

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 H_2O und D_2O 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.

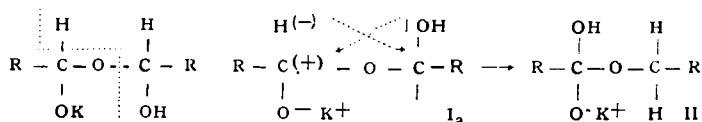
Aussprache: A. Treibs: schlägt Verwendung azeotroper Gemische vor.

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.

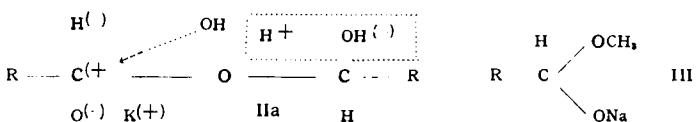
Am 1-Phenyl-1, 2, 3-triazo-aldehyd-(4) als Studienobjekt gelang es dem Vortr., beim Umsatz mit KOH in abs. ätherischer Lösung, ein Zwischenprodukt entsprechender Zusammensetzung in amorphem Zustand zu isolieren, dass spontan in das Kaliumsalz der Carbonsäure übergeht. Eine Dismutationsrate von 32% in 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 isomerisieren. 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.

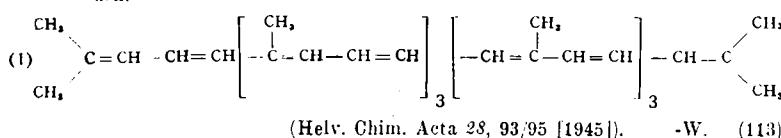
Die katalytische Wirkung des Wassers tritt in der Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion I \rightarrow II in Erscheinung und besteht vielleicht in der Erleichterung des Austausches von H^+ und OH^- durch die dazwischen geschalteten Jonen des Wassers (IIa).

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 CS_2 , mit rein violetter Farbe auf und zeigt in dieser Lösung Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet bei 520, 557 und 601 μm . In den meisten Lösungsmitteln ist es merkwürdigerweise nur spurenweise löslich, in Alkohol garnicht. 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 CO_2 -Verfahren mit einer Erfassungsgrenze von 0,1 bis 1 mg Ameisensäure das empfindlichste ist. Der Verf. benutzt dagegen das entstehende 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 (± 1) in 1 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 ~ 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)