

W. Schicke, Hann. Münden (nach Arbeiten von E. Wedekind und W. Schicke): „*Neuere Untersuchungen über Githagenin*.“

Wedekind und Krecke isolierten aus dem reifen Samen der Kornrade ein Sapogenin, dem sie den Namen Githagenin gaben. Sie ermittelten seine Zusammensetzung zu  $C_{28}H_{44}O_4$ . Von den vier Sauerstoffatomen gehört eines einer Ketogruppe an, und zwei weitere sollten als sekundäre Alkoholgruppen im Molekül vorhanden sein; das vierte Sauerstoffatom wurde, da es sich durch keine charakteristische Reaktion nachweisen ließ, in ätherartiger Bindung angenommen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielten Wedekind und Krecke eine Monocarbonsäure der Formel  $C_{28}H_{42}O_5$ , die sie als Diketo-monocarbonsäure auffaßten. Sie nannten sie Githaginsäure.

Die von Wedekind und Schicke wiederholte Oxydation des Githagenins mit Chromsäure lieferte eine Säure, die bei der Analyse Werte ergab, die die Formel  $C_{29}H_{42}O_8$  wahrscheinlich machten. Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Analyse ihres Methylesters bestätigt. Durch den Verbrauch von 2 Mol. Alkali in der Hitze (1 Mol. in der Kälte) wurde in der Githaginsäure das Vorhandensein einer Lactongruppe nachgewiesen. Die beiden restlichen Sauerstoffatome ließen sich durch die Bildung eines Dioxims als Ketonsauerstoff nachweisen. Die Githaginsäure ist also eine Diketo-lacton-monocarbonsäure.

Das Githagenin selbst entspricht der Formel  $C_{29}H_{44}O_4$ . Es verbraucht in der Hitze 1 Mol. Alkali, enthält also ebenfalls eine Lactongruppe. Ein Sauerstoffatom gehört einer Ketogruppe und ein weiteres einer sekundären Alkoholgruppe an. Das Githagenin ist ein gesättigtes Monoxy-oxo-lacton. Es läßt sich ableiten von einem Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{29}H_{50}$  und enthält wahrscheinlich in seinem Molekül fünf hydrierte Ringe.

Der Übergang des Githagenins in die Githaginsäure wird so gedeutet, daß im Githagenin die Alkohol- oder die Keto-Gruppe in Nachbarstellung zu einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht, welches zwei Ringen gemeinsam ist. Unter Ringöffnung entsteht aus einer dieser Gruppen das Carboxyl, während das tertiär gebundene Kohlenstoffatom in die Keto-Gruppe übergeht.

Bei der Oxydation des Githagenins mit Kaliumpermanganat wurde eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Dicarbonsäure der Formel  $C_{28}H_{42}O_5$  erhalten, die den Lactonring nicht mehr enthält. Sie wurde Githagolsäure genannt und entsteht aus dem Githagenin, wahrscheinlich unter Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung.

Brandl erhielt bei Abbauprüfungen durch Alkalischmelze aus dem noch zuckerhaltigen „Sapogenin“ eine Dicarbonsäure — die Agrostemmasäure —, der er die Zusammensetzung  $C_{30}H_{50}O_4$  zuerteilte. Bei der Wiederholung der Alkalischmelze des Githagenins wurde nun eine Säure gewonnen, die in ihren Eigenschaften mit den von Brandl für die Agrostemmasäure angegebenen übereinstimmte, jedoch eine Monocarbonsäure war und bei der Analyse Werte ergab, die auf die Formel  $C_{29}H_{48}O_4$  stimmten. Man kann die Bildung dieser Säure verstehen, wenn man annimmt, daß sich die Lactongruppe im Githagenin in  $\delta$ -Stellung in einer Seitenkette befindet. Durch die Alkalischmelze wird unter Verlust von vier Kohlenstoffatomen die Agrostemmasäure gebildet. Ob diese Auffassung richtig ist, werden weitere Versuche bestätigen müssen.

Das Githagenin scheint in naher chemischer Beziehung zu zwei anderen Endsapogeninen zu stehen: zu dem von Aoyama aus der *Chamellia japonica* isolierten Sapogenin der Formel  $C_{26}H_{44}O_5$ , einem Dioxy-oxo-lacton, und zu dem von Windaus, Hampe und Rabe näher untersuchten Endsapogenin der Quillajasäure, einer Dioxy-oxo-monocarbonsäure. — Diskussion: Ruzicka.

L. Orthner, Karlsruhe: „*Über Praktikumserfahrungen a) mit Halbmikromethoden der organischen Elementaranalyse; b) mit organisch-katalytischen Präparaten*.“

Über beide Themen erfolgt demnächst eingehende Veröffentlichung in Buchform (Verlag Chemie). Zu a): Siehe auch H. ter Meulen: „*Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse*“ (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1927). Zu b): Siehe Ztschr. angew. Chem. 2, 40–42 [1929]. — Diskussion: Götz, Wibaut.

O. Schmitz-Dumont, Bonn: „*Über die Polymerisation des Indols*.“

Die polymerisierende Wirkung anorganischer Katalysatoren wurde beim Indol studiert. Bei der Polymerisation mittels Chlor- und Bromwasserstoffsäure ist der Polymerisationsverlauf zunächst von der Konzentration abhängig. Konzentriertere Säure (4,5 Mol. im Liter) verwandelt Indol in Diindol. Mit steigender Verdünnung bildet sich mehr und mehr Triindol. Bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure mit 4,5 Mol. HF im Liter entsteht nur Triindol. Hieraus muß geschlossen werden, daß nicht die molare Konzentration der Halogenwasserstoffsäure, sondern die Wasserstoffionenkonzentration den Polymerisationsverlauf bestimmt; denn die angewandte Fluorwasserstoffsäure besitzt eine bedeutend geringere Wasserstoffionenkonzentration als eine Chlorwasserstoffsäure gleicher Mol.-Konzentration. Der Polymerisationsverlauf ist außerdem von der Temperatur abhängig. Temperaturerhöhung begünstigt die Entstehung von Triindol, während bei Temperaturniedrigung die Ausbeute an Diindol steigt. Die Polymerisationsprodukte werden stets in Form der Hydrohalogenide erhalten. Aus dem Hydrochlorid oder -bromid des Diindols konnte das bisher noch unbekannt gewesene Diindol dargestellt werden. Seine Eigenschaften stehen mit einem dimolekularen Indol vollkommen im Einklang. Für das Eintreten der Polymerisation ist der Umstand entscheidend, daß Indol mit den katalytisch wirkenden Halogenwasserstoffsäuren keine stabilen Salze bildet.

Zinntetrachlorid, das auf gewisse Äthylenlückensysteme stark polymerisierend wirkt, bildet mit Indol lediglich eine Additionsverbindung, ohne daß Polymerisation erfolgt. Das schwächer addierende Zinntetrabromid vermag dagegen mit Indol keine stabile Molekülverbindung zu bilden. Wohl entsteht allmählich eine Zinntetrabromidverbindung; sie enthält jedoch kein unverändertes Indol mehr, sondern Polymerisationsprodukte. Triindol konnte daraus in guter Ausbeute gewonnen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß für die polymerisierende Wirkung der untersuchten Katalysatoren eine lockere Addition zwischen polymerisationsfähigem System und Katalysator Vorbedingung ist. Die Polymerisation unterbleibt, wenn die Stärke der Nebenvalenzbindung zwischen Katalysator und polymerisationsfähiger Verbindung ein Maximum überschritten hat.

Diese Anschauung wird noch durch die Tatsache gestützt, daß sich Zinntetrachlorid als Katalysator aktivieren läßt, indem man die primär entstehende Additionsverbindung in einem dissoziierenden Medium löst. Infolge der Lockerung der Nebenvalenzbindung tritt sofort Polymerisation ein. — Diskussion: Langenbeck, Wibaut.

J. R. Katz, Amsterdam: „*Beitrag zur Kenntnis der wirklichen Form der Moleküle der hochgliedrigen Kohlenstoffringe*.“

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Donnerstags,  
für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Ernannt wurden: Dr. A. Gompf, Reg.-Chemiker der Öffentlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, Speyer, und Dr. W. Jürgens, Reg.-Chemiker der Landwirtschaftlichen Kreis-Versuchs-Station, Speyer, zu Oberreg.-Chemikern.

Prof. Dr. A. Sommerfeld, München, Direktor des Instituts für theoretische Physik, wurde von der amerikanischen Akademie der Wissenschaften zum Mitglied gewählt.

Gestorben ist: Dr. M. Kleinstück, Chemiker, Dresden, vor kurzem.

Ausland. Ernannt: Chemiker Dr. G. Engi, Delegierter des Verwaltungsrats der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, von der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, zum Doktor der technischen Wissenschaften E. h. in Anerkennung seiner großen Verdienste um die schweizerische Chemie und die schweizerische chemische Technik.

Dr. G. Lunde, Direktor des Forschungslaboratoriums der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger, erhielt beim 50jährigen Jubiläum der „Gesellschaft zur Förderung der Norwegischen Fischereien“ die Medaille der Gesellschaft für seine Arbeiten über Jod in Seefischen.