

Sektion für Chemie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **119 (1938)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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.

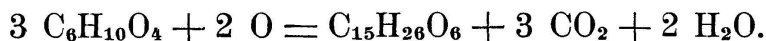
2. LOUIS CHARDONNENS, JOSEF VENETZ et PETER HEINRICH (Fribourg).
Sur l'aptitude réactionnelle du groupe méthylrique.

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-méthoxystyryl)-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.

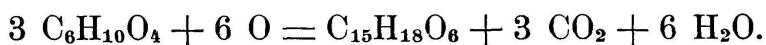
Dans le 4-méthyl-3-nitro-azobenzène, le groupe méthyle est réactif aussi. Ce composé ne se condense pas, il est vrai, avec les aldéhydes ; mais il se condense, par contre, en milieu alcoolique en présence de carbonate de sodium, avec la p-nitroso-diméthylaniline. Par analyse chromatographique de la solution 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.*

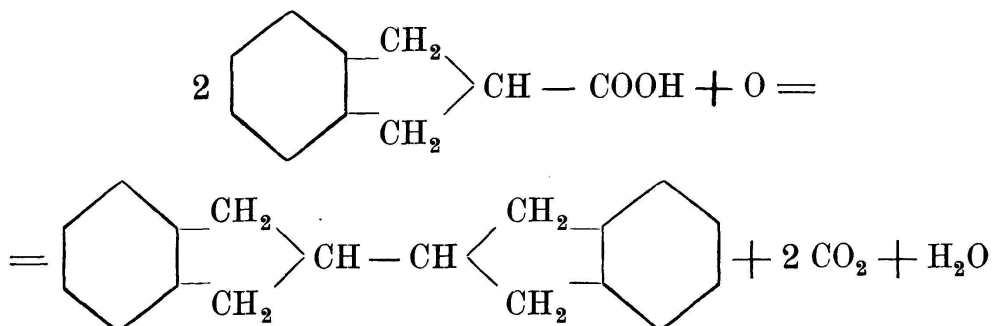
1. Bouveault hat bei der Elektrolyse von saurem Bernsteinsäure-ester neben dem normalen Elektrolysenprodukt Adipinsäure-ester einen höher siedenden Ester erhalten von der Formel $C_{15}H_{26}O_6$ als Ergebnis einer weiter fortgeschrittenen Oxydation, nach



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



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 elektrolysierten 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 Alkylnitrats 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 Alkylnitrats, 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



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^{\cdot} , ce qu'exprime la relation

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

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^{\cdot}) , 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



Le voltage de ces piles est donné par la formule

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

qui permet d'obtenir l'activité a_H des ions H^{\cdot} dès qu'on connaît les constantes E_0 , R , F , T .

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

1^o 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

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

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^o 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 $a_H = (\text{H}^{\cdot})$, 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^{\cdot} 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.

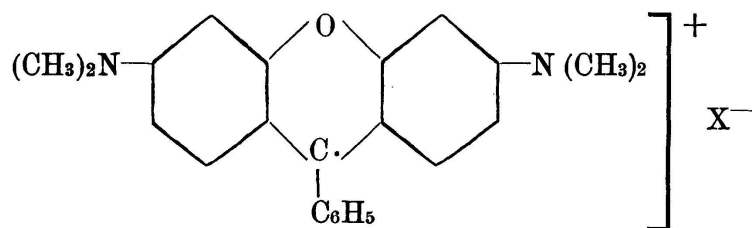
Si, par contre on traite l'amine par de l'alcali, pendant quelque temps, il se forme par perte d'ammoniac, la 2,4-diméthyl-1-formyl-anthraquinone mélangée probablement un peu de l'alcool correspondant. Par traitement aux oxydants on obtient uniquement l'aldéhyde. Ce nouveau produit cristallise dans le 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.*

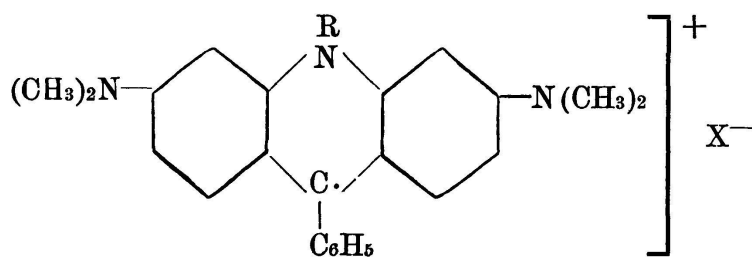
La phœnicine, pigment isolé en 1933 par Friedheim et qui remplit probablement dans le micro-organisme les fonctions de catalyseur d'oxydation, répond à la formule $C_{14} H_{10} O_6$. C'est un acide bilasique qui donne une forte réaction colorée en présence de chlorure ferrique; il fournit un diacétate 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

8. ROBERT WIZINGER (Zürich). — *Über Pirylocyanine.*

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

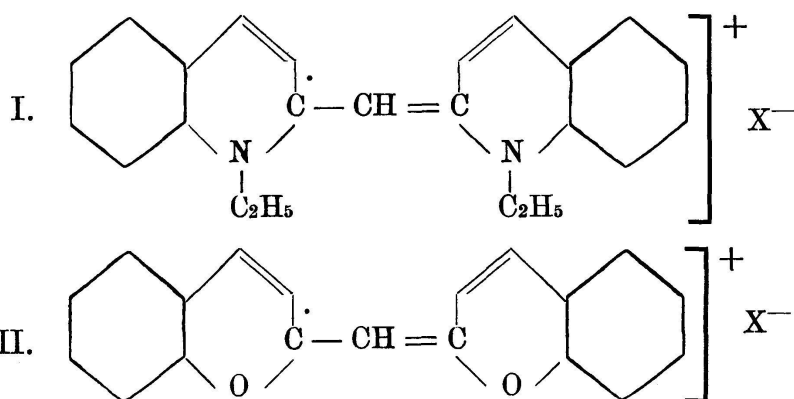


blaurot

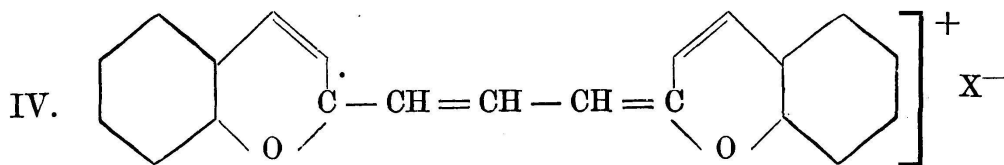
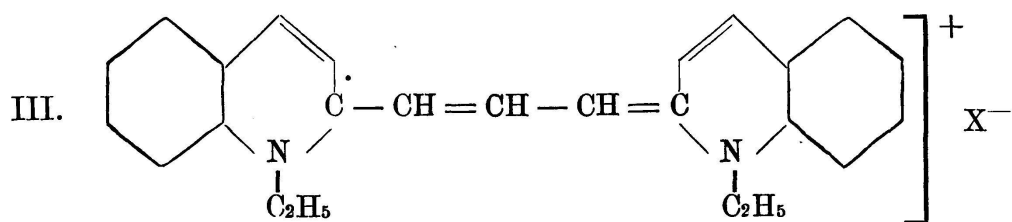


orange

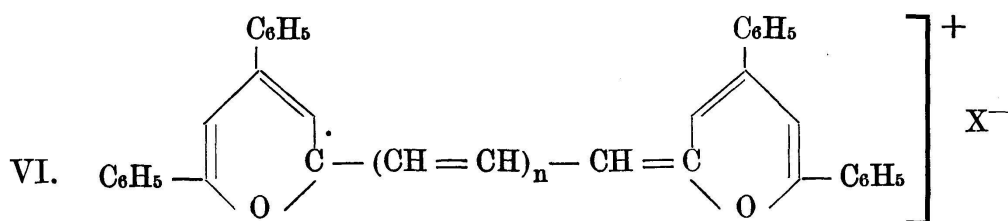
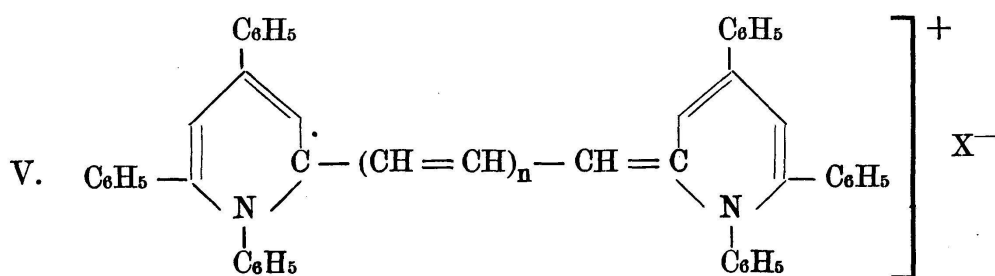
Von dieser Tatsache ausgehend wurde vermutet, dass auch die -O-Analogen zu den Pyridino- und Chinocyaninen, die bisher unbekanntes „Pirylocyanine“, tieferfarbig sein müssten als diese. Es gelang nun, zahlreiche Vertreter der neuen Farbstoffklasse zu synthetisieren. Der Vergleich mit den — z. T. ebenfalls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



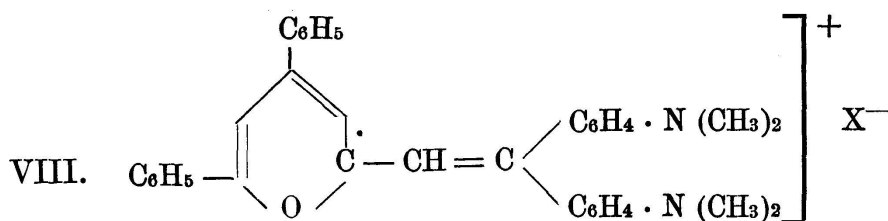
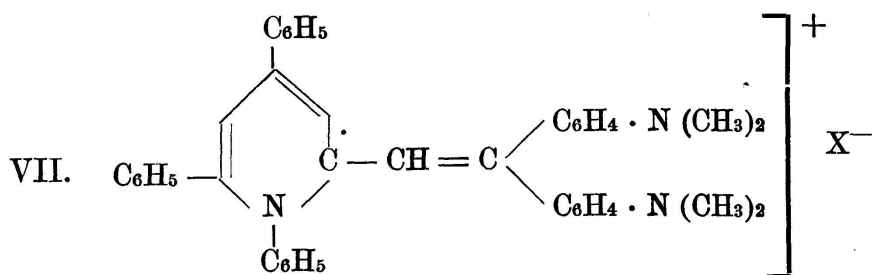
rhodaminrot. Der bathochrome Effekt beträgt $20\text{ m}\mu$. Bei den entsprechenden Tricyaninen ist die farbvertiefende Wirkung des O-Ringschlusses wesentlich grösser: Das Pinacyanol III hat drei Maxima bei $607, 561, 526\text{ m}\mu$, das Dibenzopyrylocyanin IV jedoch bei $676, 649, 622\text{ m}\mu$!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



und VI. Bei den Monocyaninen der Reihe VI ($n=0$) beträgt der Sprung nach längeren Wellen gegenüber Reihe V rund $110\text{ m}\mu$, bei den Tricyaninen ($n=1$) sogar rund $160\text{ m}\mu$. Die allergrössten Verschiebungen des Absorptionsmaximums wurden jedoch bei den unsymmetrischen Pyry-

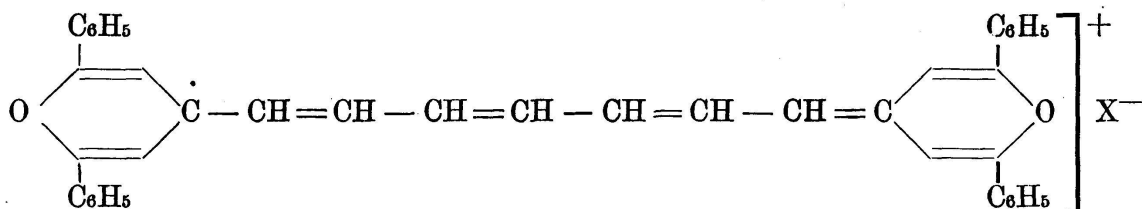


lomethinen festgestellt. So ist das Pyridinomethin VII blaurot, das Pyrylomethin VIII jedoch blaugrün. Die Maxima sind $494\text{ m}\mu$ und $725\text{ m}\mu$.



Der Ruck nach längeren Wellen macht 230 $m\mu$ aus. d. h. fast $\frac{2}{3}$ 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 Porylocyanine, d. h. das ionoide C-Atom (durch . hervorgehoben) der Porylocyanine 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 Porylomethine), Fr. A. Grüne (unsymmetr. Benzopyrylomethine u. a.), O. Riester (symmetr. und unsymmetr. Porylocyanine), W. Stevens (Methine der Tetrahydroxanthylumreihe).

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

fait passer un volume suffisant (12 mètres cubes) d'air dans un tube renfermant du silica-gel granulé et immergé dans un bain réfrigérant (CO₂ 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 $1 \cdot 10^{-8}$) trouvées à l'altitude de 400 à 500 m par des méthodes physico-chimiques et optiques.