Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 113 (1932)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Sonntag, 7. August 1932

Präsident: Prof. Dr. H. v. DIESBACH (Fribourg)
Aktuar: Dr. L. CHARDONNENS (Fribourg)

1. FR. FICHTER (Basel). — *Jodessigsäure und Persulfat* (nach Versuchen von L. Panizzon).

Jodessigsäure gibt nach Kaufler und Herzog (1909) bei der Elektrolyse unter anderem Methylenjodid, was die Autoren als eine Addition von Jod an frei werdende Radikale CH_2J- auffassen. Panopoulos und Petzetakis (1930) zeigten, dass die Bildung von Methylenjodid aus Jodessigsäure fast quantitativ gelingt durch Oxydation mit Kaliumpersulfat. Damit ist die Reaktion als Oxydation charakterisiert; eine Theorie haben die letztgenannten Autoren nicht aufgestellt.

Oxydationsversuche mit wechselnden Mengen Persulfat ergaben uns, dass 1 Sauerstoffatom auf 2 Molekül Jodessigsäure nötig ist; das führt zur Vermutung, dass auch in diesem Fall, wie bei der Kolbe'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese, ein Peroxyd, nämlich das Peroxyd der Jodessigsäure das Zwischenprodukt vorstellt. In der Tat liefert das aus Jodacetylchlorid und Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Pyridin zu gewinnende Di-jodacetyl-peroxyd beim Erwärmen mit Wasser Methylenjodid neben Methylalkohol und Kohlendioxyd, nach

$$\begin{matrix} CH_2J\text{-}COO \\ | \\ CH_2J\text{-}COO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2J_2 \\ \\ CH_3OH \end{matrix} + 2\ CO_2$$

Wendet man anstatt Wasser zu dieser Zersetzung titriertes Jodwasser an, so wird genau gleich viel Methylenjodid gebildet wie mit reinem Wasser und nicht eine Spur des freien Jods verbraucht. Damit ist die Auffassung von Kaufler und Herzog widerlegt.

Die geschilderten Reaktionen verlaufen auch mit Chloressigsäure bezw. Di-chloracetyl-peroxyd, aber bedeutend weniger glatt.

2. H. EMDE (Königsberg). — *Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung.*

Der Vortrag wird in den „Helvetica Chimica Acta" veröffentlicht werden.

3. H. Biedermann und E. Briner. — *Besonderheiten der Reaktivität des Ozons in Abwesenheit von Sauerstoff.*

Die Rolle des Ozons als Oxydationskatalysator wurde schon in früheren Publikationen angegeben.[1]

Die eigentliche chemische Reaktivität des Ozons wurde noch nicht untersucht, da dasselbe nach Art seiner Darstellung durch stille elektrische Entladungen von Sauerstoff oder Luft immer von einem grossen Überschuss von Sauerstoff begleitet ist. Es wurde daher in den nachfolgenden Arbeiten Ozon durch Verflüssigung und darauffolgende Destillation bei Unterdruck in einem Stickstoffstrom rein von Sauerstoff dargestellt. Dieses wurde dann verdünnt durch Stickstoff mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht. Die Einwirkung von Ozon verdünnt durch Sauerstoff wurde in vorhergehenden Arbeiten untersucht.[2]

Nachfolgend sind einige Resultate angegeben, um den besonderen Einfluss der Oxydation des Benzaldehyds durch das Ozon zu zeigen.

% O_3	% O_2	N_2	Zusätzliche Ausbeuten an		Oxydationsausbeute bezogen auf Ozon
			Benzoësäure	Perbenzoësäure	
0,9	99	0	361 mgr	79 mgr	300 %
0,8	50	49	196 mgr	74 mgr	180 %
1,0	5	94	181 mgr	33 mgr	60 %
1,0	0	99	107 mgr	0,0 mgr	51 %

Die zusätzlichen Ausbeuten geben die Mengen an Benzoësäure bzw. Perbenzoësäure an, die durch die Anwesenheit von Ozon in der gleichen Gaszusammensetzung mehr gebildet werden. Die Oxydationsausbeute gibt den Mehrverbrauch an Sauerstoff an, bezogen auf den Sauerstoff, der im verbrauchten Ozon enthalten ist. Eine 100 %ige Ausbeute würde angeben, dass genau alle drei Sauerstoffatome des Ozons zur Oxydation angewendet wurden.

Nach diesen Versuchen, ausgeführt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit (8 Liter/Stunde) mit jeweils 4 g Benzaldehyd gelöst in 20 cm^3 Petroleum bei verschiedenem Gehalt an Sauerstoff, ergibt sich eine stärkere Oxydationsfähigkeit des Sauerstoffs bei Anwesenheit von Ozon, so dass mehr als dreimal soviel Sauerstoff oxydierend wirkt, als wie es dem Ozon entsprechen würde. Bei Abwesenheit von Sauerstoff fallen hingegen die Oxydationsausbeuten unter 100 % und die zusätzlichen Ausbeuten an Perbenzoësäure verschwinden. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden: 1. Die Bildung der Perbenzoësäure ist nur durch den Sauerstoff bedingt. 2. Das Ozon reagiert mit dem Benzaldehyd bei Bildung von Benzoësäure nur mit einem Sauerstoffatom.

---

[1] und [2] C. R. Soc. Phys. et Hist. nat., Genf, 27. April 1931; Hel. 14, 794 (1931); E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, ibid. 14, 804 (1931); E. Briner, A. Démolis et H. Paillard, ibid. 15, 201 (1932), und F. J. Fischer, H. Düll und J. L. Volz, A 286, 80 (1931).

4. R. Signer (Freiburg i. Br.). — *Über Strömungsdoppelbrechung polymerer Stoffe.*

Eine erste Untersuchung polymerer Stoffe in Lösung (vgl. R. Signer, Zeitschr. physikal. Chem. A. *150.* 257. 1930) hat qualitative Beziehungen zwischen Molekülform und -grösse einerseits und der Strömungsdoppelbrechung anderseits erkennen lassen. Quantitativ auswertbare Zusammenhänge waren nur bei extrem verdünnten Lösungen zu erwarten, deren Messung eine weitgehende Verfeinerung der Apparatur in optischer wie mechanischer Hinsicht erforderte. Diesbezügliche Bemühungen hatten den gewünschten Erfolg; es kann jetzt die Strömungsdoppelbrechung 0,05 %iger Lösungen hochmolekularer und 0,5 %iger Lösungen niedermolekularer Stoffe genau gemessen werden.

Polymer homologe Styrole der viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte 2800 bis 31000 ergeben einen linearen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Strömungsgefälle bis zu sehr hohen Gefällswerten über 20000. Bei einer Variation der Konzentration c wächst die Doppelbrechung bei konstantem Gefälle $(n_\gamma - n_\alpha)_G$ bis zu einer bestimmten Grenzkonzentration proportional dem Produkt aus Konzentration und Viskosität η. Oberhalb dieser Grenzkonzentration fallen die Werte $\frac{(n_\gamma - n_\alpha)_G}{c \cdot \eta}$ stark ab. Es ergibt sich also auch optisch ein Anhaltspunkt für die von Staudinger (vgl.: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin, Springer 1932) auf Grund von Viskositätsmessungen durchgeführte Unterscheidung von Sol- und Gel-Lösungen. Auf Grund einer von P. Boeder aufgestellten Theorie der Strömungsdoppelbrechung (vgl. Zeitschrift für Physik *75.* 258. 1932) kann aus den Doppelbrechungswerten der polymeren Styrole das Verhältnis ihrer Rotations-Diffusions-Konstanten ermittelt werden. Diese Grössen bilden ein Mass für die Geschwindigkeit, mit der ein durch die Strömung orientiertes Teilchen unter dem Einfluss der Brown'schen Molekularbewegung seine Richtung ändert. Zwischen den viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichten und den Diffusionskonstanten besteht indirekte Proportionalität. Die Auslöschwinkel der Polystyrole sind wie bei niedermolekularen einheitlichen Stoffen 45°, nur das Produkt vom Molekulargewicht 31,000 zeigt bei hohen Gefällen ein schwaches Abweichen von dieser Lage. Bei höheren Stoffen werden die Abweichungen grösser. Untersucht wurde in dieser Hinsicht eine Reihe von Nitrocellulosen vom Molekulargewicht 27000 bis 400000. Die Auslöschwinkel sind bei geringen Konzentrationen unabhängig von der Molekülzahl und ergeben eine mit der Boederschen Theorie übereinstimmende Kurvenschar. Aus den Winkeln lassen sich ebenfalls die Diffusionskonstanten ermitteln. Sie zeigen die gleiche Abhängigkeit vom Molekulargewicht wie die aus dem Doppelbrechungsgrad bestimmten.

Durch diese Messungen erweist sich die Methode der Strömungsdoppelbrechung als zuverlässiges Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Stoffe. Weiterhin ergibt sich eine volle Bestätigung des

von Staudinger entworfenen Bildes vom Bau dieser Verbindungsklasse, die früher mit den Methoden der organischen Chemie nicht zu erfassen war und nun über die Reihen der polymer homologen Stoffe mit den niedermolekularen Produkten verknüpft ist.

5. A. Stoll und W. Kreis (Basel). — *Zur Kenntnis der Digitalis- und Scillaglucoside.*

Nach kurzer historischer Einleitung und einem Ueberblick über die bisher bekannt gewordenen Digitalisstoffe, deren Definition im weiteren Sinne gegeben wird, über die zuckerfreien Spaltlinge (Aglucone oder Genine) und die Zuckerkomponenten wird festgestellt, dass sich die bisher bekannt gewordenen herzaktiven Glucoside der Digitalisarten von nur drei Geninen ableiten, dem Digitoxigenin, dem Gitoxigenin und dem Digoxigenin. Das letztere wurde erst kürzlich von Smith in der Digitalis lanata aufgefunden. Gitoxigenin ist isomer mit Digoxigenin und nur um 1 Sauerstoff reicher als Digitoxigenin ($C_{23}H_{34}O_4$). Das Aglucon von Scillaren A, das Scillaridin A ($C_{25}H_{32}O_3$) weicht nicht nur in seiner Bruttoformel, sondern auch in seinen chemischen Reaktionen stärker von den andern Geninen ab. Die Arbeiten über die Konstitution der Aglucone sind noch nicht abgeschlossen, doch wird darüber an mehreren Orten erfolgreich gearbeitet. Unser Laboratorium hat sich in den letzten Jahren nur gelegentlich mit konstitutionellen Fragen der Aglucone beschäftigt; es hat sich vielmehr einer neuen Richtung zugewandt, der Frage nach dem *genuinen Zustand der Digitalis- und der Scillaglucoside.* Diese Arbeitsrichtung steht auch mehr im Einklang mit den Zielen der Untersuchungen eines Fabriklaboratoriums, die in erster Linie praktischen Zwecken dienen. Es sind nur die Glucoside, die in der Therapie Verwendung finden, die Aglucone, obwohl die eigentlichen Träger der Wirkung auf das Herz, sind dafür zu wenig wasserlöslich.

Obwohl die ersten stark aktiven und kristallisierten Präparate schon vor fast einem Jahrhundert aus Dig. purpurea hergestellt wurden, hat es doch bis 1920 gedauert, bis das älteste kristallisierte und wohl definierte Digitalisglucosid, das Digitoxin, von Cloetta in ganz reinem Zustand hergestellt werden konnte. 1925 und 1926 sind von Windaus und von Cloetta noch Gitoxin und Gitalin rein dargestellt und exakt beschrieben worden. Diese Glucoside werden heute in der Literatur allgemein als in der Digitalis bereits vorgebildete, d. h. *genuine* Glucoside angesehen, und doch hat Jacobs 1926 gezeigt, dass die in Strophantussamen vorkommende Strophantobiase, ein Enzym, imstande ist, aus Strophantin Glucose abzuspalten und daraus Cymarin zu bilden. Zu gleicher Zeit wurde von uns die noch nicht publizierte Beobachtung gemacht, dass in der Meerzwiebel ein Enzym vorkommt, die *Scillarenase*, das aus Scillaren A ebenfalls ein Molekül Glucose abspaltet und das Biosid in ein Monoglucosid, das *Proscillaridin A*, verwandelt, das am Aglucon Scillaridin A nur noch ein Molekül Rhamnose gebunden enthält. Das Proscillaridin A ($C_{31}H_{42}O_8$) ist wie seine Muttersubstanz, das Scillaren A, noch hoch wirksam, besonders leicht kristal-

lisierbar, aber weniger wasserlöslich. Löslichkeit in Methanol 1 : 25, in Chloroform 1 : 600; $[\alpha]_D^{20} = -86^0$ in 80 %igem Alkohol.

Die Untersuchung (gemeinsam mit A. Hofmann) über die Enzymnatur der Scillarenase hat ergeben, dass das Enzym hitzeempfindlich ist und in der Temperaturregion von etwa 40^0 und bei einem P_H zwischen 5 und 6 (bei 36^0 C) optimal arbeitet. Die Scillarenase ist streng spezifisch; sie vermag die durch Säure aus Scillaren A abgespaltene Scillabiose nicht in Rhamnose und Glucose zu spalten, auch lässt sie glucosehaltige Digitalisglucoside unberührt. — Der hydrolytische Abbau von Scillaren A einmal durch Säure, wobei die Scillabiose erhalten wird und einmal durch das Enzym, wobei Proscillaridin A und Glucose gewonnen werden, gibt Aufschluss über den Bau dieses Biosids, dessen Aglucon direkt mit der Rhamnose verbunden ist, die ihrerseits Glucose aussen trägt. Praktisch wichtiger war, bei der Extraktion der Glucoside die Wirkung des Enzyms zu verhindern und die Glucoside in ihrem genuinen Zustand zu *erhalten*. Ein solches enzymhinderndes, von W. Kreis bei der Meerzwiebel ausgearbeitetes Verfahren lieferte, auf die Digitalis übertragen, eine Reihe neuer Glucoside, wogegen die bisher bekannten Verfahren der Möglichkeit einer abbauenden enzymatischen Wirkung auf die Glucoside, z. B. einer zuckerabspaltenden Enzymwirkung nicht genügend Rechnung tragen. Die Anwesenheit von Enzymen in den Digitalisdrogen wurde ausser von Jacobs auch von Perrot und Mitarbeitern u. a. vermutet, doch ausser in dem Beispiel der Strophantobiase nicht experimentell, d. h. durch analytische und präparative Versuche mit den Glucosiden selbst festgestellt. Das schonende Verfahren auf die Dig. purpurea angewandt, lieferte kein Digitoxin, wohl aber ein digitoxigeninärmeres, also zuckerreicheres Glucosid *(Purpureaglucosid A)*. Lässt man einem in den Digitalis-purpurea-Blättern enthaltenen Enzym für die partielle zuckerabspaltende Wirkung Zeit, so erhält man das altbekannte, sehr schön kristallisierende Digitoxin.

Noch neuartiger sind die präparativen Ergebnisse bei der Digitalis lanata, einer sehr glucosidreichen, kürzlich in die Therapie eingeführten Digitalisart. Man erhält daraus mit der neuen schonenden Methode einen grossen Teil des Gesamtglucosidgehaltes der Droge in Form eines schön kristallisierten Präparates, das anfangs einheitlich schien, aber wegen seines Gehaltes an verschiedenen Agluconen als Gemisch angesehen werden musste. Die Aufteilung in drei Komponenten durch eine Methode der Verteilung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Chloroform-wässeriger Methylalkohol) gelang W. Kreis und führte zu drei wohldefinierten neuen Glucosiden, den Lanataglucosiden A, B und C, die in dem Gesamtpräparat als isomorphe Kristallisation vorlagen und auch einzeln unter sich genau gleich kristallisieren. Jedes dieser Präparate lieferte bei der hydrolytischen Spaltung ein einheitliches Aglucon, Digitoxigenin bei A, Gitoxigenin bei B, Digoxigenin bei C. Diese Glucoside sind die zuckerreichsten der bisher isolierten Digitalisstoffe. Die Hydrolyse liefert bei allen 3 Glucosiden zunächst 2 Mole-

küle Digitoxose und 1 Molekül einer neuen, ebenfalls kristallisierten Biose, der *Digilanidobiose*, die aus einem Molekül Digitoxose und einem Molekül Glucose besteht. Da sie die Digitoxosereaktion nicht gab, begegnete die Aufklärung ihrer Zusammensetzung anfangs Schwierigkeiten, die aber erst chemisch, später auch auf enzymatischem Wege überwunden werden konnten. Als Eigenart der Lanataglucoside ist zu erwähnen, dass sie in genuinem Zustande alle eine Acylgruppe (als Acetyl bei A und C bestimmt) enthalten, die dadurch entdeckt wurde, dass die Lanataglucoside bei der Lactontitration 2 Moleküle Lauge verbrauchten. Die vollständigen Spaltungsgleichungen für die drei genuinen Lanataglucoside A, B, und C lauten:

$$\underset{\text{Lanataglucosid A}}{C_{49}H_{76}O_{19}(H_2O)} + 5(4)\,H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_4} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

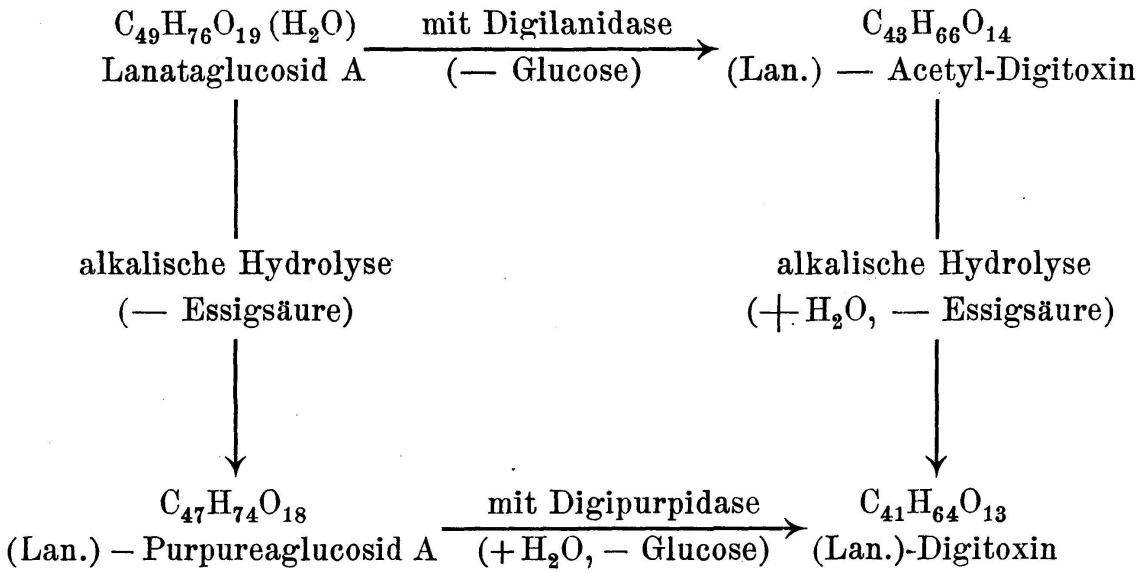
$$\underset{\text{Lanataglucosid B}}{C_{49}H_{76}O_{20}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Gitoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \text{Säure}$$

$$\underset{\text{Lanataglucosid C}}{C_{49}H_{76}O_{20}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Digoxigenin}}{C_{23}H_{34}O_5} + \underset{\text{Digitoxose}}{3\,C_6H_{12}O_4} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Das isomorphe Gemisch enthält demnach alle drei bisher aus Digitalisarten bekannt gewordenen Aglucone, gebunden an die vier gleichen Zuckerreste und 1 Acyl. Ein augenfälliges und schönes Unterscheidungsmerkmal liefern die drei Genine bei der Kellerschen Farbreaktion durch Unterschichtung einer eisenchloridhaltigen Eisessiglösung der Aglucone mit konz. Schwefelsäure. Digitoxigenin liefert beim Stehen und nachherigen Durchschütteln eine smaragdgrüne, Gitoxigenin eine karminrote und Digoxigenin eine goldgelbe Farbe. Ueber die andern Eigenschaften der Lanataglucoside A, B, C, die Aglucone, die Zuckerbestimmungen, die chemische Aufklärung der Digilanidobiose usw., worüber in Thun referiert wurde, soll andernorts ausführlicher berichtet werden.

Die Ergebnisse unserer Enzymversuche gehen dahin, dass sowohl in der Purpurea wie in der Lanata für die darin vorkommenden Glucoside spezifische, partiell zuckerabspaltende Enzyme vorkommen. Das Enzym der Dig. purpurea, die *Digipurpidase*, spaltet wie oben erwähnt vom Purpureaglucosid A einen Teil des Zuckers ab und verwandelt es in Digitoxin. Dieses Enzym vermag hingegen die acylhaltigen Lanataglucoside erst anzugreifen, wenn wir auf gelindem chemischen Wege die Acylgruppen beseitigt haben. Dann erhalten wir aus dem entacetylierten Lanataglucosid A ein schönes Digitoxinpräparat, das in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften, auch in der optischen Drehung, $[\alpha]_D^{20} = +\,4{,}8^0$, mit reinstem Digitoxin aus Purpurea übereinstimmt. Das Lanataenzym, die *Digilanidase*, hingegen vermag auch aus acylhaltigen Glucosiden die Glucose abzuspalten, so dass die Acylgruppe erhalten bleibt, wodurch wir zu neuen, um 1 Glucosemolekül ärmeren Glucosiden gelangen. Spaltet man im Falle des enzy-

matisch glucosefrei gemachten Lanataglucosids A nun die Acylgruppe ab, so kommt man zu demselben Präparat wie mit Digipurpidase aus dem entacetylierten, aber noch glucosehaltigen Lanataglucosid A. Dieser partielle Abbau des Lanataglucosids A ist in dem folgenden Schema dargestellt:



Analog können die Lanataglucoside B und C abgebaut werden. Es ist eigenartig, dass es sich sowohl bei Strophantin (nach Jacobs), wie bei Scillaren A und, soweit bekannt, bei den Dig. purpurea- und lanataglucosiden immer um die Abspaltung eines aussen liegenden Glucoserestes durch ein spezifisches Enzym handelt. Durch stufenweisen Abbau, je nachdem wir erst mit gelinden chemischen Mitteln die Acylgruppe oder enzymatisch die Glucose abspalten, gelangen wir von den drei neuen genuinen Lanataglucosiden zu 6 weiteren neuen, ebenfalls noch hoch wirksamen Glucosiden, bevor wir, wie im Falle der Komponente A, zu der bekannten Digitoxinstufe gelangen. Die von Willstätter und seiner Schule seit vielen Jahren geübte schonende Behandlung empfindlicher Naturstoffe war auch auf dem Gebiet der Digitalis, das Willstätter selbst nicht bearbeitet hat, nützlich und führte zu neuartigen Ergebnissen. Die Arbeit leistet ausserdem einen Beitrag zu den von Willstätter eingeleiteten und von ihm und seinen Schülern erfolgreich entwickelten Untersuchungen über die Spezifität der Enzyme.

6. P. Ruggli (Basel). — *Über Derivate von neuartigen Doppel-Indolen (Pyrrindolen).*

Der Vortrag wird in den „Helvetica Chimica Acta“ veröffentlicht werden.

7. P. Ruggli (Basel). — *Über Peri-Disazo-Farbstoffe.*

Der Vortrag wird in den „Helvetica Chimica Acta“ veröffentlicht werden.

8. W. Feitknecht (Bern). — *Über die Struktur des α-Zinkhydroxyds und der basischen Salze zweiwertiger Metalle.*

Aus Debye-Scherrer-Diagrammen wird die Struktur des α-Zinkhydroxyds, einer der 5 kristallisierten Modifikationen des Zinkhydroxyds ermittelt. α-Zinkhydroxyd gehört, wie eine Reihe anderer zweiwertiger Hydroxyde, dem C 6 (CdJ_2) Typ an, besitzt also ein Schichtengitter. Es kann nur in unvollkommen ausgebildeten Mikrokristallen, bei denen der Gitterabstand in der Richtung der c-Achse etwas schwankt, erhalten werden. Die Dimensionen der Elementarzelle sind die folgenden: a = 3,14 Å c : a im Mittel 1,63. Die genaue Bestimmung der Lage der Atomschwerpunkte ist infolge der unvollkommenen Ausbildung der Kristalle nicht möglich.

Durch die Aufklärung der Struktur des α-Zinkhydroxyds wird es möglich, auch die Konstitution der basischen Zinksalze zu deuten, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften in einer früheren Arbeit berichtet worden war. Es ergibt sich eine Struktur, die dadurch charakterisiert ist, dass abwechselnd Schichten von ebenen Riesenmolekülen von Hydroxyd mit Schichten von Salzmolekülen ineinandergeschachtelt sind.

Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass dieses neue Bauprinzip bei den basischen Salzen zweiwertiger Metalle weit verbreitet ist, so vor allem bei Ni, Co, Fe, Mn, Cd.

Es wird auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften der basischen Salze hingewiesen, und ihre Bedeutung als Modellsubstanzen für topochemische Umsetzungen diskutiert.

Das Kation lässt sich teilweise durch ein anderes Metallion ersetzen, wodurch gemischt basische Salze entstehen. Die Vertretung kann isomorph sein, oder es können neue Strukturen auftreten. Das so neu erschlossene Gebiet der gemischt basischen Salze zeigt eine grosse Mannigfaltigkeit.

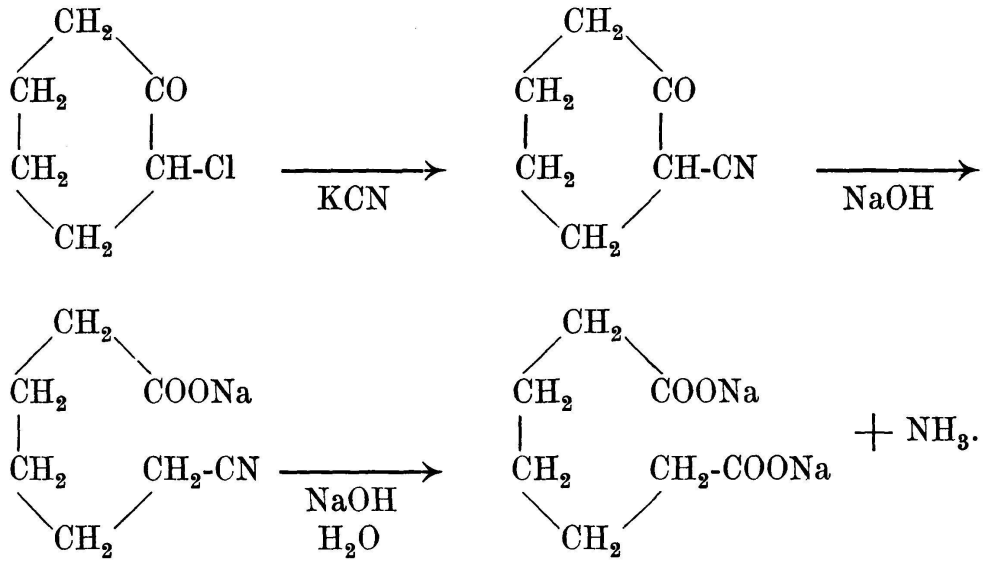
Ausführlichere Mitteilung erfolgt in der Zeitschrift für Kristallographie und in den Helv. Chim. Act.

9. Robert Ernest Meyer (Genf). — *Über eine Synthese der Pimelinsäure.*

Zur Ausführung gewisser Reaktionen benötigte ich eine Verbindung mit einer Kette von sieben Kohlenstoffatomen, wovon C_1 und C_7 reaktionsfähige Gruppen tragen sollten. Da Verbindungen dieser Art, die sich für präparative Zwecke eignen würden, heute kaum bekannt sind, schlug ich folgenden Weg ein.

Schon da und dort gemachte Erfahrungen weisen darauf hin, dass ringförmige Ketone, die in α-Stellung stark negative Substituenten tragen, durch Einwirkung von Alkali aufgespalten werden, indem sich die Kohlenstoffbindung zwischen der Carbonylgruppe und der substituierten α-Gruppe löst. Das Keton geht dadurch in eine aliphatische Carbonsäure über (vgl. z. B. Einhorn und Lumsden, A. *286*. 259. [1895]).

Diese bisherigen Erfahrungen habe ich mir zunutze gemacht, um in die Chemie einiger gesuchten Verbindungen der C_7-Reihe einzudringen. Während Cl in cyclischen Ketonen, wie dies aus früheren Versuchen hervorgeht, die -CO-CH · Cl-Kohlenstoffbindung nicht genügend „lockert", um mit Alkali eine Aufspaltung des Ringes zu erzielen, tritt diese Ringsprengung leicht ein, wenn in α-Stellung zur Carbonylgruppe als Substituent eine Nitrilgruppe steht. Einstweilen teile ich mit, dass die vermutete Ringsprengung von α-Cyan-cyclohexanon mit Hilfe von Alkali durchgeführt worden ist. Ich erhielt bei dieser Reaktion 6-Cyancapronsäure, die ihrerseits durch Verseifung der Nitril-Gruppe in *n*-Pimelinsäure übergeht.



Die beschriebene Reaktion, Aufspaltung eines cyclischen α-Cyanketons mit Lauge[1] hat mich nicht nur zu den gesuchten Verbindungen geführt, es ist dadurch auch eine neue Synthese der Pimelinsäure verwirklicht worden, die erlaubt, diese Dicarbonsäure in beliebigen Mengen herzustellen.

10. H. DE DIESBACH (Balterswil). — *La 2,2'-Dianthraquinonylcétone.*

Les cétones contenant un noyau anthracénique ont été obtenues par différents auteurs en condensant l'anthracène avec les chlorures d'acides. Il a de cette façon été obtenu des benzoylanthracènes de différentes constitutions et le dibenzoylanthracène. Les cétones contenant un noyau anthraquinonique peuvent être obtenues en condensant le chlorure de l'acide anthraquinone-carbonique ou ses dérivés avec le benzène ou ses dérivés. Nous avons condensé le chlorure de l'acide anthraquinone-2-carbonique et ses dérivés monochlorurés avec l'anthracène en solution trichlorobenzénique au moyen de chlorure d'aluminium et obtenu de la sorte un mélange de 9-Anthracyl-2-anthraquinonylcétone et de 2-

[1] Die Reaktion wurde zum Patent angemeldet.

Anthracyl-2-anthraquinonylcétone. La preuve de constitution a été faite en oxydant les produits de réaction. Le premier produit se scinde en une molécule d'anthraquinone et une molécule d'acide anthraquinone-carbonique, le second produit donne la 2-2'-dianthraquinonyl-cétone. Nous avons identifié cette cétone en la synthétisant de la façon suivante: On transforme la 3,3'-diamino-4,4'-diméthyl-benzophénone dans le dinitrile correspondant, on saponifie ce dinitrile en diacide et on condense le chlorure de cet acide avec le benzène. On obtient de la sorte une tricétone, la 3,3'-dibenzoyl-4,4'-diméthyl-benzophénone. Par l'action du chlore à haute température on provoque la fermeture de deux noyaux anthroniques et l'on obtient une tétrachloro-dianthronyl-cétone qui par saponification par l'acide sulfurique concentré donne la 2,2'-dianthraquinonylcétone cherchée.

11. A. Stoll und E. Wiedemann (Basel). — *Ueber den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b.* [1]

Die „Phasenprobe", deren Definition gegeben wird, ist eines der wichtigsten Merkmale unversehrten, natürlichen Chlorophylls. Die rasche und intensive Einwirkung von starkem Alkali auf den Blattfarbstoff löst mindestens drei Reaktionen an verschiedenen Angriffspunkten des Chlorophyllmoleküls aus. Unsere Untersuchung ging zuerst dahin, diese drei Reaktionen

1. Verseifung der Estergruppe,
2. vorübergehendes Auftreten der braunen Farbe,
3. Uebergang von Chlorophyllid- bzw. Phäophorbid- in das Chlorophyllin- bzw. Chlorin- oder Rhodinspektrum,

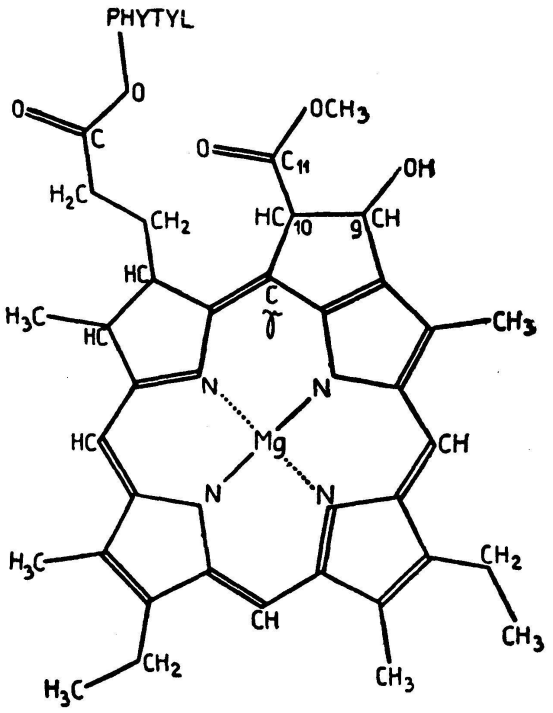
soweit sie nicht schon bekannt waren, zu studieren. Gleichzeitig klärten wir analytisch die Differenzen im Sauerstoffgehalt zwischen den Bruttoformeln von Willstätter und seinen Mitarbeitern und den Formeln neuerer Arbeiten anderer Autoren auf und konnten die in der Regel um 1 Sauerstoffatom ärmeren Willstätterschen Formeln für Chlorophyll und seine nächsten Abkömmlinge ausnahmslos bestätigen, ebenso wie die seinerzeit von Willstätter durchgeführte, kürzlich von H. Fischer angezweifelte partielle Resynthese des Chlorophylls aus den magnesiumfreien Derivaten mit Grignardschen Magnesiumverbindungen. Als unbedingte Voraussetzung für unsere Untersuchungen galt die Herstellung einwandfreien Ausgangsmaterials mit schonenden und raschen Methoden im Laboratorium nach Willstätter und Stoll; dazu gelang es, mit verfeinerten analytischen Methoden die Verhältnisse in der Zusammensetzung der Chlorophylle selbst und den Zusammenhang mit den nächsten Abkömmlingen zu vereinfachen und abzuklären.

Gestützt auf die vorhandene Literatur, insbesondere auf die glänzenden synthetischen Arbeiten *H. Fischers* über die Konstitution des Porphinkerns nach *W. Küster* und auf unsere eigenen Versuche, die

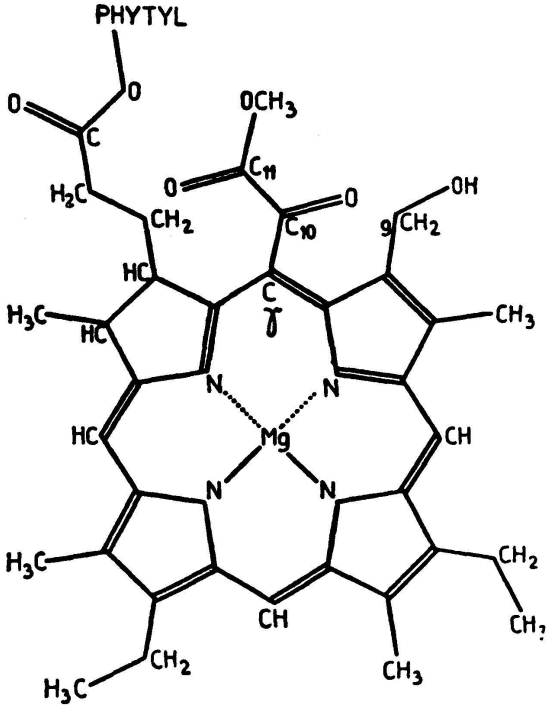
[1] Erschienen in extenso in „Helvetica Chimica Acta", XV. 1128 (1932).

sich vorwiegend auf die Atomgruppierungen um die Kohlenstoffatome C_9 und C_{10} (Fischersche Nomenklatur) beziehen, war es uns möglich, neue Konstitutionsformeln für Chlorophyll *a* und Chlorophyll *b* aufzustellen und eine Anzahl Reaktionen aufzufinden, deren Verlauf und Produkte unseres Erachtens die Richtigkeit der Formeln beweisen. Das trifft im besonderen zu für die in letzter Zeit noch strittigen Formulierungen in der Gruppierung um die Kohlenstoffatome C_9 und C_{10}

Gleichzeitig gelang es uns, den Mechanismus der sogenannten braunen Phase bei der Alkalibehandlung von Chlorophyll aufzuklären. Er ist in seinem bisher noch unbekannten Teil eine Dehydrierung an



CHLOROPHYLL a



CHLOROPHYLL b

C_9, und gleich der Allomerisation (ohne Sauerstoffaufnahme). Das mit Hydroxylamin nicht reagierende Chlorophyll *a* reagiert mit diesem Agens nach der Allomerisation, d. h. wenn sich aus der sekundären Alkoholgruppe ein Keton gebildet hat. Unversehrtes Chlorophyll *b* reagiert sowohl mit Benzoylchlorid unter Esterbildung wie mit Hydroxylamin. Es besitzt primär ein Carbonyl, das die Rhodinnatur der *b*-Reihe bedingt und ausserdem eine primäre Alkoholgruppe, die bei der Allomerisation bzw. bei der Phasenprobe ebenfalls dehydriert wird. Aus ihr entsteht ein Aldehyd, der auf einfachste Weise durch Reduktion in den primären Alkohol zurückgeführt werden kann, wobei, wie erwartet werden musste, die braune bzw., bei reiner *b*-Komponente, rote Phase wiederkehrt. Die Reduktion von allomerisierter Komponente *a* gelingt nicht so leicht, da sich das Ringketon viel weniger leicht reduzieren lässt als die Aldehydgruppe bei der *b*-Komponente. Es ge-

lang uns, diese Schlussfolgerungen durch Versuche zu erhärten, die wir mit Produkten der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf reinste Chlorophyllpräparate durchführten. Die Phäoporphyrine der Literatur geben die braune Phase nicht mehr. Auf Grund unserer Ueberlegungen gelang die Darstellung von phasenpositiven Phäoporphyrinen, den bisher unbekannten Protophäoporphyrinen *a* und *b*.

Wir glauben, dass damit alle bisher noch bestehenden Lücken beim stufenweisen Uebergang von natürlichen Chlorophyllen zu den Substanzen bekannter Konstitution ausgefüllt sind, so dass wir auch in dieser Hinsicht die oben gegebenen Formeln als bewiesen erachten.

Da sowohl die magnesiumhaltigen natürlichen Chlorophylle, wie ihre magnesiumfreien Derivate die braune Phase in gleicher Weise zeigen, so glauben wir die von Willstätter seinerzeit gemachte Annahme der vorübergehenden Aufhebung der komplexen Bindung des Magnesiums bestätigen zu können und haben dafür eine Erklärung in der vorübergehenden Lösung der Partialbindungen des Magnesiums durch den Dehydrierungsvorgang an C_9 gegeben. Die von selbst erfolgende Dehydrierung (Allomerisation) der Chlorophylle und die wenigstens bei *b* so leichte Reduzierbarkeit, d. h. Rückverwandlung in das natürliche Pigment scheint uns mit dem Assimilationsprozess in Zusammenhang zu stehen.