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: 116 (1935)

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 und Montag, 18. und 19. August 1935

Präsident: Prof. Dr M. Duboux (Lausanne)
Aktuar: Dr F. Chastellain (Lausanne)

1. H. Rupe (Basel). — *Die katalytische Reduktion des Amygdalins.*

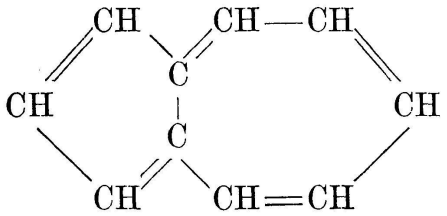
Kein Referat eingegangen.

2. P. Ruggli (Basel). — *Die chromatographische Adsorptions-Analyse wässeriger Anilinfarbstoff-Lösungen.*

Kein Referat eingegangen.

3. Al. St. Pfau et Pl. Plattner (Genève). — *Über Naphtazulen $C_{10}H_8$, den Grundkörper der natürlichen Azulene.*

Es wurde gefunden, dass sich die natürlichen Azulene von folgendem blauen Kohlenwasserstoff, der als Naphtazulen bezeichnet wird, ableiten:



4. J. Heer-Taeschler (Basel). — *Oxydation von sauren Estern zweibasischer Säuren mit Kaliumpersulfat.*

Ich habe gefunden, dass es möglich ist, Elektrosynthesen (Kolbesche Synthese), wie sie A. C. Brown und James Walker ausgeführt haben, unter Anwendung rein chemischer Oxydationsmittel nachzuahmen.

Ich oxydierte die Monoäthylester der Malonsäure, Dimethylmalonsäure und der Bernsteinsäure mit Kaliumpersulfat und erhielt als Reaktionsprodukte die Diäthylester der Bernsteinsäure, Tetramethylbernsteinsäure und der Adipinsäure, also die gleichen Produkte, wie man sie bei der Elektrolyse der Salze der oben angeführten Halbester erhält.

Daneben erhielt ich als weitere Oxydationsprodukte die Äthylester von gesättigten und ungesättigten einbasischen Säuren, welche ebenfalls den Elektrolysenprodukten entsprechen.

Ich ziehe daraus den Schluss, dass zwischen dem Entladungsvorgang von Anionen und der anodischen Oxydation kein grundsätzlicher Unterschied besteht, und dass die Kolbesche Synthese im Grunde genommen eine Oxydationserscheinung ist.

5. E. Briner (Genève). — *Nouvelles contributions à l'étude de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.*

L'auteur résume les résultats obtenus dernièrement dans ce domaine avec plusieurs collaborateurs.

Il a été constaté (recherches en collaboration avec A. Gelbert) que soumis à l'ozone, la vanilline, l'héliotropine et l'aldéhyde anisi que se comportent comme les autres aldéhydes et sont oxydés en acide avec participation à l'oxydation de l'oxygène diluant l'ozone. La mobilisation par l'ozone de l'oxygène pour l'oxydation a été reconnue aussi dans l'oxydation de divers hydrocarbures: propane, butane, hexane (recherches avec J. Carceller et C. Djabri), dès que l'on opère à une température suffisamment élevée.

Au sujet du mécanisme de cette action de l'ozone, il a été établi qu'elle se manifestait dans les oxydations s'accomplissant par des réactions en chaînes. Une explication du phénomène est basée sur le supplément d'énergie dégagé à l'origine lors de la réaction d'une molécule du corps oxydable avec une molécule d'ozone dont un des atomes d'oxygène est particulièrement actif. Ce supplément d'énergie favorisera par une sorte de couplage la création des chaînes de réaction; car, à l'origine de ces chaînes, il y a toujours un processus endoénergétique, que ce soit la fourniture de la chaleur d'activation des molécules ou la production de radicaux ou d'atomes libres.

6. A. Winterstein (Basel). — *Zur Kenntnis krebserregender Kohlenwasserstoffe.*

Wir verdanken *E. L. Kennaway, J. W. Cook* und Mitarbeitern eine tiefergründige Erkenntnis über die Beziehungen zwischen der Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer krebserregenden Wirkung. Von 140 bis jetzt auf ihre karzinogene Wirkung geprüften Kohlenwasserstoffen lassen sich 69 vom 1,2-Benz-anthracen (I) ableiten.

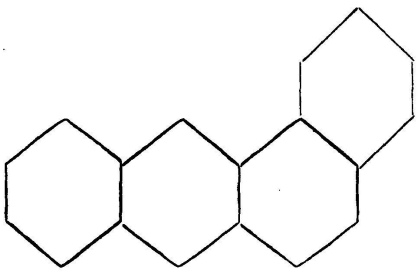
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die krebserregende Wirkung von Teeren und Pechen (Schürch und Winterstein) sowie über die chromatographische Trennung und Reindarstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Winterstein, Vetter und Schön) ergab sich uns für die vorliegende Untersuchung folgende Fragestellung:

1. Inwieweit unterscheidet sich das von uns auf chromatographischem Wege gereinigte 3,4-Benzpyren (II) in seiner krebserregenden Wirkung von demjenigen *Cooks* und von demjenigen von *Maisin* und *Liégeois?*

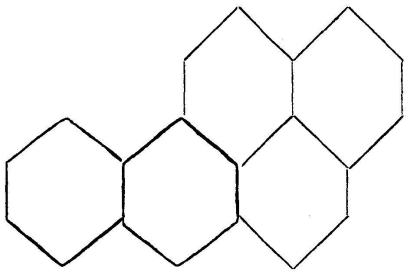
2. Ist die krebserregende Wirkung des 3,4-Benzpyrens streng spezifisch oder können gewisse Veränderungen am Molekül vorgenommen werden, ohne dass die Wirkung verloren geht?

3. Ist das in den Handelspräparaten von Chrysen enthaltene 1,2-Benzcarbazol (III) für die von *Twort* und *Fulton* beobachtete krebserregende Wirkung verantwortlich zu machen?

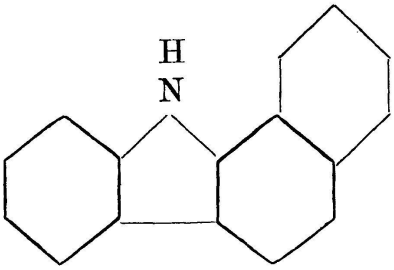
4. Ist 3,4-Benzpyren geeignet, experimentelle Tumoren zu erzeugen, die zu weiteren pathologisch-anatomischen und therapeutischen Versuchen verwendet werden können?



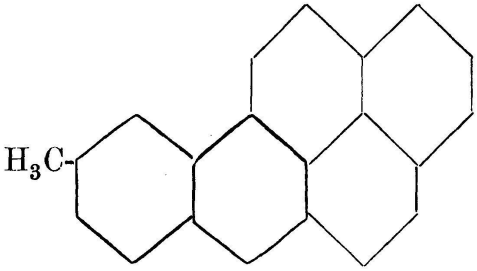
I



II



III



IV

Das für unsere Versuche verwendete 3,4-Benzpyren war synthetisch gewonnen und auf chromatographischem Wege sorgfältig gereinigt worden. In Schmelzpunkt, Löslichkeit und Kristallform unterschied es sich nicht von dem von *Cook* verwendeten Präparat, war aber mehr zitronengelb gefärbt, während das *Cooksche* 3,4-Benzpyren, wahrscheinlich infolge Anwesenheit kleiner Mengen von Selen mehr orangegelb gefärbt war. Im Vergleich zu dem von *Maisin* verwendeten Präparat schmolz das unsrige schärfer und mehrere Grade höher, so dass anzunehmen ist, dass die belgischen Forscher ein nicht ganz einheitliches 3,4-Benzpyren in Händen hatten.

Die Zeit, die in unseren Versuchen bis zur Entstehung von Warzen und Karzinomen bei Pinselung mit 3,4-Benzpyren notwendig war, entspricht im grossen und ganzen den Befunden von *Maisin* und *Liégeois*. Ebenso wie diese Forscher beobachteten wir das Auftreten von Karzinomen bei Applikation nicht zu verdünnter Benzpyrenlösungen (ca. 0,5 %) nach etwa 70 Tagen. Nach Pinseln von Benzpyrenlösungen, die weniger als 0,1 % Benzpyren enthielten, traten die Karzinome sehr viel später auf. Unsere Befunde decken sich also einerseits mit denjenigen von *Cook*, anderseits mit denjenigen von *Maisin* und *Liégeois*. Wir neigen daher zur Annahme, dass die von *Maisin* und *Liégeois* beobachtete höhere Aktivität ihres Benzpyrens darauf zurückzuführen ist, dass stärkere Benzpyrenlösungen verwendet wurden.

Während wir über die Abhängigkeit der krebserregenden Wirkung von Ringgefüge aromatischer Kohlenwasserstoffe durch die Arbeiten von *Cook* und Mitarbeitern schon gut unterrichtet sind, sind unsere Kenntnisse über die Wirkung von Derivaten krebserregender Kohlenwasserstoffe noch gering. In orientierenden Versuchen konnten wir feststellen, dass die krebserregende Wirkung des 3,4-Benzpyrens schon durch verhältnismässig geringfügige Veränderungen am Molekül verlorengeht. So ist z. B. das Tetrahydro-Benzpyren nicht karzinogen. Bemerkenswerterweise führt die Einführung einer Methylgruppe (IV) in das Benzpyrenskelett zum Verlust der karzinogenen Wirkung.

Mit 1,2-Benzcarbazol konnte in einigen wenigen Fällen bei der Maus Karzinom erzeugt werden.

Der experimentellen Krebserzeugung durch chemisch genau definierte Substanzen kommt für die Krebsforschung grosse theoretische und praktische Bedeutung zu. Es ergibt sich die Möglichkeit, bei Arbeiten mit experimentellen Tumoren wenigstens die krebserregende Noxe gleichmässig und genau definiert zu benützen. Am günstigsten für die Krebserzeugung bei der Maus scheinen Benzpyrenlösungen von $0{,}_1 - 0{,}_5$ % zu sein. Das Benzpyren ist geeignet, in der experimentellen Krebsforschung das Arbeiten mit Steinkohlenteer und zum Teil mit den sogenannten Impftumoren zu ersetzen. Es gelingt, mit 3,4-Benzpyren bei einem grossen Teil der in Versuch genommenen Tiere in verhältnismässig kurzer Zeit echte Karzinome zu erzeugen.

In extenso „Zeitschr. für physiol. Chemie“, *236*, 79 (1935).

7. O. Schürch (Zürich). — *Zur Kenntnis krebserregender Kohlenwasserstoffe.*

Als Ergänzung zu dem Vortrag Winterstein möchte ich kurz auf die praktisch-klinische und die experimentelle Bedeutung der vorgetragenen Untersuchungen hinweisen. Die Versuche von *Fiebiger* mit Spiroptratumoren am Rattenmagen und besonders die Versuche von *Yamagiwa* und *Itchikawa,* mit experimentellen Teercarcinom beim Tier, haben die Krebsforschung um ein gutes Stück weitergebracht. Die Pinselungsversuche mit Teer erlaubten erstmals, bei einer grossen Zahl von Tieren Krebs zu erzeugen, der sich in nichts von den spontanen Carcinomen des Menschen unterscheidet. Besonders gut liess sich an Hand der experimentellen Teercarcinome die Entstehung der Carcinome aus der normalen Haut beobachten. Es bestehen eine Unsumme experimenteller Arbeiten über Teerkrebs, besonders in pathologisch-anatomischer Hinsicht. Man hat aber auch begonnen, an Hand der experimentellen Teercarcinome mehr die dispositionellen Faktoren, die zur Entstehung des Carcinoms notwendig sind, kennenzulernen, die Frage, warum bestimmte Tiere oder Tierarten mehr oder weniger leicht an Krebs erkranken und welche allgemeine Schädigungen es braucht, um den Organismus zu Krebsentstehung breit zu machen. Es gelingt z. B. mittels Steinkohlenteer ein Tier allgemein zu schädigen in dem Sinn, dass lange nach Aussetzen der Teerbehandlung ein äusserlich normales Tier schon

auf eine geringe Schädigung hin, ein mechanisches Trauma oder eine Verbrennung, an Krebs erkrankt, und zwar nicht an der Stelle, wo der Teer angewandt worden ist. Schliesslich sind die experimentellen Teercarcinome ein günstiges Objekt, um therapeutische Methoden zu prüfen. In dieser Hinsicht ist viel gearbeitet worden, aber wie Sie wissen, wenig erreicht. Wenn dies so ist, so liegt es weniger an den Teercarcinomen als an unseren schlechten therapeutischen Methoden. Für diese experimentelle Krebsforschung sind Versuche mit chemisch reinen Substanzen ein neuer Fortschritt. Nicht jeder Steinkohlenteer ist Krebserzeuger und die krebserzeugende Wirkung ist auch bei sogenannten wirksamen Teeren sehr verschieden. Die Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen schaffen eine Unsicherheit weg. Wir bekommen, wenn wir mit ihnen arbeiten, ein gleichmässiges, hochwirksames, krebserzeugendes Agens. Es bleiben bei experimentellen Krebserzeugungen ja noch genügend unbekannte Faktoren. Ich erinnere nur an die Disposition: Tierart, Stamm, Rasse und Individuum. Gerade diese dispositionellen Faktoren, die immer mehr in den Vordergrund des Interesses rücken, können mit einem gleichmässig wirkenden, krebserzeugenden Agens noch besser geprüft werden.

Was die praktisch-klinische Bedeutung dieser Untersuchungen betrifft, so ist folgendes zu sagen: Wir kennen heute bei einer Reihe von Krebsarten des Menschen das krebsauslösende Agens. Wir wissen, dass Abkömmlinge der Kohle, des Rohpetrols, krebserzeugend wirken. Wir kennen sogenannte Berufscarcinome, die praktisch von grösster Bedeutung sind. Wir kennen auch Krebserzeugung durch Arsen, durch Anilinfarbstoffe, durch Licht, durch Röntgenstrahlen, durch Radium. Mit allen diesen krebserzeugenden Agentien ist es auch gelungen, Krebs zu erzeugen, und zwar Krebs von der gleichen Form und der gleichen Lokalisation wie beim Menschen. Die Kenntnis dieser Krebsformen, das experimentelle Studium der Entstehungsbedingungen, hat uns wenigstens bei einer kleinen Zahl von Carcinomen ermöglicht, die idealste Krebsbehandlung, nämlich die Prophylaxe, zu betreiben.

Nach unserer Auffassung ist die Zeit noch weit, bis wir ein wirksames Krebsheilmittel kennen, wenn wir überhaupt je soweit kommen. Versuche in dieser Hinsicht sind bis heute zum weitaus grössten Teil auch rein spekulativ. Die Untersuchungen, wie z. B. die mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, zeigen aber Wege der Krebsforschung, die nach unserer Auffassung mühsamer, aber nützlicher sind: z. B. solche nach ähnlichen krebserregenden Substanzen in unserer Umwelt, Forschung nach chemisch verwandten krebserregenden Substanzen, die im Körper selbst entstehen und vielleicht dort eine krebserzeugende Wirkung haben. Die Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erleichtern aber vor allem die Forschung nach der allgemeinen und lokalen Krebsdisposition.

8. E. Waser (Zürich). — *Über die Bestimmung von Lösungsmittelresten im koffeinfreien Kaffee.*

Man arbeitet in einem von Ornfelt ausgebildeten Apparat, der unge-

fähr demjenigen von Dean und Stark entspricht,[1] aber mit Glasschliff und einem intensiv wirkenden Kugelringkühler ausgestattet ist. 1 Kilogramm gerösteter und frisch gemahlener Kaffee wird in dem 5 l-Kolben mit $2^1/_2$ Liter Wasser versetzt und nach Aufsetzen des Zwischenstücks und des Kühlers zu lebhaftem Sieden erhitzt. Die allfällig im koffeinfreien Kaffee noch befindlichen Lösungsmittelreste sammeln sich in dem Messrohr, soweit sie nicht in der relativ grossen Menge siedenden Wassers löslich sind oder hydrolisiert werden und können isoliert und nach bekannten Methoden identifiziert werden. Der Apparat eignet sich vorläufig für die approximative Bestimmung von Lösungsmitteln, die schwerer als Wasser sind. Wesentliche Faktoren, welche der quantitativen Erfassung der gechlorten Kohlenwasserstoffe im Wege stehen, sind die Löslichkeit derselben auch in siedendem Wasser und ihre Zersetzlichkeit bei längerem Erhitzen. Ferner wird berichtet über eine von Jujiwara angegebene Farbenreaktion, die möglicherweise zur Verfeinerung der soeben geschilderten Methode herangezogen werden kann. Diese Reaktion ist charakteristisch für alle bisher untersuchten gechlorten Kohlenwasserstoffe, nicht aber für Brom- und Jodverbindungen.

9. W. D. Treadwell (Zürich). — *Zur Kenntnis der Valenz-Chemie der Schwefelphosphorverbindungen.*

Kein Referat eingegangen.

10. Th. Zürrer (Zürich). — *Die Reinigung von Kohlen für die Spektral-Analyse.*

Kein Referat eingegangen.

11. P. Karrer (Zürich). — *Über Flavine.*

Kein Referat eingegangen.

12. M. Duboux et J. Rochat (Lausanne). — *Activité des ions Hydrogène et vitesse d'inversion du saccharose dans les milieux chlorhydriques.*

L'inversion du saccharose en milieu acide, suivant la réaction

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

a fait l'objet de nombreuses recherches cinétiques tendant à prouver que la réaction est catalysée soit par les seuls ions $H^{\cdot}$, soit par les ions $H^{\cdot}$ et les molécules neutres non dissociées (théorie dualiste de la catalyse). Dans la première hypothèse, la constante de vitesse k doit être proportionnelle à la concentration des ions $H^{\cdot}$ mesurée par la méthode des conductibilités électriques, ce qu'on exprime par la relation

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

[1] Bömer, Juckenack und Tillmanns, Handbuch der Lebensmittelchemie 1935, II. Teil, S. 556.

Dans la seconde, la constante de vitesse sera proportionnelle à la fois à la concentration des ions $H^{\cdot}$ et à celle des molécules neutres:

$$k = k_H [H^{\cdot}] + k_M [M] \qquad (2)$$

k_H et k_M étant les facteurs de proportionnalité correspondant aux ions $H^{\cdot}$ et aux molécules non dissociées.

En se basant sur des données tirées de la littérature, Duboux et Mermoud[1] ont montré que, dans le cas où le catalyseur est l'acide chlorhydrique en solution concentrée, les équations précédentes ne s'appliquent plus du tout, et que le phénomène d'inversion du saccharose est expliqué d'une façon beaucoup plus conforme aux faits expérimentaux en faisant appel à la théorie thermodynamique de l'activité des ions. La vitesse d'inversion est en réalité proportionnelle à l'activité a_H des ions $H^{\cdot}$ en solution:

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

l'activité a_H étant mesurée par la méthode des différences de potentiel.

A l'appui de cette théorie, on peut invoquer le fait suivant bien connu: on sait que la constante de vitesse et l'activité des ions $H^{\cdot}$ croissent l'une et l'autre très rapidement avec la concentration de l'acide, ou lorsqu'on ajoute un chlorure à la solution acide. On pouvait donc prévoir un parallélisme entre k et a_H, ou encore un rapport k/a_H sensiblement constant, quelle que soit la concentration de l'acide catalyseur.

Nous nous sommes proposé de vérifier expérimentalement la relation (3) par des mesures d'activité d'ions $H^{\cdot}$ et de vitesses de réaction effectuées dans les mêmes milieux contenant 11,12 % de saccharose et à la même température de 25°. Le catalyseur était soit HCl, soit un des mélanges suivants: HCl + NaCl, HCl + NH_4Cl, HCl + $MgCl_2$. Lorsque l'acide était pur, la molalité (nombre de mol.-gr. par litre de dissolvant) variait de 0,1 à 4,2; dans le cas des mélanges acide-sel, les proportions de sel et d'acide variaient, mais la molalité totale restait constante et égale à 4.2.

Les mesures de vitesse de réaction ont été effectuées par la méthode optique et les constantes k calculées par la formule

$$k = \frac{1}{t} lg \frac{a_o - a_\infty}{a_t - a_\infty}.$$

L'activité des ions $H^{\cdot}$ a été obtenue par l'étude des piles à un liquide du type suivant

$$H_2/HCl/Hg_2Cl_2/Hg$$

dont la force électromotrice est donnée par l'expression

$$E = E_o - \frac{RT}{F} lg_e\, a_H\, a_{cl}.$$

Connaissant les constantes E_o, R, F, T et, d'autre part, l'activité a_{cl} de l'ion Cl' — qu'on peut toujours calculer à l'aide des postulats

[1] Helv. Chim. Acta, *11*, 583 (1928).

de Mac Innes et de la formule de Harned — on détermine facilement l'activité des ions $H^{\cdot}$ dans les milieux chlorhydriques.

Le résultat de ces recherches a été de confirmer l'hypothèse faite par l'un de nous, à savoir que la constante de vitesse est, dans tous les cas, proportionnelle à l'activité des ions $H^{\cdot}$. Le rapport k/a_H reste sensiblement constant quelles que soient la concentration de l'acide chlorhydrique et la proportion de chlorure par rapport à l'acide. Dans les mélanges où l'activité des ions $H^{\cdot}$ varie de 1 à 2000 et la constante de vitesse de 1 à 1600, la variation du rapport k/a_H ne dépasse guère 40 %, ce qui est relativement négligeable. La théorie thermodynamique de l'activité des ions paraît donc devoir rendre de grands services pour interpréter les réactions catalysées par les acides forts en solutions concentrées.