alkalikonzentration, Struktur und Konzentration der Monomeren, Katalysator und seinem Aktivierungszustand, Temperatur und einigen Chemikalien abhängig. 214 Untersuchungen zeigten eine weite Differenz im Polymerisationsgrad und ergaben die verschiedensten Produkte. Da Butadien in den USA nicht in ausreichender Menge zur Verfügung steht und die Polymerisationskosten reiner Diene noch hoch liegen, werden Dien-Polymerisate vorerst nicht mit solchen aus Styrol und Butadien bzw. Acrylnitril konkurrieren können. Polymerisation von Dienen mit Vinyl-Derivaten ergab neue Kunststoffe mit guten elastischen Eigenschaften und es ist zu erwarten, daß solche Produkte bald in größerem Maße hergestellt werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 210/21 [1947]).

-W. (99)

**Zusatz von Tocopherol zu Fischleber-Ölen** schützt nach L. O. Buxton Vitamin A vor oxydative Zersetzung. Am wirksamsten verhindert die Autoxydation die  $\gamma$ -Form, wobei kein Unterschied zwischen natürlichem und synthetischem Präparat festgestellt wurde.  $\beta$ -Tocopherol ist, besonders in den letzten Phasen des Vit. A-Abbaus, etwas weniger wirksam, während die  $\alpha$ -Form kein Schutzmittel ist. 0,1% Tocopherol-Zusatz zu Fischleber-Präparaten sind ein ausreichender Stabilisator, dessen Aktivität durch Lecithin-Beigaben (1%) noch gesteigert werden; Lecithin ist allein jedoch kein Stabilisator. Die 1946 zum ersten Mal rein dargestellte  $\delta$ -Form des Tocopherols ist nicht untersucht worden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 225/321 [1947]).

-W. (100)

**pH-Messung und Indikatoren.** — Bereits 1940 wurde Kalium-phthalat vom National-Büro für Standard-Acidimetrie für pH-Messungen anerkannt, eine 0,05 molare Lösung hat bei 25° C einen pH-Wert von 4,008. — Die Industrial Chemical Corp. haben pH-Papier angekündigt, das von pH 1,0 bis 14,0 in Abständen von 0,25 Indikator-Eigenschaften hat. — Unter dem Namen „Trutest M-E-P“ hat die Trutest Labor. Inc. einen Titrationsindikator herausgebracht, der besonders scharfe und zuverlässige Endpunkteigenschaften haben und daher für Reihenuntersuchungen durch ungeschulte Hilfskräfte geeignet sein soll. Er wechselt von einem alkalischen Grün über ein neutrales Grau zu einem sauren Purpur. Je ein Tropfen einer n/10-Lösung soll den Umschlag exakt bringen. — Von der Klasse der 2-(4-Nitrophenylazo)-1-Naphthole berichtet K. H. Ferber<sup>1)</sup>, daß drei Abkömmlinge als Indikatoren in der Farbstoffindustrie Bedeutung bekommen und teilweise Kongorot verdrängt haben. Es handelt sich um „Alpha-Blau“ (2-(4-Nitrophenylazo)-1-naphthol-4,8-disulfonsäure), „Nitroanisol-Blau“ (2-(2-Methoxy-4-nitrophenylazo)-naphthol-4,8-disulfonsäure) und „Epsilon-Blau“ (2-(4-Nitrophenylazo)-1-naphthol-3,8-disulfonsäure), die in der obigen Reihenfolge bei pH 9, 10, 12 von einem sauren Blaßrosa über ein blasses Violett in alkalisches Dunkelviolett umschlagen. — Als Oxydation-Reduktion-Indikatoren in alkalischer Lösung sind Derivate des Diphenylamins entwickelt worden, die bereits vielfache Anwendung bei Titrationen finden. Nach H. H. Willard u. G. D. Manalo<sup>2)</sup> sind es vor allem 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure(-4) und 2-Carboxy-diphenylamin-Derivate. — (Text. World 96, 10; 148 [1946]). Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 1; 22 [1946]).

-W. (101)

**Der Mangan-Gehalt von Zellstoff und dessen Einfluß auf die Vorreife** bei der Viscoseherstellung untersucht F. Wultsch. Das im Zellstoff enthaltene Mn stammt aus dem Holz, und zwar aus den Markstrahlzellen („Mehlstoff“). Der Mehilstoff des ungebleichten Zellstoffs besteht hauptsächlich aus Markstrahlzellen, der des gebleichten hauptsächlich aus Fasertrümmern (Träschieden), die nur Spuren Mn enthalten. Der Mn-Gehalt kann durch Auswaschen des Mehilstoffs (am wirtschaftlichsten aus dem ungebleichten Zellstoff) beträchtlich reduziert werden. Mn wirkt bei der Vorreife als Katalysator. Bei einem Zellstoff mit einem Polymerisationsgrad von 970 waren bei einer Vorreifetemperatur von 25° C Mengen bis zu 0,1 mg Mn/100 g Zellstoff praktisch ohne Einfluß auf den Abbau der Cellulose-Moleküle; erst 0,28 mg Mn/100 g Zellstoff sind vom meßbaren und die Produktion störenden Einfluß. — (Papierfabrikant 10, 354 [1944]). — R. (6)

**Eine Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen mit Hilfe magnetischer Messungen** patentierte L. Pauling. Das Verfahren beruht auf dem Verhalten von Sauerstoff, im Gegensatz zu den meisten gewöhnlichen Gasen, im magnetischen Feld paramagnetisch zu sein. In der praktischen Ausführung wird zwischen zwei Metallkugeln, die durch ein dünnes Rohr verbunden und frei beweglich sind, ein starkes magnetisches Feld gelegt. Die Kugeln sprechen auf die Feldstärke in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration an. Durch automatische Registrierung der Kugelschwingungen läßt sich ein „O<sub>2</sub>-Schreiber“ für die Industrie entwickeln. — (US-Patent 2416344 [1947], Science News Letter 51, 152 [1947]).

-W. (123)

<sup>1)</sup> Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 631/32 [1946].

<sup>2)</sup> Ind. Engng. Chem., Anal. Chem. 19, 167/70 [1947].