

ferner daß dann φ proportional dem Molekulargewicht ist, so daß in verdünnten Lösungen seine Formel in die von mir aufgestellte Viscositäts-Formel übergeht. Da Sakurada seine Formel für ein konzentrierteres Gebiet anwendet, so ist der a -Wert für eine polymer-homologe Reihe bei ihm nicht mehr konstant zum Unterschied vom K_m -Wert, sondern nimmt beim Polystyrol mit wachsendem Molekulargewicht zu, ebenso wie die φ -Werte. Es gestalten sich also die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht komplizierter als nach der einfachen Formel für verdünnte Lösungen. Die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht in einem größeren Konzentrationsbereich wurden am Beispiel der Poly-styrole von mir gemeinsam mit W. Heuer²⁸⁾ diskutiert. Auf die Bemerkungen Sakuradas zu dieser kürzlich erschienenen Arbeit soll in einer besonderen Veröffentlichung eingegangen werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß für höherkonzentrierte Lösungen die von Sakurada vorgenommene Umformung der Gleichung nicht zulässig ist. Den obigen Ausführungen gegenüber vergleiche man folgenden Satz Sakuradas²⁹⁾:

„Danach hat Staudinger fast nichts anderes als wir seit 2 Jahren zur Deutung der Viscositäts-Daten getan. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß er bald auch in diesem Sinne zu ähnlichen Folgerungen kommen wird.“

Auf die weiteren Einzelheiten in der Sakuradaschen Arbeit einzugehen, ist unnötig; dagegen schien es mir notwendig, die Diskussionsweise Sakuradas in Bezug auf die früheren grundlegenden Ergebnisse auf dem Gebiet der Cellulose-Chemie zu charakterisieren.

246. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Sättigungsdrucke einiger Senföle und Sulfide.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

Der Einfluß von chemischen, insbesondere pharmakologisch und chemotherapeutisch wirksamen Substanzen auf Gewebe- und Bakterien-Kulturen ist von W. Kolle, K. Laubenheimer und H. Vollmar¹⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Als ein überraschendes Ergebnis dieser Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß gewisse flüchtige Substanzen, in Gasform zur Einwirkung gebracht, noch in äußerster Verdünnung eine energische biologische Wirkung ausüben. Dieser Einfluß äußert sich in der Abtötung oder Wachstums-Hemmung von Zell- und Bakterien-Kulturen. Besonders auffallend ist der Befund, daß zur Auslösung der biologischen Wirkung eine um ein vielfaches geringere Substanzmenge benötigt wird, wenn das Reagens in Gasform zur Einwirkung gelangt, als wenn es direkt den Kulturen zugesetzt wird. Unter anderen Fragen war auch die zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen biologischer Wirkung und dem Sättigungsdruck der in Gasform angewendeten Substanzen besteht.

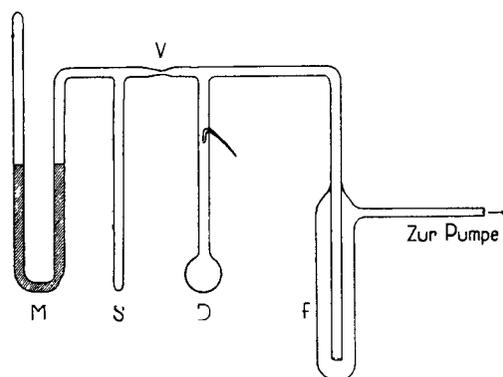
²⁸⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 129 [1934].

²⁹⁾ I. Sakurada, B. **68**, 1000 [1935].

¹⁾ Wissenschaftl. Woche zu Frankfurt a. M. **3**, 1, [1935] (Leipzig, Georg Thieme).

Die Sättigungsdrucke der in Betracht kommenden Verbindungen, insbesondere einiger Senföle und Sulfide, sind unbekannt und wurden von uns bestimmt. Für die angewandte Methodik sowie für wertvolle Ratschläge sind wir Hrn. Prof. Dr. Magnus vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. zu Dank verpflichtet.

Wir bedienen uns einer einfachen Apparatur, die aus einem abgeätzten Quecksilber-Manometer M mit angeschmolzenem röhrenförmigen Substanz-Behälter S und Destillierkölbchen D bestand. Zur Füllung der Apparatur mit den flüssigen Substanzen war eine schräg abwärts gerichtete Capillare in den Hals des Destillierkölbchens eingeschmolzen. Die Apparatur war unter Zwischenschaltung einer angeschmolzenen Falle mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe verbunden (s. Abbildung 1).



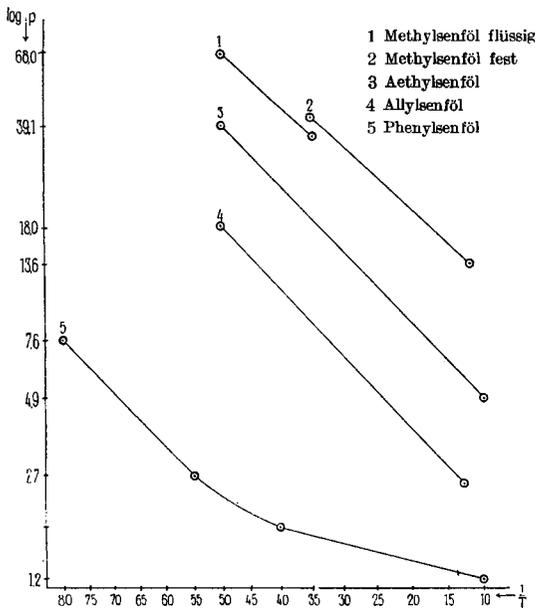
Abbild. 1.

Die Apparatur wurde auf Hochvakuum gebracht, das Manometer ausgekocht und Feuchtigkeit durch Erwärmen vertrieben. Dann wurde die Falle mit flüssiger Luft gekühlt und durch die Capillare, nach Abbrechen der Spitze, die flüssige Substanz eingesaugt und die Capillare sofort zugeschmolzen. Die Substanzen waren vorher im Vakuum rektifiziert. Nachdem wieder Hochvakuum hergestellt war, wurde der Destillierkolben erwärmt, bis die Destillation begann. Die Substanz wurde hierbei nochmals fraktioniert, um Feuchtigkeit und leichter flüchtige Verunreinigungen zu entfernen, indem der Vorlauf unter gelindem Erwärmen des Substanz-Behälters S in der Falle F kondensiert wurde. Dann wurde der Substanz-Behälter mit flüssiger Luft gekühlt und die mittlere Fraktion in ihm aufgefangen. Nunmehr wurde an der bei V vorgesehenen Verengung abgeschmolzen. Am Manometer wurde eine Millimeter-Skala mit Spiegel-Belag befestigt und die Apparatur in ein mit Rührer versehenes Becherglas vollständig eingetaucht. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Thermometer, das in $\frac{1}{5}$ Grade eingeteilt war, bestimmt und bei jeder Ablesung längere Zeit konstant gehalten. Der Sättigungsdruck wurde im allgemeinen in einem Temperatur-Bereich von $+10^{\circ}$ bis 50° mit einem Intervall von 2° , bei Substanzen mit geringem Druck in einem Bereich von $+10^{\circ}$ bis 80° mit einem Intervall von 5° abgelesen, wobei $\frac{1}{10}$ mm geschätzt wurden.

Trägt man die erhaltenen Werte derart graphisch auf, daß auf der Ordinate die Logarithmen der Drucke, auf der Abzisse die zugehörigen reziproken Werte der absoluten Temperatur abgetragen werden, so sollen alle Punkte auf einer Geraden liegen, da innerhalb des von uns untersuchten Temperatur-Bereichs die (unter Vernachlässigung des Temperatur-Koeffizienten der Verdampfungswärme λ integrierte) Formel von Clausius-Clapeyron Gültigkeit hat. Diese Formel drückt den Zusammenhang von Druck p , absoluter Temperatur T und molekularer Verdampfungswärme folgendermaßen aus:

$$\log p = k - \frac{\lambda}{4.573} \cdot \frac{1}{T}$$

Von den untersuchten Substanzen gehorchten zwei dieser Formel nicht, nämlich Phenylsenföl und Methylsenföl (s. Abbild. 2, Kurve 1 und 5). Die Dampfdruck-Kurve des Phenylsenföls verläuft zwischen 10° und 40° , sowie zwischen 55° und 80° gradlinig, jedoch mit verschiedener Steilheit. Es ist möglich, daß zwischen 40° und 55° eine Depolymerisation erfolgt.



Abbild. 2.

Beim Methylsenföl fällt der Schmelzpunkt 35° in dem untersuchten Temperatur-Bereich. An diesem Punkt sollte eine Richtungs-Änderung der Geraden eintreten. Wir haben einen Sprung beobachtet, indem beim Schmelzpunkt des Methylsenföls der Dampfdruck sich erniedrigt hat, eine Erscheinung, für die man das Vorhandensein einer Verunreinigung verantwortlich machen muß. Dieselbe Erscheinung trat auf, wenn wir die Substanz während des Abkühlens beobachteten. Vielleicht haben Spuren von Feuchtigkeit auf die feste Substanz keinen Einfluß, während sie den Sättigungsdruck der geschmolzenen erniedrigen.

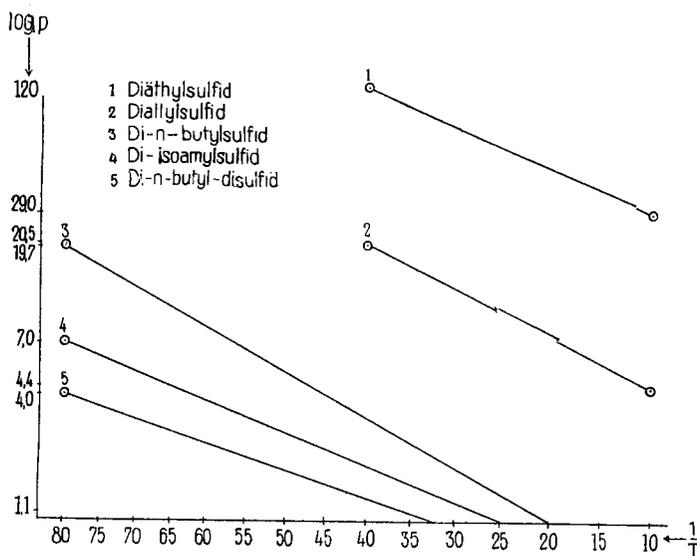
Bei Allylsenföl (s. Abbild. 2, Kurve 4) haben wir synthetisches und natürliches Produkt untersucht. Beide zeigen nach der Rektifikation im Vakuum dieselben Werte. Bekanntlich erleidet Allylsenföl bei längerem Aufbewahren eine Zersetzung unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Man findet infolgedessen bei Verwendung nicht frisch destillierter Präparate zu hohe Werte.

Die Dampfdruck-Kurven von Methylsenföl, Äthylsenföl und Allylsenföl laufen annähernd parallel, die drei Senföle haben also annähernd dieselbe

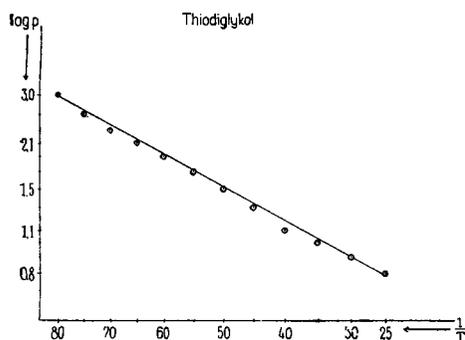
molekulare Verdampfungswärme. Bei Phenylsenföl verläuft der bei 55° beginnende steilere Ast in derselben Richtung (s. Abbild. 2).

Diäthylsulfid, Diallylsulfid und Di-*n*-butylsulfid zeigen ebenfalls annähernd parallele Kurven, während Di-isoamylsulfid abweicht (s. Abbild. 3).

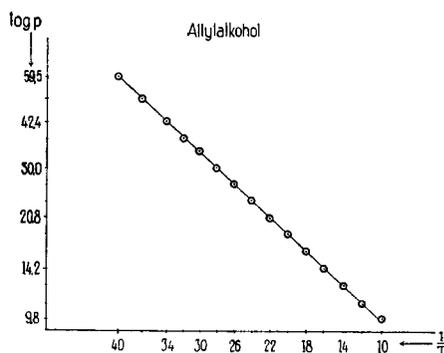
Außer den genannten Substanzen wurden noch Di-*n*-butyldisulfid (s. Abbild. 3), Thiodiglykol (s. Abbild. 4) und zum Vergleich Allylalkohol (s. Abbild. 5) untersucht.



Abbild. 3.



Abbild. 4.



Abbild. 5.

Beobachtete Sättigungsdruckwerte.

Methylsenföl		beim Abkühlen beobachtet		Äthylsenföl		Allylsenföl synthetisch	
t	p	t	p	t	p	t	p
10	12.5	10	12.5	10	4.9	10	2.4
12	13.6	12	13.8	12	5.4	14	2.7
14	14.2	14	15.4	14	6.2	18	3.4
16	16.8	16	17.0	16	7.0	20	3.7
18	18.7	18	18.6	18	7.8	24	4.8
20	20.7	20	20.4	20	8.7	28	6.0
22	22.8	22	22.4	22	9.6	30	6.6
24	25.0	24	24.3	24	10.8	34	8.3
26	27.5	26	26.5	26	12.0	37	9.6
28	30.1	28	29.8	28	13.4	40	10.9
30	33.1	30	31.6	30	15.0	44	13.3
32	36.2	32	29.6, 34.5	32	16.5	48	16.1
34	39.2	34	32.3	34	18.4	50	18.0
35	41.4	35	34.0	37	21.0		
37	42.0	37	37.5	40	24.4		
40	45.0	40	43.5	42	26.8		
42	48.6	42	48.0	46	32.3		
44	52.8	44	52.0	48	35.5		
46	57.5	46	57.6	50	39.1		
48	62.8	48	62.5				
50	68.5	50	68.7				

Allylsenföl aus Samen		Phenylsenföl		Di-äthylsulfid		Di-n-butyl- sulfid	
t	p	t	p	t	p	t	p
10	2.2	10	1.2	10	29.0	10	0.7
14	2.7	15	1.3	12	32.0	15	0.8
18	3.4	20	1.4	14	35.0	20	1.0
20	3.7	25	1.5	16	39.1	25	1.3
24	4.9	30	1.6	20	48.0	30	1.6
28	6.0	35	1.7	22	52.6	35	2.1
30	6.7	40	1.8	24	58.0	40	2.8
34	8.3	50	2.3	26	63.6	45	3.7
37	9.6	55	2.7	28	70.0	50	4.7
40	11.0	60	3.3	30	77.0	55	6.0
44	13.3	65	4.1	32	84.5	60	7.4
48	16.2	70	5.0	34	91.0	65	9.3
50	18.2	75	6.1	37	104.6	70	12.0
		80	7.6	38	109.0	75	15.5
				40	119.5	80	19.7

Di-isoamylsulfid		Di-allylsulfid		Di- <i>n</i> -butyldisulfid	
t	p	t	p	t	p
10	0.7	10	4.4	10	0.4
15	0.8	12	4.8	15	0.5
20	0.9	14	5.4	20	0.6
25	1.0	16	6.0	25	0.7
30	1.2	18	6.6	30	0.9
35	1.4	20	7.3	35	1.1
40	1.7	22	8.1	40	1.3
45	2.0	24	9.1	45	1.5
50	2.3	26	10.1	50	1.7
55	2.7	28	11.2	55	1.9
60	3.2	30	12.3	60	2.2
65	3.8	32	13.5	65	2.5
70	4.4	34	15.0	70	2.9
75	5.5	37	17.5	75	3.4
80	7.0	40	20.5	80	4.0

Thio-diglykol		Allylalkohol	
t	p	t	p
10	0.7	10	9.8
15	0.7	12	11.0
20	0.8	14	12.5
25	0.8	16	14.2
30	0.9	18	16.1
35	1.0	20	18.4
40	1.1	22	20.8
45	1.3	24	23.5
50	1.5	26	26.5
55	1.7	28	30.0
60	1.9	30	33.8
65	2.1	32	37.4
70	2.3	34	42.4
75	2.6	37	50.5
80	3.0	40	59.5

247. F. Reindel und K. Niederländer: Über die β -3-Oxy-cholansäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut Weihenstephan d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

Während in der *allo*-Cholansäure-Reihe das 3-Oxy-Derivat in beiden, hinsichtlich der Raum-Anordnung der OH-Gruppe epimeren Verbindungen bekannt ist, nämlich die: α -3-Oxy-*allo*-cholansäure^{1a)} (Schmp. 208—210°) und

¹⁾ Wir hatten die Absicht, diese Säure im Rahmen einer größeren Arbeit zu veröffentlichen. Eine kurze Bemerkung, die E. Fernholz in seiner letzten Arbeit (Ztschr. physiol. Chem. **232**, 97 [1935]), über die Darstellung dieser Säure aus Koprosterin macht, veranlaßt uns, unsere Ergebnisse schon jetzt zu veröffentlichen.

^{1a)} A. Windaus u. R. Hossfeld, Ztschr. physiol. Chem. **145**, 177 [1925]; H. Wieland u. E. Dane, Ztschr. physiol. Chem. **212**, 41 [1932]; H. Wieland, E. Dane u. C. Martius, Ztschr. physiol. Chem. **215**, 15 [1933].