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: 136 (1956)

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: 15.07.2025

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

4. Sektion für Chemie

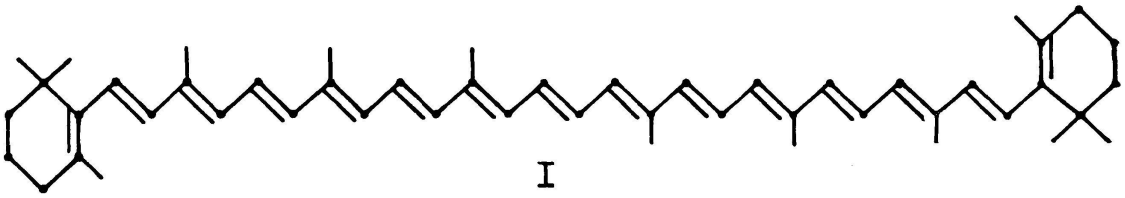
Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag und Sonntag, den 22. und 23. September 1956

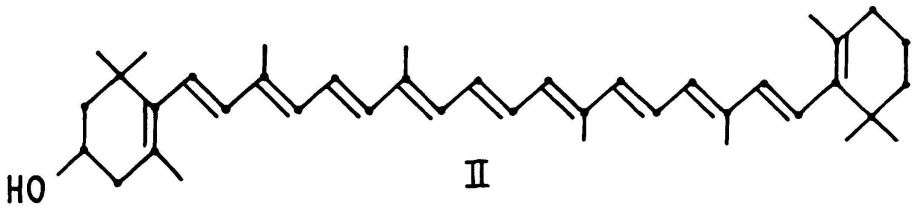
Präsident: Prof. Dr. A. GUYER (Zürich)
Sekretär: PD Dr. A. BIELER (Zürich)

1. O. ISLER, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, P. ZELLER. – *Neue Synthesen in der Carotinoidreihe.*

Decapreno-β-carotin I wurde nach dem Aufbauprinzip $C_{19} + C_{12} + C_{19} = C_{50}$ aus dem Acetal des β-C_{19}-Aldehyds und einem C_{12}-Dienoläther synthetisiert.



I



II

Kryptoxanthin II wurde in Fortführung früherer Arbeiten erstmals totalsynthetisch gewonnen.

Ester des Bixins und Crocetins wurden aus symmetrischen Dialdehyden und α-Bromessig- bzw. α-Brompropionestern in vorzüglicher Ausbeute hergestellt.

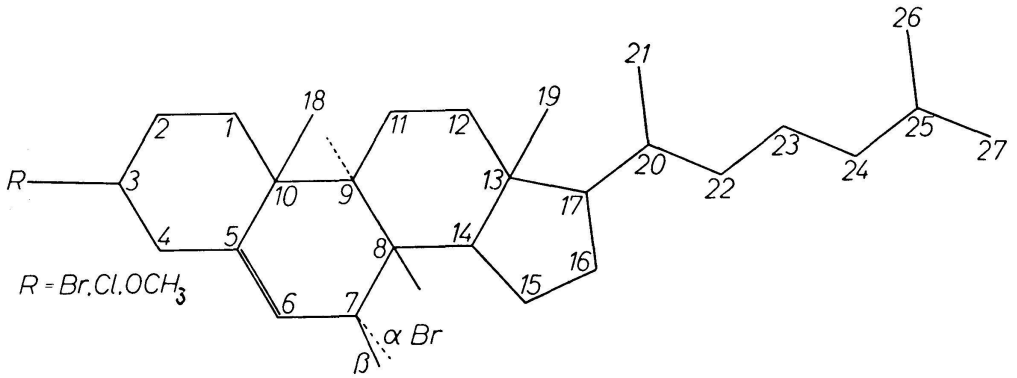
Die bisherigen Befunde über die Strukturspezifität der Vitamin-A-Wirkung in der Carotinoidreihe wurden dargelegt.

2. W. Nowacki und J.N. Silverman (Bern). – *Die Kristallstruktur von basischem Zinkchlorid II.*

Basisches Zinkchlorid II (=Zinkhydroxychlorid II) (B_2) der Zusammensetzung $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ wurde aus ZnO und $ZnCl_2$ synthetisiert. B_2 verliert das Kristallwasser und nimmt es reversibel wieder auf (sehr langsam). Die rhomboedrische Struktur [$a_H = 6{,}34$, $c_H = 23{,}64$ Å; $Z = 3$; $D_{3d}^5 — R\bar{3}m$] ist eine Schichtstruktur, bestehend aus (Zn-OH)-Hauptschichten (HS) vom C6-Typ (deformiert), bei denen ¼ der Zn ($= Zn_{II}$) beidseitig senkrecht aus der Schicht verschoben sind, Cl und H_2O in der Mitte zwischen den HS sich befinden; Koordination der Zn_I (in HS) = oktaedrisch-heteropolar (OH), der Zn_{II} = tetraedrisch-kovalent (O, Cl) [geordnete Doppelschichtenstruktur mit undeformierten Metallionenschichten mit Lücken *(Feitknecht)*]. Diese Struktur darf als Prototyp eines bei Hydroxysalzen recht weit verbreiteten Strukturtyps gelten.

3. W. Nowacki, H. Bürki, G.F. Bonsma und H. Jaggi (Bern). – *Direkte röntgenographische Konstitutionsbestimmung von 7α-Bromcholesterylbromid, -chlorid und -methyläther, von Erythralin und Kristallstrukturbestimmung der Phthalsäure.*

a) 7α-Bromcholesterylbromid, -chlorid und -methyläther *(H. Bürki,* unter Mitwirkung von *G.F. Bonsma).*



Für einen Substituenten (z.B. Br) am C_7 des Sterinmoleküls gibt es zwei Möglichkeiten α [oder β], *trans* [oder *cis*] zum H am C_8 (oder zur Methylgruppe C_{18} am C_{10}) orientiert. Die zwei C_7-Epimere sind stark links- (=I) bzw. schwächer rechtsdrehend (=II). Die Frage war, ob die linksdrehende Verbindung I die Konfiguration α oder β aufweist. Das Problem konnte röntgenkristallographisch durch Untersuchung von 7-Bromcholesterylbromid ($=S_1$); -chlorid ($=S_2$) und Methyläther ($=S_3$), die sich als isotyp erwiesen, gelöst werden. Die Gitterkonstanten sind:

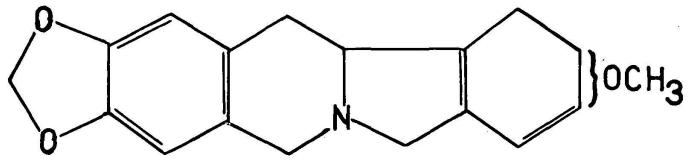
	a	*b*	*c*	*β*	Raumgruppe	*Z*
S_1	12,05	8,75	12,57 Å	101°19′		
S_2	11,95	8,78	12,54 Å	101°11′	$C_2^2 — P2_1$	2
S_3	12,46	8,88	12,32 Å	99°10′		

Patterson-Projektionen ergaben die Lage der vier Br-Atome. Durch Anwendung der Methode des schweren Atomes, des isomorphen Ersatzes (Vergleich von S_1 und S_2), der Kombination beider Methoden und der Patterson-Superpositionsmethode konnten die Vorzeichen für eine Fourier-Projektion $//b$ für S_1 und S_2 erhalten werden. Die Projektionen wiesen z.T. eine beachtenswerte gute Auflösung der meisten Atome auf und zeigten eindeutig, daß in den Verbindungen S_1 und S_2 (Typus I) das Br-Atom am C_7 sich in α-Stellung (d.h. *trans* zum H am C_8) befindet.

Die lange Achse des Moleküls liegt ungefähr in (010); die mittlere Ringebene ist um etwa 20° um die Richtung [201] aus der Ebene (010) herausgedreht. Die Moleküle bilden daher Schichten // (010), welche durch die 2_1-Schraubenachsen übereinander gelagert sind. Die Kristall- und Molekülstruktur von S_1 und S_2 ist derjenigen von Cholesteryljodid (Form *B*) *(Carlisle-Crowfoot)* sehr ähnlich. [Vgl. die ausführliche Arbeit in Z. Krist. *108* (1956) 206—247.]

b) Erythralin. HBr (G.F. Bonsma).

Die Konstitution des Curare-Alkaloids Erythralin ($C_{18}H_{19}O_3N$) wurde während mehrerer Jahre von organischen Chemikern *(Folkers, Prelog u.M.)* untersucht. Ursprünglich war eine lange Formel vorgeschlagen worden (I).



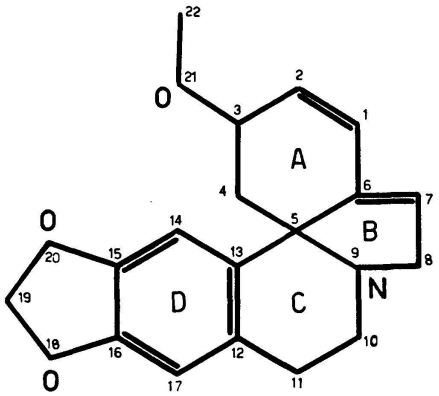
(I)

Im Jahre 1950 begannen wir mit einer Röntgenuntersuchung des Hydrobromides: $a = 13{,}36$, $b = 10{,}46$, $c = 11{,}67$ Å, Raumgruppe D_2^4—$P2_12_12_1$, $Z = 4$ Moleküle pro Zelle. Die Kristalle sind optisch negativ mit $n_\alpha = b$, $n_\beta = c$, $n_\gamma = a$ und weisen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit // (010) auf [*W. Nowacki*, «Angew. Chemie» *62* (1950) 124]. Es war schwierig, vier solche lange Moleküle mit ihrer Hauptebene // (010) in der Zelle unterzubringen.

Patterson-Projektionen // *a*, *b* und *c* ergaben die Lage der vier Br-Atome, welche durch Fourier-Projektionen verbessert wurden. Hierauf wurde eine dreidimensionale Patterson-Superpositionssynthese (über die vier Bromlagen superponiert) unter Substraktion der (Br-Br)-Vektoren berechnet, welche 24 (nicht 22, wie es 18 C + 3O + 1N entspräche) hohe Maxima lieferte. Sauerstoffe wurden in drei Maxima, welche einer neuen chemischen Formel von *V. Prelog u.M.* [«Helv. Chim. Acta» *32* (1949) 453, *34* (1951) 1601, 1969] entsprach, eingesetzt und Kohlenstoffe in allen übrigen 21 Maxima. Hätte man überall C-Atome eingesetzt, wäre das Resultat schlußendlich sehr wahrscheinlich dasselbe geblieben.

Unter dieser Voraussetzung wurden die Phasenwinkel bzw. *A*- und *B*-Werte ($F = A + iB$) für etwa 2100 Reflexe berechnet. Diese Phasen-

winkel zusammen mit den beobachteten $|F|$-Werten ermöglichten eine dreidimensionale Fourier-Synthese, welche eindeutig die Konstitution (II)



(II)

ergab, in Übereinstimmung mit den neuesten chemischen Resultaten [*V. Prelog u. M.*, «Helv. Chim. Acta» *39* (1956) 498].

Darüber hinaus ergab sich mit Sicherheit die Stellung der Methoxygruppe am C_3 und die cis-Stellung dieser Gruppe zum tertiären Stickstoff am C_5.

Eine Verfeinerung zur Gewinnung genauer Atomabstände ist im Gange.

c) Phthalsäure (H. Jaggi).

Phthalsäure kristallisiert monoklin: $a = 5{,}04$, $b = 14{,}30$, $c = 9{,}59$ Å, $\beta = 93°\,11'$, Raumgruppe C_{2h}^6—$C2/c$, $Z = 4$ Moleküle pro Zelle. Weißenberg-Aufnahmen mit CuK-Strahlung ergaben ca. 800 Reflexe, deren Intensitäten auf unitäre Strukturamplituden U_{hkl} umgerechnet wurden. Durch Anwendung der Methode der Ungleichungen und der statistischen Verfahren von *Cochran-Sayre-Zachariasen* konnte von ca. 200 Reflexen das Vorzeichen ermittelt werden. Damit wurde eine erste dreidimensionale Fourier-Synthese ausgeführt, welche durch eine zweite verfeinert wurde. Die bis auf einen Sauerstoff der Carboxylgruppen ziemlich planaren Moleküle werden durch H-Bindungen der Länge 2,68 Å zu einer Art Zickzackkette im Raum zusammengehalten. Die Bindungslängen und -winkel stimmen recht gut mit den theoretischen und experimentellen Werten, wie sie für ähnliche Moleküle gefunden wurden, überein.

Von *T.G.D. van Schalwijk* [«Acta Cryst.» *7* (1954) 775] liegt eine Untersuchung der Struktur der Phthalsäure vor [Verwendung von nur zweidimensionalen Daten; nur Angabe der (O-H...O)-Länge = 2,67 ± 0,05 Å], die mit unserer in Einklang zu sein scheint.

Sämtliche Berechnungen für die drei Strukturbestimmungen wurden mit Hilfe von IBM-Lochkartenmaschinen (insbesondere Tabulator Typ 420, Rechenlocher 602 A und 604) ausgeführt.

4. W. Simon und E. Heilbronner (Zürich). – *Vollautomatische Anlage zur Mikrobestimmung von Dissoziationskonstanten.*[1]

5. E. Kovats und E. Heilbronner (Zürich). – *Standardsubstanz-Technik zur gas-chromatographischen Charakterisierung organischer Verbindungen.*[1]

6. E. C. Grob und R. Bütler (Bern). – *Neues über die Beteiligung der Essigsäure am Aufbau des β-Carotins.*[1]

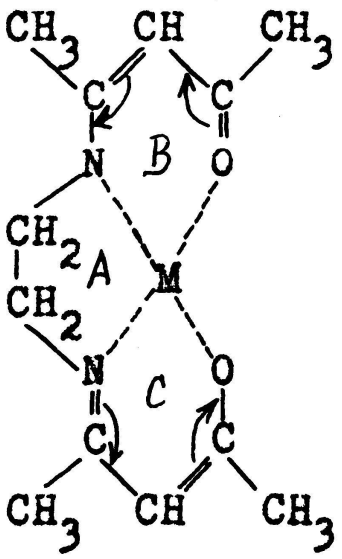
7. A. Pedrazzoli (Milano). – *Partielle asymmetrische Synthese von Derivaten des p-substituierten Phenylalanins.*[1]

8. A. Marxer (Basel). – *Neue Äthyleniminderivate in der Chinonreihe.*[1]

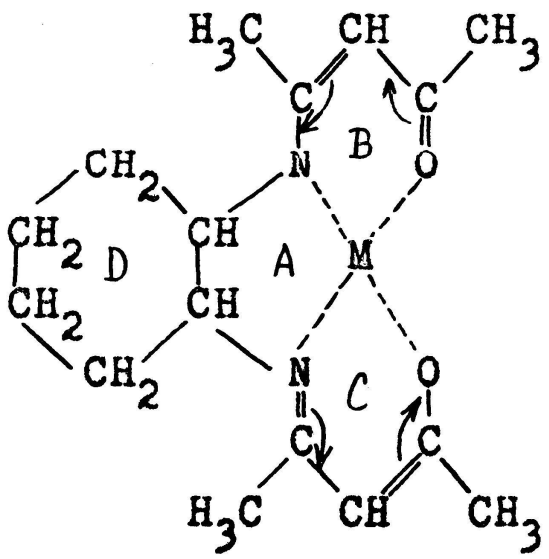
9. J. Kollonitsch, V. Gabor und A. Hajos (Budapest). – *Neuere Peptidsynthesen mit Hilfe von Alkylmercaptoformylderivaten.*[1]

10. G. Schwarzenbach und M. Honda (Zürich). – *Sterisch behinderte Metallkomplexbildung.*

Das Kondensationsprodukt von Aethylendiamin mit zwei Molen Acetylaceton (AeDAA) lagert sich bei der Komplexbildung an Metallkationen bevorzugt derart an, daß die vier Ligandatome N,N und O,O ib eine Ebene zu liegen kommen. Der Komplexbildner eignet sich deshaln



I M(AeDAA)



II M(DCAA)

[1] Erschienen in der November-Nummer der «Helvetica Chimica Acta».

besonders gut für die zweiwertigen Kationen von Cu, Ni, Pd und Pt, die eine quadratische Koordinationssphäre ausbilden können. Bei Koordinationsoktaedern, z. B. Co, bleiben zwei zueinander in trans-Stellung befindliche Stellen von AeDAA unbesetzt. Die Formel I gibt die Verhältnisse auch geometrisch ungefähr richtig wieder, indem die drei Chelatringe A, B und C in einer Ebene liegen. Durch diese Anordnung wird in den Acetylacetonteilen der Molekel eine möglichst große Resonanzstabilisierung erreicht.

Eine derartige coplanare Einstellung der Chelatringe ist nun aber bei den Kondensationsprodukten von 1,2-Diaminocyclohexan (DCAA) nicht mehr möglich, weil dabei die Methylgruppen in II mit dem Cyclohexanring zur Überlappung kämen. Wie Kalottenmodelle zeigen, ist diese sterische Behinderung der Coplanarität beim Bisacetylacetonat des trans-Diaminocyclohexans (trans-DCAA) größer als beim Derivat des cis-Isomeren (cis-DCAA). Sie bewirkt eine Verringerung der Stabilität der Metallkomplexe, so daß diese gemäß der folgenden Reihe abnimmt:

$$\text{M(AeDAA)} > \text{M(cis-DCAA)} > \text{M(trans-DCAA)}$$

Betrachtet man andererseits die verschiedenen Metallkationen, so kann man folgende Stabilitätsreihe feststellen:

$$Pt^{II} > Pd^{II} > Cu^{II} > Ni^{II} > Co^{II}$$

Das macht den Befund der Tabelle 1 verständlich, wo vermerkt worden ist, welche Komplexe präparativ dargestellt werden konnten. Es handelt sich in allen Fällen um wohl ausgebildete blätterige Kristalle, deren Farbe ebenfalls in Tabelle 1 angegeben ist.

Tabelle 1

Komplexbildner	AeDAA	cis-DCAA	trans-DCAA
Kobalt (II)-komplex	gelb-braun	nicht darstellbar	nicht darstellbar
Nickel (II)-komplex	rötlich-gelb	oliv-braun	nicht darstellbar
Kupfer (II)-komplex	violett	grün	nicht darstellbar
Palladium (II)-komplex	kanariengelb	gelb	gelb
Platin (II)-komplex	gelb	gelb	gelb

Besonders auffallend ist der Farbunterschied der beiden Kupferkomplexe: Cu(AeDAA), violett und Cu(cis-DCAA), grün. Die Lichtabsorption ist dabei sicher auf das Metallkation zurückzuführen und dürfte von einem Übergang des Elektrons innerhalb der d-Orbitale herrühren, der deshalb möglich ist, weil die Entartung der fünf 3-d-Zustände durch das von den Ligandatomen ausgeübte Feld aufgehoben wird. Da es sich beim violetten und grünen Komplex um dieselben Ligandatome handelt, so kann der

Farbunterschied nur durch deren geometrische Anordnung bedingt sein, die bei Cu(AeDAA) streng quadratisch, bei Cu(cis-DCAA) wegen der Unmöglichkeit der Coplanarität aber leicht pyramidal ist. Eine analoge Abweichung von der quadratischen Symmetrie wie im Cu(cis-DCAA) können wir durch die Anlagerung eines fünften Ligandatoms an das Kupfer von Cu(AeDAA) erreichen. Dieser violette innere Komplex bildet ein Monohydrat Cu(AeDAA)H_2O, welches nun ebenfalls grün ist und den Kristallen von Cu(cis-DCAA) täuschend ähnlich sieht.

11. K. Wieland (Basel). *Absorptionsspektrum von dampfförmigen $TaCl_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur.*[1]

12. H. Dahn und H. Hauth (Basel). – *Über die Decarboxylierung von dehydrierten Reduktonen.*[1]

13. W. Treibs (Leipzig). – *Zur Autoxydation mehrkerniger Systeme und von α-, β-ungesättigten Ketonen.*[1]

14. H. Beyer und Th. Pyl (Greifswald). – *Über die Bildung substituierter 1, 2, 4-Triazacyclooctatetraene.*[1]

15. R. Schwyzer und P. Sieber (Basel). – *Die Synthese des Gramicidin S.*[1]

---

[1] Erschienen in der November-Nummer der «Helvetica Chimica Acta».