

herab, das heißt neben der Polymerisationsanregung verursacht es eine Abbruchsreaktion, deren Geschwindigkeit größer ist als die der Übertragungsreaktion mit dem Monomerem.

7. *Sauerstoff* verzögert die peroxydangeregte Polymerisation. *Chloranil* ist ein stark wirksamer Verzögerer. Bei der Polymerisationsanregung mit  $1 \cdot 10^{-3}$  Molen Benzoylperoxyd bei  $50^\circ \text{C}$  setzen  $5,5 \cdot 10^{-5}$  Mole Chloranil pro Mol Vinylchlorid die Polymerisationsgeschwindigkeit auf etwa ein Hundertstel des unverzögerten Wertes herab. Das Chloranil ist unter diesen Bedingungen nach etwa 17 Stunden praktisch völlig verbraucht. Aus dem Vergleich mit der unverzögerten Polymerisation ergibt sich, daß bei dieser die kinetische Kettenlänge mindestens zehnmal so groß ist als die mittlere Kettenlänge der Polymerisate, ein weiterer Beweis für das Stattfinden einer Kettenübertragung.

8. Von schwächer wirksamen Verzögerern wurden *1,4-Naphthochinon* und *2-Methyl-1,4-naphthochinon* untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Befunden an Styrol besteht auch hier ein Zusammenhang zwischen verzögernder Wirkung und Normalpotential des Chinons. Das Naphthochinon mit dem höheren Normalpotential setzt Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge der Polymerisate stärker herab als Methylnaphthochinon.

## Über die Chlorexpunkte von Alkoholen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 26. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Im Laufe von systematischen Untersuchungen über die Mischbarkeit von *Chlorex* mit primären aliphatischen Alkoholen, gesättigten verzweigten aliphatischen Alkoholen, einem ungesättigten aliphatischen Alkohol, fettaromatischen Alkoholen, sowie verschiedenen Diolen und Glycerin fanden wir bemerkenswert charakteristische Verhältnisse.

Die reinsten uns zugänglichen Alkoholpräparate wurden über gebranntem Kalk und geglühtem  $\text{CuSO}_4$  getrocknet, über gebranntem Kalk fraktioniert destilliert und sofort zur Bestimmung der „Chlorexpunkte“ (50 : 50 Vol.-%) verwendet.

Tabelle I. „Chlorexpunkte“ der verschiedenen Alkohole.

Nr.	Alkohol	Chlorexpunkt (°C)
1	Methylalkohol . . . . .	keine Entmischung
2	Äthylalkohol . . . . .	— 33,9
3	n-Propylalkohol . . . . .	— 33,2
4	n-Butylalkohol . . . . .	— 24,9
5	n-Amylalkohol . . . . .	— 14,6
6	n-Hexylalkohol . . . . .	— 11,8
7	n-Heptylalkohol . . . . .	— 3,1
8	n-Octylalkohol . . . . .	— 1,0
9	i-Propylalkohol . . . . .	— 17,0
10	2-Methylpropanol-(1) . . . . .	— 12,5
11	2-Methylbutanol-(4) . . . . .	— 12,9
12	d-2-Methylbutanol-(1) . . . . .	— 9,4
13	2-Methylpentanol-(1) . . . . .	— 6,7
14	Methyldiäthylcarbinol . . . . .	— 16,9
15	2-Methyl-5-oxyhexan . . . . .	— 4,0
16	Allylalkohol . . . . .	keine Entmischung
17	Benzylalkohol . . . . .	keine Entmischung
18	$\beta$ -Phenyläthylalkohol . . . . .	keine Entmischung
19	Glykol . . . . .	+ 113,8
20	2,4-Butandiol . . . . .	+ 53,8
21	1,7-Heptandiol . . . . .	+ 60,5
22	Glycerin . . . . .	keine merkliche Mischbarkeit bis zum Sdp. von Chlorex

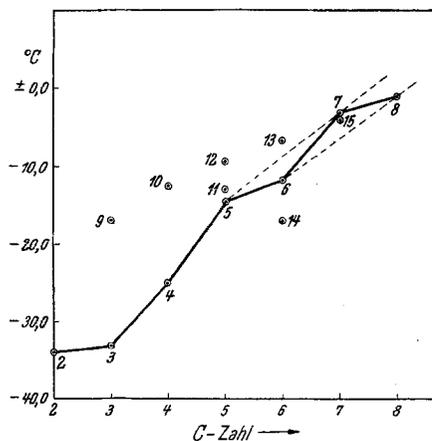


Abb. 1. Die „Chlorexpunkte“ der geradkettigen und verzweigten gesättigten aliphatischen Alkohole.

Wir stellen demnach fest:

1. Da die „Chlorexpunkte“ der homologen Reihe der primären aliphatischen Alkohole in beträchtlichen Temperaturintervallen zwischen denen der n-Paraffine<sup>1</sup> (zirka 18 bis 20° höher) und der  $\alpha$ -Olefine<sup>2</sup> (zirka 22 bis 25° tiefer) liegen, können die „Chlorexpunkte“ ohne Bedenken als *Reinheitskriterien* verwendet werden. Dies ist um so mehr von Bedeutung, da die sonst als charakte-

<sup>1</sup> W. Trautvetter, Dissertation Wien (1941).

<sup>2</sup> H. Seifert, Dissertation Wien (1946).

ristisches Reinheitskriterium verwendeten Erstarrungspunkte bei den ersten Gliedern dieser homologen Reihe bei sehr tiefen Temperaturen liegen und nur schwer genau bestimmbar sind (glasige Erstarrung, große Unterkühlung), während die „Chlorexpunkte“ durch Abkühlung mit festem CO<sub>2</sub>, größtenteils aber schon mit Eis-Kochsalz-Lösung erreicht werden können und die Entmischungspunkte sehr präzise innerhalb 0,1° feststellbar sind. Vom n-Amylalkohol an zeigen die „Chlorexpunkte“ deutlich eine Oszillation.

2. Die Unterschiede in den „Chlorexpunkten“ zwischen normaler und verzweigter Kette im Alkoholmolekül bis zur C-Zahl 6 (siehe Abb. 1) sind so groß, daß aus der Lage der „Chlorexpunkte“ auf eine mögliche Art von Isomerenbeimengung geschlossen werden kann.

3. Auf Grund des wesentlich verschiedenen Mischungsverhaltens ist mit Hilfe von *Chlorex* eine Trennung zwischen

a) gesättigten und ungesättigten aliphatischen Alkoholen, bzw.

b) gesättigten aliphatischen und fettaromatischen Alkoholen möglich.

4. Die „Chlorexpunkte“ der höheren Diole liegen offenbar um zirka 60 bis 65° über denen der entsprechenden Mono-Alkohole.

## Konzentrierung der im sauren Bereich optimal wirksamen Phosphomonoesterase aus Oberhefe.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**O. Hoffmann-Ostenhof und Elisabeth Putz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Die im sauren Bereich (p<sub>H</sub> 3,8 bis 4,2) optimal wirksame Phosphomonoesterase der Oberhefe wurde zuerst von *H. Albers* und *E. Albers*<sup>1</sup> nachgewiesen. Weitere Untersuchungen über dieses Enzym stammen von *Schäffner* und *Krumey*<sup>2</sup> sowie von *Kobayashi*.<sup>3</sup> Über eine weitergehende Reinigung und Konzentrierung dieses typischen Desmoferments scheint bisher noch nichts gearbeitet worden zu sein; das aktivste in der Literatur verzeichnete Präparat<sup>1</sup> zeigt eine Aktivität von 0,75 Phosphataseeinheiten PE nach *Albers* pro mg, wohingegen andere Phosphomonoesterasepräparate oft mehr als 100 PE/mg aufweisen.

<sup>1</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 47 (1935).

<sup>2</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 145 (1938).

<sup>3</sup> J. Biochem. **24**, 369 (1936).