**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:** 119 (1938)

**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:** 04.07.2025

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

## 4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

**Sonntag und Montag, 28. und 29. August 1938**

*Präsident :* Prof. A. BERTHOUD (Neuchâtel)

**1.** PAUL KARRER (Zürich). — *Über Vitamin E und seine Synthese.*
Kein Manuskript eingegangen.

**2.** LOUIS CHARDONNENS, JOSEF VENETZ et PETER HEINRICH (Fribourg). *Sur l'aptitude réactionnelle du groupe méthylique.*

Dans la 3-nitro-4-méthyl-diphénylsulfone, la 2-méthyl-5-nitro-diphénylsulfone et la 3,3'-dinitro-4,4'-diméthyl-diphénylsulfone, le groupe méthyle est réactif. Ces sulfones en effet se condensent, en présence de pipéridine comme catalyseur, avec les aldéhydes aromatiques. On obtient de cette manière les produits de condensation suivants : la 4-styryl-3-nitro-diphénylsulfone, la 4-(p-methoxystyryl)-3-nitro-diphénylsulfone, la 4-(p-diméthylaminostyryl)-3-nitro-diphénylsulfone, la 2-styryl-5-nitro-diphénylsulfone et la 4,4'-di-styryl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone. Ces mêmes sulfones se condensent aussi en milieu alcoolique en présence de carbonate de sodium avec la p-nitroso-diméthylaniline pour donner les azométhines correspondantes. Par contre, le 2,4-di-(benzènesulfonyl)-toluène ne se condense ni avec les aldéhydes aromatiques ni avec la p-nitroso-diméthylaniline. Les azométhines obtenues, en tant qu'aniles d'aldéhydes, s'hydrolysent sous l'action des acides minéraux en les aldéhydes correspondants: 4-formyl-3-nitro-diphénylsulfone, 2-formyl-5-nitro-diphénylsulfone et 4,4'-diformyl-3,3'-dinitro-diphénylsulfone, caractérisables par leurs phénylhydrazones ou leurs semicarbazones. La 4-formyl-3-nitro-diphénylsulfone, en tant qu'aldéhyde orthonitré, fournit par la réaction de Baeyer le 6,6'-di-(benzènesulfonyl)-indigo, colorant bleu-vert dont la cuve d'hyposulfite est rouge violacé.

Dans le 4-méthyl-3-nitro-azobenzène, le groupe méthyle est réactif aussi. Ce composé ne se condense pas, il est vrai, avec les aldéhydes; mais il se condense, par contre, en milieu alcoolique en présence de carbonate de sodium, avec la p-nitroso-diméthylaniline. Par analyse chromatographique de la solution benzénique du produit brut de la réaction sur de l'oxyde d'aluminium, on isole, à côté d'une grande quantité du produit de départ, l'azométhine attendue ainsi que la nitrone correspondante.

**3.** Friedrich Fichter (Basel). — *Neue organisch-elektrochemische Untersuchungen.*

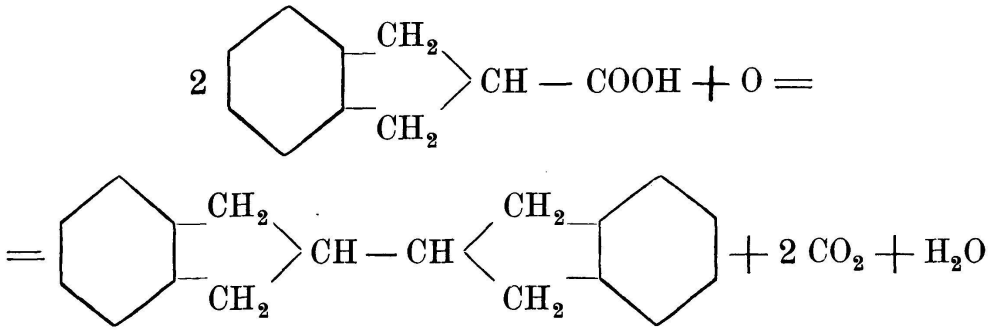
1. Bouveault hat bei der Elektrolyse von saurem Bernsteinsäure-ester neben dem normalen Elektrolysenprodukt Adipinsäure-ester einen höher siedenden Ester erhalten von der Formel $C_{15}H_{26}O_6$ als Ergebnis einer weiter fortgeschrittenen Oxydation, nach

$$3\ C_6H_{10}O_4 + 2\ O = C_{15}H_{26}O_6 + 3\ CO_2 + 2\ H_2O.$$

Beim Nacharbeiten seiner Angaben fanden wir denselben Ester, dessen Verseifung aber keine kristallisierte Säure ergab. Dafür konnte Herr A. Maritz beim Fraktionieren des Esters Kristalle isolieren, die sich als Trimesinsäure-ester $C_{15}H_{18}O_6$ herausstellten, bei dessen Bildung offenbar eine noch viel weiter getriebene Oxydation eingetreten ist, nach

$$3\ C_6H_{10}O_4 + 6\ O = C_{15}H_{18}O_6 + 3\ CO_2 + 6\ H_2O.$$

2. Die Kolbesche Synthese versagt bekanntlich bei den aromatischen Säuren. Herr Dr. Stenzl hat nun aber doch eine derartige Säure gefunden, die durchaus normal reagiert: die Indan-2-carbonsäure liefert nämlich bei der Elektrolyse in Methylalkohol den synthetischen Kohlenwasserstoff Di-indanyl vom Smp. 165—166°:




3. Da bei der Elektrolyse von Mischungen von Propionaten mit Nitraten Äthylnitrat, Butylnitrat, Äthenglykoldinitrat und Butenglykoldinitrat entstehen und man deren Bildung auf das intermediäre Auftreten von Äthen in elektrolysierter Salpetersäure zurückführen kann, so versuchte Herr E. Bloch die Elektrolyse einer Mischung von Succinat mit Nitrat, weil Succinate bei der Elektrolyse ebenfalls wie Propionate Äthen liefern. Aus der Succinat-Nitrat-Mischung entstanden aber ausschliesslich Glykoldinitrate (vom Äthen, Buten und Hexen (?) abgeleitet). Demnach ist die Bildung der Alkylnitrate bei der Elektrolyse von Mischungen von Nitraten mit den Salzen einbasischer Fettsäuren vermutlich nicht auf eine Reaktion der Alkene, sondern auf die nach Hofer und Moest auftretenden Alkohole zurückzuführen: die Alkohole geben Alkylnitrate, die aus den Alkoholen durch Abspaltung von Wasser entstehenden Alkene geben Glykoldinitrate.

4. Marcel Duboux et G. Pièce (Lausanne). — *Activité des ions Hydrogène et catalyse du diazoacétate d'éthyle dans les milieux organiques.*

En faisant l'étude cinétique de la réaction

$$N_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = N_2 + OHCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

en présence d'acides organiques comme catalyseurs, Bredig et Fraenkel ont montré que la constante de vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des ions H·, ce qu'exprime la relation

$$k = k_H (H^{\cdot}) \qquad (1)$$

où $k_H$ est un facteur de proportionnalité qui dépend de la température et de la nature du milieu. En solution aqueuse et à 25°, $k_H = 38.5$.

En opérant dans de plus larges limites de concentration d'acide catalyseur (0.05 à 0.0005 mol.-gr. par litre) Duboux et ses collaborateurs ont depuis lors établi que la relation (1) n'est qu'approchée, car $k_H$ varie en réalité de 39 à 35.5.

A défaut de proportionnalité stricte entre $k$ et (H·), nous avons cherché à relier la constante de vitesse à l'activité des ions Hydrogène. Dans ce but, nous avons mesuré, dans les mêmes milieux, la force électromotrice de piles du type suivant

$$Pt — H_2 \,/\, \text{solution acide} \,/\, KCl \text{ saturé} \,/\, HgCl \,/\, Hg$$

Le voltage de ces piles est donné par la formule

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \lg_e a_H \qquad (2)$$

qui permet d'obtenir l'activité $a_H$ des ions H· dès qu'on connaît les constantes $E_0$, R, F, T.

Les conclusions qu'on peut tirer de ces recherches sont les suivantes :

1° Lorsque la catalyse est due à un acide organique pur, la constante de vitesse est rigoureusement proportionnelle à l'activité des ions Hydrogène, conformément à la relation

$$k = k'_H a_H \qquad (3)$$

le coefficient de proportionnalité $k'_H$ ayant, à 25°, la valeur 37.3, quelles que soient la nature et la concentration de l'acide catalyseur.

2° Dans le cas où l'acide catalyseur est mélangé à son sel sodique, le rapport $k/a_H$ varie de 39.9 à 33.3, ce qui prouve que l'équation (3) ne s'applique plus exactement. En outre, on constate que $a_H = (H^{\cdot})$, ce qui montre que, dans ces mélanges, l'activité des ions Hydrogène se confond avec la concentration ordinaire de ces ions.

Ces résultats peuvent être utilement rapprochés de ceux obtenus par Duboux et Rochat dans l'étude de l'inversion de la saccharose dans les milieux chlorhydriques : dans l'une et l'autre réactions, la théorie de l'activité des ions Hydrogène donne une meilleure interprétation des faits d'expérience que l'ancienne théorie basée sur le calcul de la concentration des ions H· à partir des conductibilités électriques.

5. Henri de Diesbach (Fribourg). *La 2,4-Diméthyl-1-formyl-anthraquinone.*

Par condensation de la 1,3-diméthyl-anthraquinone avec le méthyloltrichloroacétamide ou le méthylolphtalimide en solution sulfurique concentrée, on obtient des dérivés de la 1-aminométhyl-2,4-diméthyl-anthraquinone. Par saponification alcaline aqueuse ou alcoolique il se forme intermédiairement l'amine cherchée, mais celle-ci est très peu stable et subit suivant les conditions de l'expérience différentes transformations :

Chauffée au-dessus de 100° soit en substance, soit en solution elle se transforme en un produit bimoléculaire, la 2,4, 2', 4'-tétraméthyl-dianthraquinonyl-éthylène-diamine, cristallisant dans le nitrobenzène en aiguilles brunes soluble en bleu dans l'acide sulfurique concentré et en bleu également dans l'hyposulfite alcalin. Si l'on cristallise dans la quinoléine il y a condensation interne et l'on obtient par élimination de 2 molécules d'eau, le 2,4, 2', 4'-di-isopyrrol-anthrone, on obtient des résultats analogues si on traite l'amine par des oxydants comme l'acide chromique ou l'acide nitreux.

Si, par contre on traite l'amine par de l'alcali, pendant quelque temps, il se forme par perte d'ammoniac, la 2,4-diméthyl-1-formyl-anthraquinone mélangée probablement un peu de l'alcool correspondant. Par traitement aux oxydants on obtient uniquement l'aldéhyde. Ce nouveau produit cristallise dans le benzène et l'acide acétique glacial en cristaux blancs un peu jaunâtres fondant à 159°. Il ne montre aucune des propriétés des aldéhydes et ne peut être oxydé que par l'acide nitrique dilué en tube scellé. Il donne alors l'acide anthraquinone-1, 2, 4-tri-carbonique ce qui prouve sa constitution. Il est à remarquer que cet aldéhyde ne donne aucune coloration en solution acétique en présence d'aniline, réaction indiquée comme caractéristique des 1-formyl-anthraquinones.

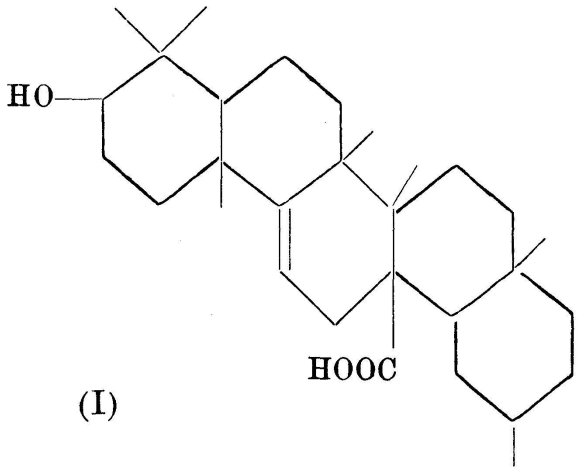
6. Th. Posternak (Genève). *Constitution et Synthèse de la Phœnicine, pigment de Penicillium phœniceum.*

La phœnicine, pigment isolé en 1933 par Friedheim et qui remplit probablement dans le micro-organisme les fonctions de catalyseur d'oxydation, répond à la formule $C_{14}H_{10}O_6$. C'est un acide bilasique qui donne une forte réaction colorée en présence de chlorure ferrique; il fournit un diacétate insoluble dans les alcalis et ne donnant plus de réaction avec le chlorure ferrique, ce qui indique la présence dans le pigment de deux hydroxyles phénoliques. La phœnicine contient un double système quinonique; par addition de 4 atomes d'hydrogène, elle fournit un leuco-dérivé auto-oxydable. Par oxydation chromique, on constate la formation de deux molécules d'acide acétique. Ces faits rendent probable la constitution d'une diméthyl-dioxy-diquinone qui a été vérifiée par voie synthétique. En effet, si l'on soumet à la réaction

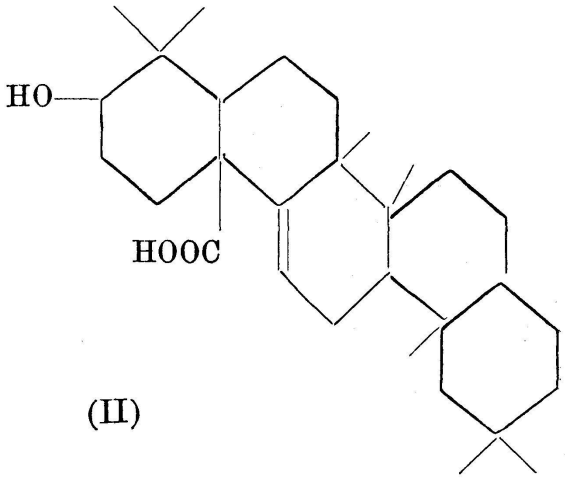
de Thiele la 4,4'-ditoluquinone, on obtient, entre autres composés, l'hexa-acétate de leuco-phœnicine; une saponification suivie d'oxydation par le chlorure ferrique conduit ensuite à la phœnicine synthétique. La phœnicine donne facilement par addition de deux molécules de cyclopentadiène un composé $C_{24}H_{22}O_6$ qui est resté un acide bibasique à caractère phénolique; d'autre part le pigment, lors de diverses réactions, perd une molécule d'eau et donne des dérivés d'une anhydro-phœnicine. Il résulte de ces derniers faits que les deux hydroxyles phénoliques sont situés probablement en 2 et 2'. La phœnicine représente donc la 4,4'-diméthyl-2,2'-dioxy-diquinone. C'est le premier dérivé diquinonique de ce type qu'on ait trouvé dans la nature.

**7.** Leopold Ruzicka (Zürich). — *Über die Aufspaltung des Ringes A der Oleanolsäure.*

*Kitasato* glaubte vor einiger Zeit eine Umsetzung der Oleanolsäure beobachtet zu haben, welche den Ersatz der von *Ruzicka, Goldberg* und *Hofmann* vorgeschlagenen Formel für Oleanolsäure I durch Formel II rechtfertigen sollte. Die von *Kitasato* beschriebenen Umsetzungen würden nach seiner Interpretation zur Verlegung des Carboxyls von der in Formel I angegebenen Stellung zu jener in II angenommenen führen. Es konnte gezeigt werden, dass die von *Kitasato* vorgebrachten Stützen für die Bindung des Carboxyls entsprechend der Formel II auf einem Irrtum beruhen. Es lässt sich ferner zeigen, dass Formel II auch gewisse andere Eigenschaften der Oleanolsäure weniger gut zu erklären vermag als Formel I. Es ist daher vorläufig kein klarer Grund vorhanden für die Annahme der Formel II. Es ist uns ferner kein stichhaltiger Widerspruch gegen die Formel I bekannt, so dass dieselbe auch weiterhin zur Formulierung der Umsetzungen der zur Oleanolsäuregruppe gehörigen Diterpene verwendet werden soll. Über die experimentellen Einzelheiten erscheint im Oktoberheft dieses Jahres eine Publikation in den Helvetica Chimica Acta.



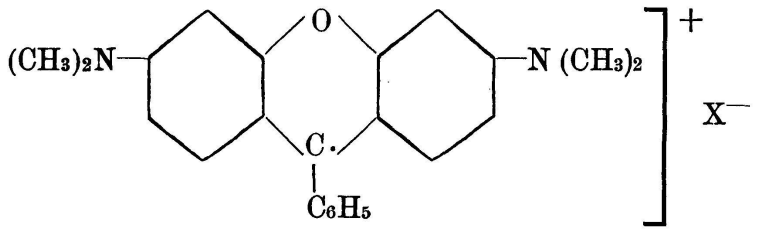

(I)



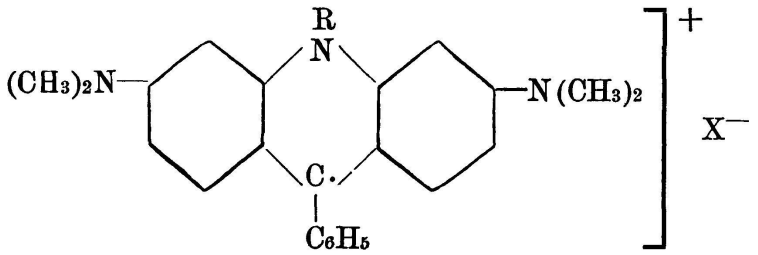

(II)

**8.** Robert Wizinger (Zürich). — *Über Pyrylocyanine.*

Wie der Vergleich analog gebauter Xanthen- und Acridinfarbstoffe, ferner von Oxazin- und Diazinfarbstoffen zeigt, sind Farbstoffe mit Ringschluss durch -O- tieferfarbig als solche mit Ringschluss durch -NR-, wie zum Beispiel

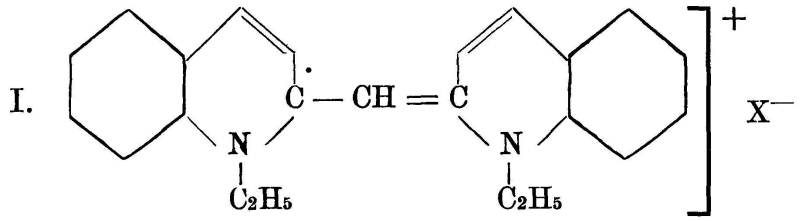


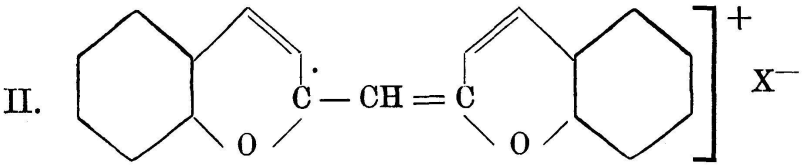

blaurot



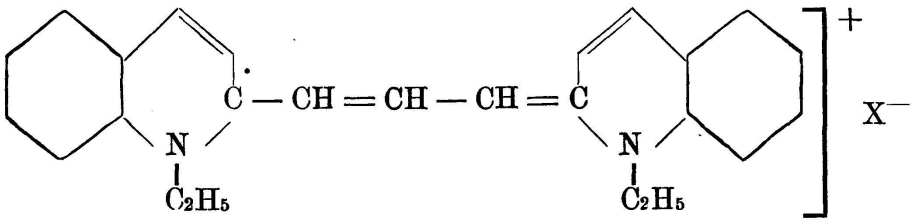

orange

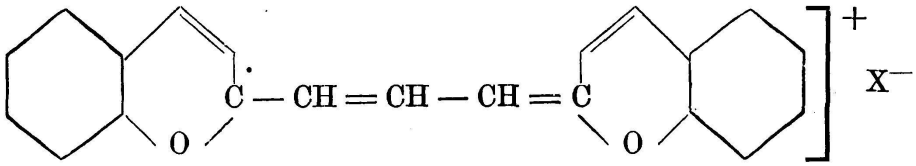
Von dieser Tatsache ausgehend wurde vermutet, dass auch die -O-Analogen zu den Pyridino- und Chinocyaninen, die bisher unbekannten „Pyrylocyanine", tieferfarbig sein müssten als diese. Es gelang nun, zahlreiche Vertreter der neuen Farbstoffklasse zu synthetisieren. Der Vergleich mit den — z. T. ebenfalls erstmalig dargestellten — Pyridinanalogen ergab die Bestätigung der Voraussage in vollem Umfang. So ist das Pseudo-iso-cyanin I gelbrot, das analoge Pyrylocyanin II aber



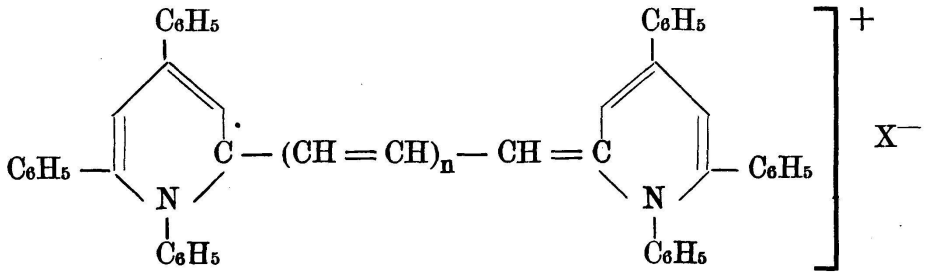



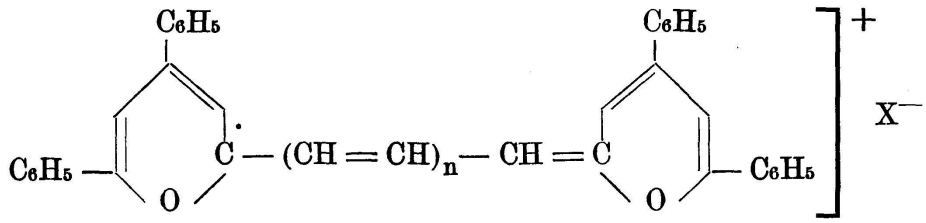

rhodaminrot. Der bathochrome Effekt beträgt 20 m$\mu$. Bei den entsprechenden Tricyaninen ist die farbvertiefende Wirkung des O-Ringschlusses wesentlich grösser: Das Pinacyanol III hat drei Maxima bei 607, 561, 526 m$\mu$, das Dibenzopyrylocyanin IV jedoch bei 676, 649, 622 m$\mu$! Noch stärkere Unterschiede bestehen zwischen den Farbstoffreihen V

III. 

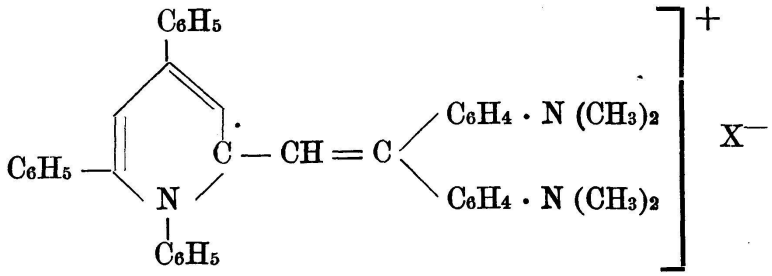
IV. 

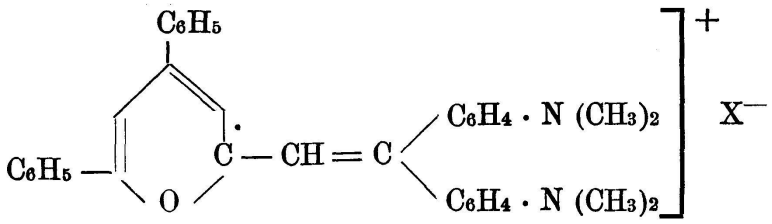
und VI. Bei den Monocyaninen der Reihe VI (n = O) beträgt der Sprung nach längeren Wellen gegenüber Reihe V rund 110 m$\mu$, bei den Tricyaninen (n = 1) sogar rund 160 m$\mu$. Die allergrössten Verschiebungen des Absorptionsmaximums wurden jedoch bei den unsymmetrischen Pyry-

V. 

VI. 

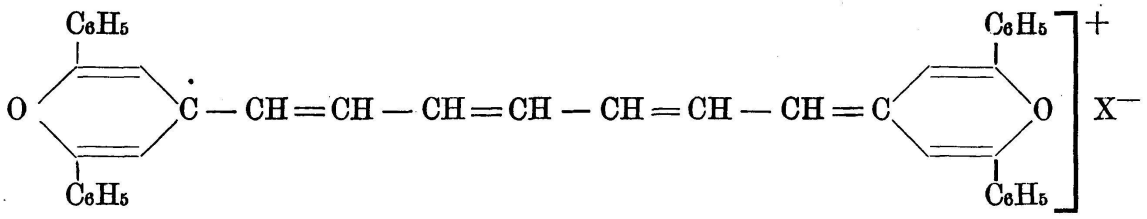
lomethinen festgestellt. So ist das Pyridinomethin VII blaurot, das Pyrylomethin VIII jedoch blaugrün. Die Maxima sind 494 m$\mu$ und 725 m$\mu$.

VII. 

VIII. 

Der Ruck nach längeren Wellen macht 230 m$\mu$ aus. d. h. fast ⅔ der ganzen Spektralbreite !

Das Gebiet wurde noch in verschiedener Richtung ausgebaut. Eine grosse Zahl interessanter Varianten wurde dargestellt. Zu diesen Synthesen wurden zum Teil neuartige Ausgangsmaterialien und Methoden angewandt. Aus dem umfangreichen Tatsachenmaterial sei das Hep-



tamethin hervorgehoben. Es besitzt Maxima bei 938, 822, 728 m$\mu$; zwei der Maxima liegen schon im Ultrarot !

Die Cyanine der Pyridinreihe sind wesentlich hydriolysenbeständiger als die Pyrylocyanine, d. h. das ionoide C-Atom (durch . hervorgehoben) der Pyrylocyanine lagert leichter Hydroxylionen u. a. an als das ionoide C-Atom der Pyridinocyanine. Es besitzt somit eine grössere Elektronenaffinität. Daraus ergibt sich : Ein positiv ionoides Atom ist optisch um so wirksamer, je grösser seine Elektronenaffinität ist. Dieser Satz hat grundlegende Bedeutung; seine Gültigkeit wurde nämlich bei allen Farbsalzen bestätigt gefunden.

Der Vortrag ist ein knapper Auszug aus umfangreichen Arbeiten, die in den Jahren 1930—1938 in Bonn ausgeführt wurden, gemeinsam mit A. Bellefontaine (unsymmetrische Pyrylomethine), Frl. A. Grüne (unsymmetr. Benzopyrylomethine u. a.), O. Riester (symmetr. und unsymmetr. Pyrylocyanine), W. Stevens (Methine der Tetrahydroxanthyliumreihe).

**9.** Kurt Huber (Bern). — *Zum Chemismus des Kristallwachstums.*

Während die abstrakte Betrachtungsweise der Kristallbildung, wie sie namentlich von Kossel und Stranski angelegt und entwickelt wurde, die Kristallmorphologie auf die Gittervorstellung in Verbindung mit der elektrostatischen Auffassung der chemischen Bindung zurückführt, sucht die reale Betrachtungsweise die Kristalle als Ergebnis des Kristallisationsvorganges als Ganzes zu beschreiben und Beziehungen zu den chemischen Vorgängen, die mit dem Kristallwachstum verknüpft sind, herzustellen. Es ist zu beachten, dass die erwähnten theoretischen Überlegungen nur unter sehr idealisierten Bedingungen volle Geltung besitzen; in der Natur aber überlagern sich stets die Wirkungen des umgebenden Mediums dem Formwillen der kristallisierenden Substanz.

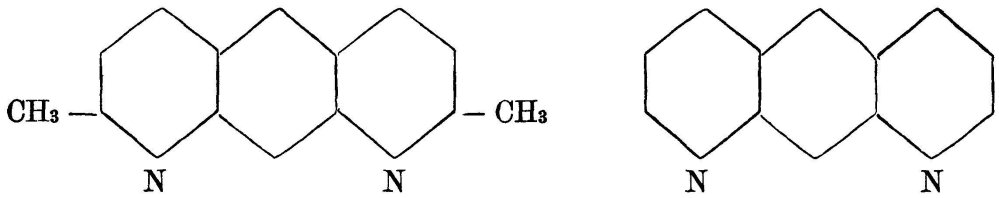
Ein derartiges Zusammenwirken verschiedener Faktoren in der Kristallbildung erzeugt typische Erscheinungen, die sich in mannigfaltiger Art äussern können. Dies wird an Hand von drei Beispielen

erläutert, die im allgemeinen nicht im Zusammenhange genannt werden, aber doch auf die selben Grundlagen zurückgehen, nämlich am sog. Haarkupfer (vgl. Z. Krist. *96* [1937] 287), an Somatoiden (vgl. Helv. chim. acta *18* [1935] 858) und an Vizinalerscheinungen (ein Aufsatz über „Vizinalen und Somatoide" ist in der Z. Krist. im Erscheinen begriffen).

Das Wesentliche und Gleichartige bei allen angeführten Phänomenen liegt darin, dass ein systemeigener, zwangsläufig auftretender, angliederungsfähiger Formungsstoff, der aus beweglichem Material besteht, in den Vorgang des Kristallwachstums eingreift.

**10.** Paul Ruggli (Basel). — *„Synthese des linearen Benzo-dipyridiens."*

Wenn man versucht, an einen Benzolkern zwei Pyridinkerne anzugliedern, etwa mittels der Reaktion von Skraup, so entstehen angulare Verbindungen, die sog. Phenanthroline. Unser Bestreben, ein linear gebautes „Doppel-chinolin" der Formel II darzustellen, wurde unter Mitarbeit der HH. P. Hindermann und H. Frey auf folgendem Wege verwirklicht. Durch Kondensation von 4,6-Diamino-isophtalaldehyd mit Verbindungen, welche die Gruppe $-CO \cdot CO_2-$ enthalten, lassen sich zahlreiche heterocyclische Verbindungen der linearen Benzo-dipyridin-Reihe herstellen. Als Beispiel sei nur der Umsatz mit zwei Mol Acetessigester erwähnt, der nach Verseifung und Abspaltung des Carboxyls das lineare Dimethyl-benzodipyridin der Formel I ergibt.




I II

Die Substanz verhält sich wie ein wahres „Doppel-chinaldin" und zeigt nach beiden Seiten hin die Kondensationsfähigkeit der Methylgruppen mit Aldehyden und andern geeigneten Verbindungen. Da eine Eliminierung der Methylgruppen auf dem gewöhnlichen Wege der Oxydation auf Schwierigkeiten stiess, wurde eine Bromierung vorgenommen und die entstehenden Gruppen $-CBr_3$ mit Oleum zu Carboxyl verseift, das sich schliesslich abspalten liess und zum linearen Benzodipyridin der Formel II führte. Die Einzelheiten werden im Oktoberheft der Helvetica chimica Acta mitgeteilt werden.

**11.** Emile Briner (Genève). — *Adsorption et dosage de l'ozone de l'air au moyen du gel de silice refroidi.*

La méthode suivie s'inspire de celle qui est pratiquée pour extraire les gaz très rares (krypton, xénon) de l'air atmosphérique. On a

fait passer un volume suffisant (12 mètres cubes) d'air dans un tube renfermant du silica-gel granulé et immergé dans un bain réfrigérant ($CO_2$ solide-alcool, température —60° à —70°). Pour déceler et doser l'ozone adsorbé il a été nécessaire de traiter ensuite le silica-gel par une solution d'iodure de potassium. L'analyse du iode libéré a conduit comme teneur de l'air en ozone à la valeur $0{,}8 \cdot 10^{-8}$ qui est de l'ordre des concentrations ($0{,}7$ à $1.10^{-8}$) trouvées à l'altitude de 400 à 500 m par des méthodes physico-chimiques et optiques.