

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): **131 (1951)**

PDF erstellt am: **10.07.2024**

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

Samstag und Sonntag, den 29. und 30. September 1951

Präsident: Prof. Dr. L. CHARDONNENS (Fribourg)

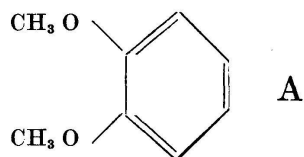
Sekretär: Dr. E. KURTH (Basel)

1. EDGARDO GIOVANNINI (Fribourg). – *Contribution à l'étude de la désaromatisation.*

L'effet *Mills-Nixon* consiste, si l'on admet un certain langage, dans une localisation des doubles liaisons ou, mieux, dans une prédominance d'une formule kékuléienne, considérée comme formule limite, par rapport à la formule limite complémentaire ou, d'une manière plus générale, d'une formule limite par rapport à toutes les autres. Puisque cet effet est en général accompagné d'une diminution de ce que l'on appelle le caractère aromatique et d'une émergence correspondante du caractère oléfinique, on peut l'appeler aussi une désaromatisation. La cause de cette désaromatisation dans l'effet *Mills-Nixon* est un effet stérique: la chaîne méthylénique de l'hydrindène – nous voulons considérer uniquement l'effet *Mills-Nixon* de cette substance – garde sa configuration tétraédrique, donc des angles valenciels pratiquement rigides et impose de ce fait un angle de soudure d'environ 108° ; il en résulte une rupture de la symétrie sénnaire propre de la molécule benzénique et une autre répartition des électrons π .

Nous avons voulu étudier si un cas semblable pouvait être observé dans un dérivé du benzène, dans lequel la localisation des doubles liaisons ne serait pas due à un effet stérique tel qu'il se présente dans l'effet *Mills-Nixon* de l'hydrindène, mais à la présence de deux groupements polaires en position ortho. L'effet, qui peut être rangé parmi les effets ortho, mais avec un caractère un peu spécial, pourrait permettre d'intéressantes conclusions théoriques. Nos essais, qui n'ont fait que commencer, ont porté d'abord sur un dérivé benzénique orthobisubstitué par deux groupements polaires égaux, le vétratole. Parmi les preuves que *Mills* et *Nixon* d'abord et d'autres auteurs ensuite ont apportées à l'hypothèse de la localisation des doubles liaisons dans l'hydrindène, nous avons étudié jusqu'ici la position de copulation de l'hydroxy-4-vétratole et la position de cyclisation dans la réaction de *Skraup* sur l'amino-4-vétratole. L'étude des autres réactions est en

cours. Les résultats obtenus concordent avec l'hypothèse d'une localisation des doubles liaisons selon la formule A: ou, autrement dit, si l'on remplace le mécanisme de la substitution aromatique de *Wieland*,



adopté par *Mills* et *Nixon*, par celui actuellement admis d'une S_E , ces résultats concordent avec l'hypothèse d'une prédominance de la formule limite avec un doublet électronique solitaire sur l'atome de carbone en position 5.

Nous avons ensuite appliqué à l'étude de la localisation des doubles liaisons dans le vétratrole deux réactions connues, mais jamais employées jusqu'ici pour ce but. La première est la réaction de métallation de l'anisole par le phényl-lithium, décrite par *Wittig*, qui a l'avantage de permettre l'étude de l'effet sur le vétratrole lui-même, tandis que toutes les réactions employées jusqu'ici pour l'étude de l'effet *Mills-Nixon* ont été faites sur les dérivés de l'hydrindène et non sur l'hydrindène lui-même. Il nous a paru probable que l'aptitude de l'atome d'hydrogène en position 3 du vétratrole à être substitué par un atome de lithium serait d'autant plus grande que la double liaison serait plus localisée dans le sens indiqué par la formule A. Cette aptitude se mesure aux rendements du tritanol substitué correspondant, obtenu par condensation du dérivé lithique avec la benzophénone. Les rendements en diméthoxy-2,3-tritanol (30 %) étant environ le double de ceux en méthoxy-2-tritanol (16,4 %), nous pouvons conclure que la localisation des doubles liaisons est plus grande dans le vétratrole que dans l'anisole et qu'elle s'est faite dans le sens indiqué par la formule A. La seconde réaction est l'action iodurante du diméthyléther de l'iodo-4-résorcinol (I), découverte par *Meerwein*. Nous avons estimé (par un raisonnement que nous ne pouvons pas donner en résumé, mais qui sera publié prochainement in extenso) que la réactivité de l'iode serait d'autant plus grande que les doubles liaisons sont plus localisées et qu'elle pourrait donc servir comme mesure de la désaromatisation. Tandis que I iodure l'anisole avec un rendement de 38,5 %, l'iodo-3-vétratrole (II) le iodure avec un rendement de 84,4 %. L'atome d'iode est donc plus réactif en II qu'en I: ce fait ne peut pas être expliqué, par le seul jeu des polarités, comme l'indique *Meerwein* pour la réactivité de l'iode en I, parce que l'action concordante des deux groupements polaires de I devrait alors être plus efficace que celle discordante dans II, ce qui est en opposition avec nos résultats. Finalement les réactions diéniques obtenues par *Robinson* et *Hudson* sur les propényl-vétratroles et la réaction anormale du cyano-3-vétratrole avec les organomagnésiens découverte par *Richtzenhain* peuvent aussi être considérées comme un appui de notre hypothèse.

Nous remercions M. Fabio Beffa de son habile collaboration expérimentale.

2. WALTER FEITKNECHT und PETER GRAF (Bern). — *Die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd in verdünnter Säure.*

Die Ursachen der Korrosionsfestigkeit von Nickel sind bis heute noch wenig geklärt. Nickel ist nicht sehr edel, zeichnet sich aber durch eine hohe Überspannung bei der elektrolytischen Auflösung und Abscheidung aus. Häufig kommt die Korrosionsfestigkeit eines Metalles daher, daß es sich an Luft mit einem sehr schwerlöslichen Oxyd überzieht. Aus der freien Energie des Nickeloxydes ergibt sich, daß es in verdünnter Säure sehr leicht löslich sein sollte. Aus Korrosionsversuchen mit Nickel in Salzsäuredämpfen war geschlossen worden, daß die *Lösungsgeschwindigkeit* in Säure sehr klein sein muß.

Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd durchgeführt. Wir haben uns dabei eines Verfahrens bedient, das Prior und Evans (J. chem. Soc. 1949, 3330) zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ benutzten. Nickeloxyd, hergestellt durch Glühen von Nickelhydroxyd bei verschiedener Temperatur, wurde bei 25° während einer bestimmten Zeit mit HCl-bestimmter Konzentration geschüttelt und die in Lösung gegangene Menge Nickel bestimmt.

Das bei tiefer Temperatur erhaltene Nickeloxyd ist wesentlich aktiver und löst sich rascher als das bei hoher Temperatur erhaltene. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab, da zuerst die kleinen Mengen aktiver Anteile reagieren und sich der inaktivere Rest langsamer löst.

Ein Vergleich der Lösungsgeschwindigkeit von bei gleicher Temperatur hergestellten Präparaten von $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, NiO und CuO ergibt ein Verhältnis von ca. 1:10:450. Nickeloxyd löst sich demnach unter sonst gleichen Bedingungen fast 50mal langsamer als Kupferoxyd, obschon seine Löslichkeit bei einem gegebenen pH 10⁵mal größer ist.

Die kleine Lösungsgeschwindigkeit wird darauf zurückgeführt, daß die Bildung und Lösung der Ni-O-Bindung stark gehemmt ist. Die Hemmung dieser Reaktion ist die Ursache, daß die Ablösung der Ni-Ionen aus dem Oxydgitter und ihre Hydratation im weiteren auch die Dehydratation der Nickel-Ionen einer großen Aktivierungsenergie bedarf. Diese bedingt auch die eingangs erwähnte Überspannung bei der Auflösung und Abscheidung von Nickel. Kleine Lösungsgeschwindigkeit des Oxyds und Überspannung des Metalls haben demnach eine gemeinsame Wurzel und dürften beide für die Korrosionsfestigkeit des Nickels verantwortlich sein.

3. KURT LEU (London/Bern). — *Zum Einfluß der kristallographischen Natur des ersten Korrosionsproduktes auf den weiteren Verlauf des Angriffes.*

Wird eine metallische Oberfläche in trockenem oder nassem Zustande einem chemischen Angriffe ausgesetzt, so bildet sich sehr rasch

ein das Metall bedeckender Film. Je nach Versuchsbedingungen kann nun dieser Film aus Oxyd, Hydroxyd, normalem oder basischem Salz bestehen.

Besteht dieser Film aus locker gepacktem Material, so vermag er die Metalloberfläche vor einem Weiterangriff nicht zu schützen. Filme aus dicht gepacktem Material hingegen gewähren weitgehenden Schutz. Doch auch diese haben unterschiedlich schützende Wirkung je nach Struktur und Orientierung zum Grundmetall.

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde die Bildung des ersten Oxydfilmes vom Gesichtspunkte der kristallographischen Natur aus näher untersucht. Bei der thermischen Oxydation von elektrolytisch polierten Cu-, Fe-, Zn-, Al-Einkristallflächen bildet sich bei Zimmertemperatur und bis hinauf zu einer charakteristischen Temperatur ein amorpher Oxydfilm, während oberhalb dieser ein feinkristalliner Film aufwächst. Der feinkristalline Oxydfilm kann in vielen Fällen epitaktisch aufwachsen, sofern eine diesbezügliche Beziehung zum Grundmetall besteht. Die charakteristische Temperatur ist für Kupfer zwischen 135°C und 145°C ((110)-Fläche: 135°C; (111)-Fläche: 140°C; (100)-Fläche: 145°C), für Eisen bei ca. 180°C, für Zink bei ca. 200°C und für Aluminium bei ca. 600°C.

Das Wachstum der Oxydfilme (betreffend Gesetze der Oxydation siehe U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*; 2nd Ed. 1946) erfolgt unterhalb der charakteristischen Temperatur nach einem logarithmischen Gesetz, während es oberhalb derselben nach einem parabolischen Gesetz erfolgt. Die kristallographische Natur des initialen Oxydfilmes kann somit zur Erklärung der Gesetze der Oxydation herangezogen werden.

Eine Ausnahme macht jedoch die Zinkspaltfläche (Basisfläche). Bei Zimmertemperatur wächst auf dieser ein monomolekularer Film von pseudomorphem Zinkoxyd auf, welcher einen Weiterangriff vollkommen verhindert.

Ein pseudomorpher Oxydfilm schützt also eine Einkristallfläche vollkommen vor einem Weiterangriff. Ein amorpher Oxydfilm gewährt guten Schutz. Kristalline Filme bieten geringeren Schutz, da der Sauerstoff entlang der Kristallitgrenzen des Oxydes zum noch nicht umgesetzten Metall gelangen kann. Den geringsten Schutz gewähren epitaktische Filme.

In analoger Weise konnte bei der Korrosion von Kupfer in wässrigen Elektrolytlösungen der Einfluß der kristallographischen Natur des ersten Korrosionsproduktes auf den weiteren Verlauf des Angriffes festgestellt werden.

Die Untersuchungen, die durch ein Stipendium aus der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie ermöglicht wurden, werden weitergeführt.

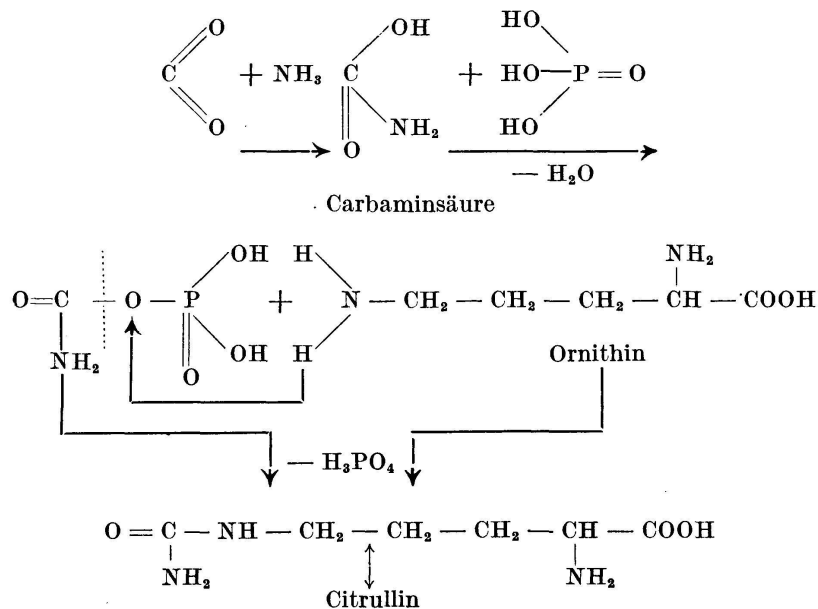
4. GERTRUD WOKER (Bern). — *Zur Theorie der Harnstoffbildung. — Das Ornithin als Biokatalysator.*

Den Rahmen für die ungeheure Mannigfaltigkeit der ineinandergreifenden Zwischenreaktionen, deren Resultat die biologische Harnstoffsynthese darstellt, bildet wohl noch heute die über die Stufen: Carbaminsäure, Citrullin, Arginin, Isoharnstoff, Harnstoff verlaufende Reaktionsfolge, in der das Ornithin als echter Biokatalysator im Verlauf der Reaktion regeneriert wird.

Der Ablauf dieser Reaktionsfolge ist jedoch, wie *Leuthardt* und Mitarbeiter gefunden haben, von der in den Mitochondrien der Leberzellen verankerten fermentativen Adenylsäurephosphorylierung zu Adenosintriphosphat abhängig, die ihrerseits nur vor sich gehen kann, wenn ein im Getriebe der oxydoreduktiven Fermentprozesse, mit denen die Phosphorylierung gekoppelt ist, dehydrierbares Substrat die notwendige Energie zur Verfügung stellt.

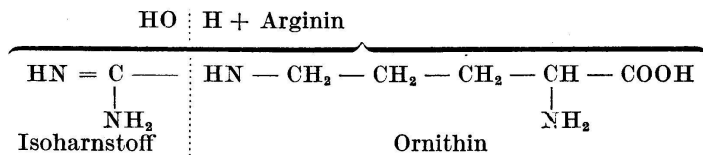
Das gebildete Adenosintriphosphat vermag nun in der Weise in den Prozeß der Harnstoffsynthese einzugreifen, daß es wie beim Kohlehydrataufbau und wahrscheinlich auch bei den biologischen Polypeptidsynthesen unbeständige Zwischenstufen phosphoryliert, sie damit aus dem Gleichgewicht entfernt und hierdurch die reversible Reaktionsbahn zwingt, im synthetischen Sinne zu verlaufen.

Wie sich die Citrullinbildung über phosphorylierte Zwischenprodukte vollziehen kann, wird dann unter Berücksichtigung der Untersuchungen von *Leuthardt* auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Im einfachsten Fall — der direkten Citrullinbildung — kann dieselbe, ausgehend von der Carbaminsäure, folgendermaßen formuliert werden:

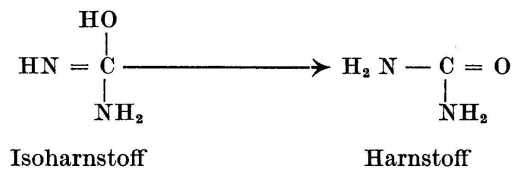


Ferner wird die direkte Anlagerung von Ornithin an CO_2 ins Auge gefaßt, das Additionsprodukt durch Phosphorylierung festgelegt und durch Reaktion mit Glutamin in Phosphorsäure, Citrullin und Glutamin-

säure zerlegt. Der weitere Weg vom Citrullin zum Arginin dürfte nach der Transaminierungsreaktion von *Borsook* und *Dubnoff* erfolgen. Hierauf setzt bekanntlich die letzte Phase der Harnstoffbildung ein, die unter dem Einfluß der Leberarginase sich vollziehende Argininhydrolyse, die folgender Formulierung entsprechen dürfte:



Von den beiden primären Spaltprodukten des Arginins, dem Isoharnstoff und dem Ornithin, reagiert das letztere aufs neue in der angegebenen Weise mit der phosphorylierten Carbaminsäure, während sich der Isoharnstoff zu Harnstoff tautomerisiert:



Es haben noch gesprochen: Georg Huber, Zürich; Roman Marbet und Alfred Winterstein, Basel; D. Reichinstein, Zürich; Robert Wizinger, Basel.