

Das Ammoniumsalz der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure wird durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid und Ammoniumfluorid nach



dargestellt¹⁾. Das $[\text{PF}_6]^-$ -Ion zeigt sämtliche Reaktionen der Perchlorsäure. Die Salze verhalten sich kristallographisch wie die entsprechenden Halogenide, ohne daß Isomorphie vorliegt²⁾. —

Dr. J. Fischer, Breslau: „Über eine einfache und leistungsfähige Ausführungsform von Membranmanometern.“

Membranmanometer sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben. Die Anfertigung brauchbarer Membranen aus Glas oder Quarz, die zusammen mit der Kapsel durch Einfallenlassen einer dünnwandigen Kugel hergestellt werden, macht keine Schwierigkeiten; dagegen haben die verschiedenen Ablesevorrichtungen mehr oder weniger große Unvollkommenheiten.

Die zur Verfolgung der nur geringfügigen Membranbewegung meist verwendeten Hebelsysteme müssen — auch bei der Verwendung eines Lichtzeigers — sehr sorgfältig gelagert werden und sind gegen Temperaturschwankungen und Erschütterungen empfindlich.

Der neue Ablesemechanismus kann ebenfalls als ungleicharmiger Hebel angesehen werden, doch sind dabei die Drehlager durch dünne elastische Fäden (Glas bzw. Quarz) ersetzt, wodurch sich bei großer Empfindlichkeit ein überraschend einfacher Aufbau des ganzen Systems ergibt.

Die Herstellung bereitet bei einem Geschick im Glasblasen keine Schwierigkeiten und ist in kurzer Zeit ausgeführt. Quarz ist wegen seiner Freiheit von elastischen Nachwirkungen für vorliegenden Zweck ein ideales Material. Doch wurden auch mit Glas durchaus befriedigende Ergebnisse erzielt.

Die Empfindlichkeit kann durch Änderung der Dimensionen der Membrane leicht innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Ein ziemlich unempfindliches Exemplar (Membrandurchmesser 18 mm, Zeigerlänge 90 mm), das einer Druckdifferenz von 1 at standhielt, ergab bei Ablesung mit einer Fernrohrlupe (Vergr. 34×, Okularmikrometer 100 Teilstriche) für eine Druckdifferenz von 1 mm Hg-Quecksilbersäule einen Ausschlag von 1 Teilstrich.

Das Manometer besitzt eine gute Nullpunktsskonanz, eine temperaturunabhängige Empfindlichkeit und bei mäßigen Ausschlägen eine gradlinige Charakteristik. Trotzdem dürfte seine Bedeutung bei der Verwendung als Nullinstrument liegen.

Seine charakteristischen Eigenschaften — leichte Herstellbarkeit, geringes Eigenvolumen, kompendiöser Aufbau, Unempfindlichkeit gegen chemische und mechanische Einflüsse, Anwendbarkeit in einem großen Temperaturintervall — dürften es zu einem in vielen Fällen mit Vorteil zu verwendenden Druckmesser machen. —

Priv.-Doz. Dr. K. Gleu, Jena: „Persalpetrige Säure.“

Bei der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht primär eine gelbe Färbung, die durch die Bildung von persalpetriger Säure bedingt ist. Diese ist in saurer Lösung nur wenige Sekunden lang beständig und lagert sich schnell in Salpetersäure um. Man kann sie aber verhältnismäßig haltbar und deshalb der Untersuchung zugänglich machen, wenn man sofort nach dem Ansäuern eines Gemisches aus Nitrit und Wasserstoffsuperoxyd Alkali im Überschuß zusetzt, wobei sich unter noch tieferer Gelbfärbung die Alkalipernitrite in wässriger Lösung bilden. Durch Titrationen läßt sich zeigen, daß in derartig hergestellten Alkalipernitritlösungen das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu vorhandenem Nitrit gleich 1 : 1 ist, so daß durch diese Untersuchungen eine weitere Stütze für die Formel HNO_2O geliefert wird. Die Ausbeute an Pernitrit beträgt bei Anwendung etwa einfacher molarer Lösungen ungefähr 50% der Theorie. —

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1253 [1932].

²⁾ Ebenda 63, 1058 [1930]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 387 [1932].

III. Fachgruppe für organische Chemie.

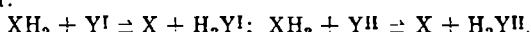
Vorsitzender: Prof. Dr. Pfeiffer, Bonn.

Sitzung am 8. Juni 1933 (63 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

* Geh. Rat Prof. Dr. O. Dimototh: „Beziehungen zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit.“

Die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität wird von den Thermodynamikern verneint, während Organiker vielfach von Reaktionsgeschwindigkeiten auf Affinitäten schließen. Um die Frage zu klären, wurden Versuche angestellt, bei denen Geschwindigkeitskonstante und freie Energie bei analogen chemischen Vorgängen in homogener Lösung gemessen wurden. Wesentlich ist, nur solche Vorgänge zu vergleichen, bei denen der Reaktionsweg derselbe ist und nicht Zwischenstufen, deren Bildungsaffinität mit der gemessenen Gesamtaffinität in keiner Beziehung steht, die Geschwindigkeit bestimmen. Die untersuchten Reaktionen waren umkehrbar, nach beiden Richtungen bimolekular und symmetrisch: Dehydrierungsvorgänge von dem allgemeinen Schema:



YI, YII usw. waren Chinone, deren Oxydationspotential, also deren Affinität zu Wasserstoff bestimmt wurde; als zu dehydrierende Verbindungen wurden Hydrazoverbindungen und Dihydropyridinabkömmlinge gewählt; auch im Sinne der Gleichung von rechts nach links wurde eine Azoverbindung durch Hydrochinone steigender Wasserstoffaffinität hydriert. Lösungsmittel war Eisessig, Temperatur 20°.

Es ergab sich eine Beziehung zwischen Potential und Geschwindigkeit: $\log \frac{k_2}{k_1} = m(E_2 - E_1)$. Die Werte von m bewegten sich um den Mittelwert $m = 17$.

Der Sinn dieser Beziehung ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß bei analogen umkehrbaren Vorgängen das Anwachsen der Gleichgewichtskonstante K mit den Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten k und k' der Hin- und Rückreaktion in einem vernünftigen Zusammenhang steht. Bei völlig symmetrischen Vorgängen kann dieser nur darin bestehen, daß das Wachsen von K bedingt ist durch Wachsen der Werte von k und gleichwertiges Sinken der Werte von k', entsprechend der Gleichung:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_1'}{k_2'} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = e^{-\frac{0.5(A_2 - A_1)}{RT}}$$

wobei K₁ und K₂ die Gleichgewichtskonstanten, k₂ und k₁ die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion, k_{1'} und k_{2'} die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion und A₁ und A₂ die maximalen Arbeiten der beiden zu vergleichenden Vorgänge bedeuten.

Setzt man für A das Normalpotential E ein und für T die Versuchstemperatur 293, so ergibt sich $\frac{k_2}{k_1} = 17.2(E_2 - E_1)$, in guter Übereinstimmung mit den Versuchen.

Ist für die Reaktion eines Stoffes YI mit XH₂ die Aktivierungswärme q₁, also $k_1 = ae^{-\frac{q_1}{RT}}$, so gilt für den Stoff YII, dessen Affinität um A₂ - A₁ größer ist: $k_2 = ae^{-\frac{q_1}{RT} \cdot 0.5(A_2 - A_1)}$. Es ist dies ein Grenzgesetz, geltend für Stoffe einer „dynamisch homologen Reihe“, die sich durch gar nichts voneinander unterscheiden sollen als durch die Affinität zu dem betreffenden Reagens. Reale Stoffe einer Körperfklasse werden nie ideal „dynamisch homolog“ sein. Es gibt aber, wie die Versuche zeigen, Reihen, deren kinetisches Verhalten durch dieses Grenzgesetz mit guter Annäherung beschrieben werden kann.

* Anmerkung: Die mit einem Stern * versehenen Vorträge wurden in einer besonderen Reihe „Zusammenfassende Fachvorträge“ im Großen Huttensaal gehalten; vgl. dazu die Ausführungen Prof. Rassows auf S. 359.

Die Affinität einer Reaktion wirkt also in dem Sinne auf die Geschwindigkeit ein, daß sie die Aktivierungsenergie verringert, und zwar bei völlig symmetrisch umkehrbaren Reaktionen um den halben Betrag der Energie.

Dr. K. Billig, Frankfurt a. M.-Höchst: „Über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und chemischer Konstitution.“

Der Siedepunkt irgendeiner Substanz ist proportional dem Molekulargewicht im ideal gasförmigen oder gelösten Zustand und der Assoziation der Moleküle. Als mathematische Gleichung: $T_p = K \cdot f \cdot M$, worin T_p den Siedepunkt in abe. Zählung beim Drucke P bedeutet, M das Molekulargewicht im ideal gasförmigen oder gelösten Zustand, f den Assoziationsfaktor und K eine Proportionalitätskonstante.

$K \cdot f = \frac{T_p}{M}$ wird Assoziations- oder Anziehungswert genannt und stellt ein Maß der Assoziation nahe dem Siedepunkt dar. Ihm ist in erster Annäherung die Verdampfungswärme l proportional, oder anders ausgedrückt, der Quotient aus l und $K \cdot f$ ist nahezu konstant: $\frac{l}{K \cdot f} = K' = \frac{M \cdot l}{T_{760}} =$ rund 20–22, eine Beziehung, die Trouton schon 1884 empirisch fand. Ganz entsprechende Ableitungen gelten für die Sublimation, ja selbst für die Wärmedissoziation chemischer Verbindungen und führen zu den Gesetzen von de Forcrand.

Der Anziehungswert im Verein mit der Dichte entscheidet nicht nur allgemein, ob ein Stoff nahe dem Siedepunkt durch Nebenvalenzen (*van der Waalssche Kräfte*) oder außerdem durch Hauptvalenzen assoziiert ist, sondern läßt auch den Polymerisationsgrad berechnen oder, mit anderen Worten, das Molekulargewicht bestimmen. Wasser erweist sich als hexamer, Hydrazin als trimer, Salpetersäure, die niederen Carbonsäuren, Nitroverbindungen, Sulfone als dimer, um nur einige Beispiele herauszugreifen. Für die angeführten Verbindungen werden Sechsringformulierungen vorgeschlagen und begründet. So sollen im Wasser die sechs Sauerstoffatome ähnlich miteinander verknüpft sein wie die Kohlenstoffatome im Cyclohexan. Außerdem ist es mit obigen Formeln möglich, die Energiewerte der einzelnen Bindungen zu berechnen. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im sechsfach polymeren Wasser entspricht einem Wert von 7,8 kcal.

Die Verhältnisse zwischen Anziehungswert und Reaktionsgeschwindigkeit kann man nicht stets miteinander in Parallel setzten. Nur in eng begrenzten Fällen besteht vollkommene Analogie, z. B. in den homologen Reihen organischer Verbindungen. Der Einfluß anderer Faktoren überlagert sich und kann sich ganz in den Vordergrund drängen, z. B. räumlicher Aufbau, elektrische Heteropole, induzierte Polarisation usw., so daß das Gesamtbild chemischer Reaktionsfähigkeit sehr entwickelt wird.

Ein Vergleich der Assoziation im flüssigen Zustand mit der im gasförmigen bis zum kritischen Druck führt zum Ergebnis, daß im allgemeinen einer hohen Assoziation in der flüssigen Phase eine niedere in der Gasphase entspricht und umgekehrt. Hierfür sowie für das Verhalten der homologen Reihen organischer Verbindungen wird als Erklärung eine Wechselbeziehung zwischen Nebenvalenzen (*van der Waalschen Kräften*) und Hauptvalenzen wahrscheinlich gemacht. —

Aussprache:

Schurink, Haag: Räumliche Einflüsse und Assoziations-einflüsse auf den Siedepunkt sollen streng getrennt werden. Die gedrängten Moleküle haben den niedrigsten Siedepunkt und den höchsten Schmelzpunkt. — Pfeiffer, Bonn.

Priv.-Doz. Dr. E. Müller, Danzig-Oliva: „Die Konfiguration der Azoxybenzole.“

Da das Ammoniak und seine Derivate räumlich gebaut sind, gilt das gleiche auch für die Azoxybenzole. Dies läßt hier eine cis-trans-Isomerie voraussehen, was auch schon Reissert für die aus Nitrosobenzol und o-Nitrosotoluol dargestellten Isoverbindungen vermutete. Die erneute Untersuchung

dieser Verbindungen lieferte nun in der Einwirkung von RNHOH auf RNO in alkalisch-wässrigem Dioxan eine allgemeine Methode zur Darstellung solcher Isoverbindungen, unter ihnen auch des lange gesuchten p-p'-Isoazoxyltoluols. Wegen der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen geschah die Strukturaufklärung auf physikalisch-chemischem Wege. Die U.V.-Spektren zeigen untereinander eine gleiche Verschiedenheit wie die ihrer Konfiguration nach sicher bekannten aromatischen cis-trans-Verbindungen. Aber bei den cis-Azoxybenzolen findet die Verschiebung des λ_{max} nach dem roten Ende des Spektrums statt. Diese cis-Formen zeigen eine sehr auffällige, noch ungeklärte Analogie mit den U.V.-Spektren der von Szegő gemessenen α -Azoxyverbindungen, sowohl in der Rotverschiebung wie in dem Auftreten einer neuen Bande bei etwa 2400 Å gegenüber den trans- bzw. den β -Formen. Die U.V.-Meßergebnisse werden durch die spektro-chemischen Messungen an diesen Stoffen von v. Auwers aufs beste bestätigt. Die von Gehrkens in Kiel gemessenen Dipolmomente ergeben eine bei cis-trans-Isomeren bislang unbekannte, überraschend große Verschiedenheit der Momentwerte. Durch Abschätzung der Teilmomente der $-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{N}=\text{N}-$ Gruppe ergibt die Vektoraddition, daß



in der cis-Form die Phenyle einen Winkel von $106^\circ \pm 15^\circ$ miteinander bilden, d. h. sie sind gespreizt. Die Meßergebnisse substituierter Azoxybenzole zeigen eindeutig das Vorliegen von cis-trans-Isomerie (iso-Azoxybenzole = cis-Formen). Die μ -Werte eines Angelischen Isomerenpaars sind mit der üblichen Transformulierung dieser Strukturisomeren im Einklang. Es wird die Parachlorbestimmung nach Sugden-Hammick an diesen Stereoisomeren im Hinblick auf die Methode durchgeführt. —

Aussprache:

Skraup, Würzburg. — Pfeiffer, Bonn.

Prof. Dr. S. Skraup, Würzburg: „Zur Auffindung einer neuen Gruppe von Katalysatoren und ihrer biologischen Bedeutung.“

Ausgehend von Lebedews Beobachtung der durch Floridin bewirkten spezifischen Polymerisation substituierter Äthylene wurde gefunden, daß sehr allgemein Bleicherden vom Zeolith-typus als Katalysatoren organischer Kondensationsreaktionen, namentlich solcher unter intermolekularer Wasserabspaltung, fungieren können. Die über die chemische Eigenart solcher Silicate entwickelte Auffassung ließ weiterhin in den Iso- und namentlich Heteropolysäuren eine sehr umfangreiche Gruppe solcher Katalysatoren auffinden, deren Eigenart recht mannigfache präparative Anwendung erlaubt. Unter ihnen fallen besonders die SiO_2 -haltigen Säuren durch Wirkungen auf, mit denen in Gegenwart von Wasser Reaktionen durchzuführen sind, wie sie bisher nur nach Friedel-Crafts mit wasserfreien Agenten, wie AlCl_3 , ZnCl_2 u. dgl., möglich waren. Unter diesem Gesichtspunkt wird dem Vorhandensein von „Kiesel säure“, wahrscheinlicher von komplexen Polykiesel-säuren, im pflanzlichen Organismus neue Beachtung gewidmet, indem in solchen Kiesel-säurevorkommen nicht mehr nur Gerüstsubstanz, also gewissermaßen totes Ausscheidungsprodukt, sondern Stoffwechselzwischenprodukt und -regler bei wichtigen Biosynthesen erblickt wird. —

Aussprache:

Michael, München-Laim. — E. Müller, Danzig-Oliva. — Pfeiffer, Bonn.

Dr. Paul Ohlmeier, Berlin: „Die Zusammensetzung des reinen Inulins.“

Bei der hydrolytischen Spaltung von Inulin tritt neben der Fructose in kleinen Mengen Aldose auf. Diese wird auch aus einem sorgfältig von Begleitstoffen gereinigten Inulin ($-40,1^\circ$) gebildet. Die Möglichkeit der Umlagerung von freigelegter D -Fructose in Glucose im sauren Medium ist diskutiert worden. Die Prüfung dieser Frage beim ähnlichen Fall der Rohrzucker-inversion ergab keinen Zuwachs an Aldose.

Die fermentative Hydrolyse des Polysaccharids mit Inulinase aus *Aspergillus niger* macht die erwähnte Umlagerung unwahrscheinlich, denn sie läßt sich bei minimaler Acidität ($pH = 6,0$) durchführen. Bei reinem Inulin verläuft sie quantitativ. Eine exakte Bestimmung der Glucose wird dabei durch Kristallisation des Hauptanteils der Fructose (92%) aus methylalkoholischem Sirup und Untersuchung der Mutterlauge ermöglicht. Differenztitration und optische Drehung dieser ergaben Werte, die übereinstimmend auf etwa 1,5% Glucose schließen lassen.

Die Frage, ob die Glucose, vielleicht als Endgruppe, im Inulinmolekül als solche schon enthalten ist, läßt sich noch nicht beantworten. Die Berechnung ergäbe eine Molekulgröße von etwa 70 Hexoseeinheiten. —

Aussprache:

Weidenhagen, Berlin, teilt mit, daß er mit Hilfe eines Enzym-Präparates aus untergäriger Bierhefe Inulin quantitativ in d-Fructose spalten konnte, so daß für diesen Fall das Vorkommen von d-Glucose im Inulinmolekül auszuschließen ist. — Vortr.: In dem Inulinhydrolysat von Weidenhagen könnte die Glucose der Bestimmung entgangen sein, da in diesem Falle nicht durch Abtrennung der Hauptmenge der Fructose eine Anreicherung der Glucose herbeigeführt wurde. — v. Braun, Frankfurt a. M.

Priv.-Doz. Dr. W. Leithe, Wien: „Die Konfiguration natürlicher Basen.“

Kurze Besprechung der allgemeinen Methodik: Überführung der optisch aktiven Basen in Verbindungen bekannter Konfiguration (Aminosäuren); optischer Vergleich mit analog gebauten Basen bekannter Konfiguration auf Grund der Drehungsänderung bei Derivatbildung (Benzoylderivate, Salze) und auf Grund des charakteristischen Einflusses von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen der Basen.

Spezieller Teil: Konfiguration der Schierlingsalkaloide durch Konfigurationsbestimmung der optisch aktiven Pipocolinsäure. — Konfiguration von Basen mit aromatischen Resten: α -Phenäthylamin (Abbau zum Alanin), Isochinolinalkaloide; konfigurative Beziehungen zum Nicotin über das α -(β -Pyridyl)-äthylamin. Diskussion der Anwendbarkeit des Verschiebungssatzes. — Konfiguration der Ephedrinbasen; Bedeutung des Befundes für die Hypothese der phytochemischen Bildung der Alkaloide aus Aminosäuren. — Konfiguration des (+)-Sec.-Butylamins (als Senföl in *Cochlearia off.*). Beziehungen zur Konfiguration analoger sekundärer Alkohole (Regel von Levene-Haller). — Hinweis auf die allgemeine Bedeutung der Konfigurationsbestimmung optisch aktiver Basen für die Stereochemie, die Phytochemie und die Beziehungen zwischen Konfiguration und pharmakologischer Wirkung. —

Aussprache:

Von Braun, Frankfurt: Die Reduktion von Phenylalanin zum Amin mit endständiger CH_3 -Gruppe dürfte wohl über die Enolform verlaufen. Daher die Möglichkeit des Überganges der d-Reihe in die l-Reihe. — W. Dirscherl, Heidelberg: Bei der Decarboxylierung von Benztraubensäure unter Zusatz von Benzaldehyd entsteht Phenyl-acetyl-carbinol, das bei Anwesenheit lebender Zellen in optisch-aktiver Form auftritt. Dieses Ketol läßt sich durch Umsetzung mit Methylamin und folgende Hydrierung (Arbeiten von Skita) in natürliches Ephedrin überführen (D. R. P. Knoll). — Pfeiffer, Bonn. — Slotta, Breslau.

Priv.-Doz. Dr. R. Weidenhagen, Berlin: „Über einen neuen Acetonzucker.“

Bei der Einwirkung von Silbercarbonat oder Silberoxyd auf Acetobromglucose in trockenem Aceton entsteht neben Tetracyetylglucose und nicht reduzierenden Disaccharidacetaten ein bisher unbekannter Acetonzucker. Analyse, Molekulargewicht, Acetyl- und Acetonbestimmung und Nichtreduktion Fehlingscher Lösung erweisen die Substanz als ein Ditetraacetylglucosylacetal des Acetons, das in schönen prismatischen Nadeln vom Fp. 152—153° kristallisiert. Der acetylfreie Zucker konnte bisher nur amorph erhalten werden. Er zerfällt schon bei Einwirkung sehr verdünnter Säuren in der Kälte in seine

Komponenten. (An den Versuchen, die zur Entdeckung der Substanz führten, hat Dr. Eugen Schapiro teilgenommen.) —

Aussprache:

Von Braun, Frankfurt a. M. — Pfeiffer, Bonn.

Prof. Joseph B. Niederl, New York: „Studien in intramolekularen Umlagerungen gesättigter Alkyl-phenyl-Äther.“

Die erfolgreichen Umlagerungen von Isopropyl-phenyl-Äthern wurden zum Ausgang für weitere Studien über den Verlauf, die allgemeine Anwendbarkeit und Zugänglichkeit gesättigter Alkyl-phenyl-Äther zur Isomerisation in die entsprechenden Phenole. Eigene Versuche und auch von anderer Seite ausgearbeitete Verfahren zeigten, daß die Natur des kationoiden Katalysators (Schwefelsäure, konzentriert oder mit Eisessig verdünnt, Aluminiumchlorid, Bor trifluorid, Phosphorsäure u. a.) höchstens auf die Ausbeuten beeinflussend wirkt.

Im allgemeinen erwiesen sich sekundäre und tertiäre Alkyl-phenyl-Äther als der Umlagerung zugänglich, nicht aber primäre Äther, da solche in Phenol und Ester gespalten werden. Negativ verliefen auch die Versuche einer Isomerisation der Isopropyl-Äther der Salicyläre oder deren Ester.

Versuche einer theoretischen Erklärung des Umlagerungsprozesses führten zu einer Kombination der Theorien von Lapworth und Van Alphen über reaktive Atomgruppen und zu der Ansicht, daß diese Umlagerungen mit einer Abnahme an innerem Energiepotential vor sich gehen und diese Reaktionen exotherm verlaufen. Dies könnte auch zur Erklärung der Versuche von Claisen herangezogen werden, in denen gezeigt wurde, daß in einzelnen Fällen bei Umlagerung ungesättigter Phenyläther die Temperatur im Reaktionsgefäß eine höhere ist als im Heizbad.

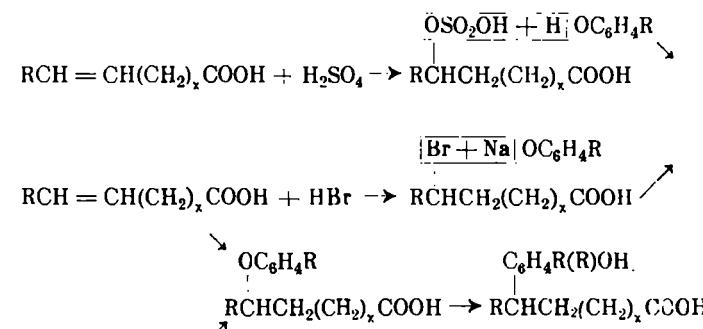
Die Studien über diese intramolekularen Umlagerungen sind inzwischen auf Butyl-, Amyl-, Diisobutyl- sowie auf optisch aktive (Studium des Reaktionsverlaufes im Polarimeter) Alkyl-phenyl-Äther, als auch auf die Phenyläther der Stearin- und Chaulmoograsäure, des Cholesterins und gewisser Phenylglucoside ausgedehnt worden. —

Prof. Joseph B. Niederl, New York: „Über die Synthese phenolischer, langkettiger Fettsäuren.“

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen über die Anlagerung von Phenolen an ethenoide und ethinoide Bindungen und über die Isomerisation langkettiger Alkylphenyläther konnten oxyphenylsubstituierte langkettige Fettsäuren dargestellt werden, entweder dadurch, daß Phenole an ungesättigte Säuren, wie Ölsäure, Chaulmoograsäure u. a., angelagert, oder dadurch, daß die entsprechenden Phenoxyfettsäuren der intramolekularen Umlagerung zugeführt wurden.

Aquimolare Lösungen der ungesättigten Säure und Phenol wurden mit einem kationoiden Agens (konz. Schwefelsäure) behandelt. Nach den bisherigen Erfahrungen bei anderen Systemen addiert sich zuerst die Schwefelsäure an die Doppelbindung. Der resultierende Ester reagiert dann mit dem Wasserstoff des phenolischen Hydroxyls unter Bildung eines Äthers und gleichzeitiger Abspaltung der Schwefelsäure. Im weiteren Verlauf der Reaktion tritt dann Umlagerung in die entsprechende isomere Oxyphenylfettsäure ein.

Der zweite Weg behandelt die Bildung der Oxyphenylfettsäuren durch Umlagerung der nach der Williamsonschen Synthese gebildeten Phenoxyfettsäuren. Schematisch kann der Reaktionsverlauf wie folgt dargestellt werden:



Nach beiden Methoden konnten bereits einige dieser Oxyphenylfettsäuren (Oxyphenylsterin-, Oxyphenyl-dehydro-chaulmoogra-Säure u. a.) dargestellt werden. Weitere Arbeiten sowie Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften dieser neuen Produkte sind im Gange. —

Aussprache:

S kra up, Würzburg: Da die Umlagerung der Allyläther, wie *Claisen* beobachtet und Diskussionsredner in Serienversuchen bestätigt hat, durch organische Basen stark beschleunigt wird, scheint die Bildung eines (substituierten) Oxoniumions als Voraussetzung der Ätherspaltung jedenfalls keine Notwendigkeit zu sein. Auf die (rein thermische) Spaltung in Phenol und ein ungesättigtes Molekül folgt dann die durch Komplexbildner stark beschleunigte Synthese unter Kernsubstitution. — von **Braun**, Frankfurt a. M. — **Pfeiffer**, Bonn.

Sitzung am 9. Juni 1933 (80 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. O. Gerngross, Berlin: „Über einige Anwendungen der 1,2-Nitrosonaphthalreaktion an p-substituierte Phenole.“

Die Reaktion (Rotfärbung), welche p-su'stitiuierte Phenole mit unbesetzter (oder einseitig durch CH_3 oder einen anderen Kohlenwasserstoffrest besetzter) Ortho-Stellung zeigen¹⁾, läßt sich für die quantitative Tyrosinbestimmung in Proteinen und verwandten Stoffen benutzen. Größere Mengen von Tryptophan und auch von Cystein vermindern die Intensität der Reaktion aber nur dann, wenn hohe Konzentrationen vorliegen. Bei der quantitativen Bestimmung nach dem Verdünnungsverfahren, bei welchem die Grenze der Sichtbarkeit der Reaktion in starker Verdünnung festgestellt wird, verschwindet diese Beeinflussung. Der Tyrosingehalt eines Trocken-Insulinpulvers (1 mg = 17,8 Einh.) wurde mit 15%, eines kristallisierten Insulinpräparates (1 mg = 23,2 Einheiten) mit 16% ermittelt. α -Follikelhormon und das Hormonhydrat geben eine außerordentlich starke Rotfärbung (stärker als gleichprozentige Tyrosinlösungen) — eine Stütze für die derzeit angenommene Konstitution (7-Phenanthrolderivat) des phenolischen Bestandteiles des Ringsystems. Da sich bei Anwendung der Reaktion herausgestellt hat, daß Gelatine und Hautleim rund 0,5%, Knochenleim rund 0,9 bis 1% Tyrosin enthalten, kann man in einfacher Weise durch Feststellung der Intensität der Reaktion bei einer Verdünnung von 1:10 000 der Präparate gegen einen Hautleimstandard der gleichen Verdünnung und gegen eine Blindprobe mit Wasser Gelatine und Hautleim einerseits und Knochenleim andererseits ziemlich sicher unterscheiden. Endlich läßt sich der Gehalt von p-Kresol in Gemischen mit Phenol, o- und m-Kresolen quantitativ bestimmen, wenn wenigstens 20% p-Kresol vorhanden ist. Bei geringerer Menge p-Kresol wirkt die Gegenwart insbesondere von m-Kresol so störend, daß die Methode unbrauchbar wird. —

Aussprache:

von **Braun** fragt, wie sich die Länge der p-ständigen Kette bei der Reaktion auswirkt. — **Vortr.**: Innerhalb der homologen Reihen findet offenbar Erhöhung der Farbempfindlichkeit mit wachsender Kettenlänge statt. So reagiert p-Äthylphenol etwas schärfer als p-Methylphenol (p-Kresol); Tyrosin reagiert schwächer als beide (längere, aber anders geartete Seitenketten!). Wesentlich ist überhaupt die Art der Seitenkette. Gesättigte Substituenten bewirken, soweit bisher Erfahrungen bestehen, Rottfärbung. Auch das Follikelhormon reagiert tiefrot. β -Naphthol reagiert hingegen violett, so daß auch die Farbnuance ein Indizium für die Konstitution abgeben kann.

Dr. A. Rieche, Erlangen: „Über Peroxyde des Formaldehyds.“

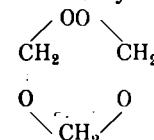
Wasserstoffperoxyd lagert Formaldehyd in verschiedenem Molekularverhältnis an. Dabei entstehen Oxyalkylperoxyde. Wirken z. B. molekulare Mengen in ätherischer Lösung aufeinander ein, so erhält man Oxyethylhydroperoxyd

¹⁾ Vgl. *Gerngross, Voß und Herfeld*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 435 [1933].

$\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{OOH}$ als sehr explosives Öl. Für diese Reaktion muß die ätherische Formaldehydlösung durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in Äther gewonnen werden und nicht etwa durch Ausschütteln von Formalin. Die durch Einleiten gewonnene Lösung zeigt die Formaldehydabsorptionsbanden im Ultravioletten, während die durch Ausschütteln erhaltene überhaupt nicht absorbiert, woraus hervorgeht, daß sie fast nur Formaldehydhydrat $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ enthält.

Frische Mischungen von Wasserstoffperoxyd oder Alkylhydroperoxyden (ROOH) mit Formaldehyd bläuen salzaure Benzidinlösung, Oxyethylhydroperoxyd und alle bekannten Oxyalkylhydroperoxyde sind dagegen unwirksam. Daraus ist zu schließen, daß, bevor die Addition des Wasserstoffperoxyds unter Aufspaltung der Carbonyldoppelbindung erfolgt, eine labile Anlagerungsverbindung zwischen den Hydroperoxyden und Formaldehyd entstehen muß, die als starker Wasserstoffakzeptor wirkt.

2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol Wasserstoffperoxyd liefern das bekannte Dioxymethylperoxyd. Wasserstoffperoxyd kann sich aber auch mit 4 Molen Formaldehyd zusammenlagern zur Dimethylolverbindung des Dioxymethylperoxyds $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Diese spaltet unter dem Einfluß von Phosphorperoxyd Formaldehyd und Wasser ab und bildet Pertrioxymethylen:



Oxyethylhydroperoxyd liefert unter dem Einfluß von Phosphorperoxyd zwei verschiedene Peroxyde. Bei -40° in Dimethyläther als Lösungsmittel entsteht Di-hydroperoxyd-methyläther: $\text{HOOCH}_2 \cdot \text{OH} + \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OOH} \rightarrow \text{HOO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OOH}$.

In Äthylätherlösung erhält man dagegen ein äußerst empfindliches und hochexplosives Peroxyd von glycerinartiger Konsistenz, das als polymeres Methylenperoxyd ($-\text{CH}_2-\text{OO}-$)_n anzusprechen ist. Je nach der Darstellungsweise erhält man Produkte, in denen 4–6 Methylenperoxydgruppen ringförmig vereinigt sind. Es müssen aber in der Mischung auch noch niedrigere molekulare, wahrscheinlich auch

monomeres $\text{CH}_2\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ gelöst sein: Das Reaktionsprodukt eines

Ansatzes wurde einmal durch ein Filter gesaugt und in einem Körbchen aus gewöhnlichem Glase aufgefangen. Nach wenigen Minuten trat Gasentwicklung und Erwärmung ein, und einige Sekunden später erfolgte eine heftige Detonation, wobei eine weiße Stichflamme empor schoß. Diese Erscheinung findet wohl am besten ihre Erklärung als eine durch Feuchtigkeit oder die Glaswand spontan ausgelöste Polymerisation von Methylenperoxyd, ähnlich wie sich bekanntlich auch verflüssigter monomolekularer Formaldehyd explosionsartig polymerisiert. —

Aussprache:

Auf eine Frage von von **Braun**, Frankfurt, ob auch unsymmetrische Dioxyalkylperoxyde aus zwei verschiedenen Aldehyden und H_2O_2 gebildet werden und ob vielleicht bei einzelnen besonders labilen Peroxyden der Formaldehydreihen eine andersartige Verknüpfung der O-Atome vorliegen könne als beim H_2O_2 , erwidert Vortr., daß unsymmetrische Dioxyalkylperoxyde noch nicht gewonnen werden konnten. Läßt man auf Oxyalkylhydroperoxyd aus dem Aldehyd $\text{R}-\text{CHO}$ einen Aldehyd

$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{R}_1-\text{CHO} & \text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R}_1 \\ & | & | \\ & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$

sondern es lassen sich gleiche Mengen der beiden symmetrischen Di-oxyalkylperoxyde isolieren. Messung der Ultraviolet-Absorption und Molekularrefraktion bei zahlreichen Alkylperoxyden ergaben, daß die Verknüpfung der Sauerstoffatome beim Wasserstoffperoxyd und bei allen bisher bekannten synthetischen Peroxyden die gleiche ist: Die Form der Absorptionsbanden ist in allen Fällen dieselbe, lediglich ihre Lage verschiebt sich je nach der Natur der Substituenten an der $-\text{OO}-$ Gruppe.

Dr. W. Weltzien, Krefeld: „Zur Frage der Homogenität der natürlichen Cellulosen.“

Die Einwirkung von Alkalilaugen auf Cellulosen unter völligem Luftsauerstoffschluss hat, wie bereits früher mitgeteilt wurde, ergeben, daß auch bei höherer Temperatur die Cellulose wesentlich weniger angegriffen wird, als dies bei Anwesenheit des Luftsauerstoffes der Fall ist. Inzwischen ist einwandfrei festgestellt worden, daß der Angriff des Alkalis, und zwar der verschiedensten Alkalien, nur begrenzt vor sich geht, indem nach Herauslösen einer bestimmten Menge Cellulose ein weiterer Angriff hier nicht mehr auftritt, auch wenn man mehrfach mit frischer Alkalilaugе von neuem behandelt. Auch in der Baumwolle ist somit die Cellulose nicht in jeder Hinsicht homogen, sondern es sind etwa 12–15% Bestandteile vorhanden, die unter optimalen Bedingungen herausgelöst werden, während der Rest widerstandsfähig bleibt. Dabei ist es wichtig, daß die Faser nicht etwa, wie dies bei sonstigen Korrosionsvorgängen der Fall ist, zerfällt, sondern sie bleibt völlig erhalten, und auch der Festigkeitsverlust ist nicht so groß, daß sie nicht mehr verwendbar wäre. Weder im Quellungsvermögen noch im Röntgendiagramm tritt eine wesentliche Änderung ein. Man kann daher nicht annehmen, daß die herausgelöste Substanz, in der man vielleicht die sogen. Kittsubstanz erblicken könnte, einen so großen Einfluß auf die Festigkeit besitzt, daß bei ihrer Entfernung die Faser in Bruchstücke zerfällt. Vielmehr dürfte eher das Bild maßgebend sein, daß die Faser ein Skelett aus tragenden Micellbausteinen enthält, dem andere leichter angreifbare Celluloseanteile angefügt sind, die für die eigentliche Faserkonstruktion keine wesentliche Bedeutung haben.

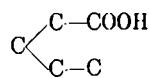
Durch Bleichvorgänge oder sonstige starke Angriffe auf die Faser wird, was nicht verwunderlich erscheint, die Menge der angreifbaren Bestandteile wesentlich erhöht. Diese sind, worauf dringend hingewiesen werden muß, keineswegs identisch mit dem, was man unter sogen. α - oder β -Cellulose versteht, vielmehr ist die Menge der nach dem hier wiedergegebenen Verfahren in Lösung gehenden Bestandteile wesentlich größer. Es besteht auch Temperaturunabhängigkeit insofern, als lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, aber bei genügend langer Dauer des Versuchs auch bei 30° dieselben Umsätze erreicht werden wie bei 60°. —

Aussprache:

Runkel, Weinheim.

K. Rehorst: „Über Zuckercarbonsäuren und ihre Umsetzungen.“ (Aus d. Inst. f. Biochemie u. Landwirtsch. Technologie d. Univ. Breslau.)

Der von Levene und Simms¹⁾ bei einigen aus ihren Salzen frei gemachten Zuckercarbonsäuren beobachtete und auf den Übergang der Säuren in zwei Lactone zurückgeföhrte eigentümliche Verlauf der spez. Drehung konnte bei den vom Verfasser kristallisiert dargestellten Zuckercarbonsäuren (α -Glykonsäure, α -Arabonsäure) und auch bei anderen aus ihren Salzen frei gemachten Säuren (α -Xylonsäure, α -Rhamnonsäure) bestätigt werden²⁾. Die auffallend leichte Entstehung des δ -Lactons wurde bei dieser Gelegenheit darauf zurückgeführt, daß das δ -Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe am nächsten steht (Zangenform der Kohlenstoffkette)³⁾.



Zangenform der Kohlenstoffkette.

Das Ausbleiben einer raschen Drehungsänderung bei der von O. F. Hedenburg, Cretcher und Renfrew⁴⁾ kristallisiert dar-

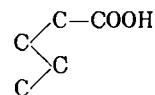
¹⁾ Journ. biol. Chemistry 65, 31 [1925]; 68, 737 [1926].

²⁾ K. Rehorst, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 163 [1928]; 63, 2279 [1930].

³⁾ Haworth, Helv. chim. Acta 11, 584 [1928]. Ber. Dtsch. chem. Ges. 65 (A), 43 [1932].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 478 [1927]; 54, 1500 [1932].

gestellten δ -Talonsäure nach dem Auflösen in Wasser wurde damit zu erklären versucht²⁾, daß bei der δ -Talonsäure freie Säure und δ -Lacton vielleicht zufällig eine ähnliche spez. Drehung aufweisen. Da jedoch nach weiteren Untersuchungen auch die kristallin dargestellten α -Lyxonsäure, α -Ribonsäure, β -d-Glykoheptonsäure den raschen Übergang ins δ -Lacton vermissen lassen, aber nicht wahrscheinlich ist, daß in allen vier Fällen Säure und δ -Lacton zufällig eine ähnliche spez. Drehung aufweisen, muß wohl der anionale Verlauf der spez. Drehung dieser vier Säuren mit einer durch eine sterische Hindernis (größere Entfernung des δ -Kohlenstoffatoms und der Carboxylgruppe) bedingten Verzögerung in der Entstehung des δ -Lactons erklärt werden. Danach muß entsprechend dem Verlauf der spez. Drehung der α -Xylonsäure, α -Arabonsäure, α -Galaktonsäure und der α -d-Glykoheptonsäure die Zangenform, der α -Lyxonsäure, α -Ribonsäure, α -Talonsäure und der β -d-Glykoheptonsäure die Mäanderform der Kohlenstoffkette zerkann⁴⁾ werden.



Mäanderform der Kohlenstoffkette.

Jeder der hier genannten vier Säuren der ersten Gruppe (Zangenformgruppe) entspricht eine Säure der zweiten Gruppe (Mäanderformgruppe⁵⁾), die sich untereinander lediglich durch die Konfiguration am α -Kohlenstoffatom unterscheiden (α -Xylonsäure → α -Lyxonsäure, α -Arabonsäure → α -Ribonsäure, α -Galaktonsäure → α -Talonsäure, α -d-Glykoheptonsäure → β -d-Glykoheptonsäure). Es ist beachtenswert, daß bereits das Vertauschen der Substituenten an nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom den Verlauf der spez. Drehung einer Substanz grundlegend zu verändern imstande ist. Die Behinderung der δ -Lactonbildung bei der α -Lyxonsäure, der α -Ribonsäure, der α -Talonsäure, der β -d-Glykoheptonsäure deutet darauf hin, daß die alte Anschauung von der unbehinderten Drehfähigkeit der Molekülbestandteile um gemeinsame C—C-Achsen nicht für alle Verbindungen in vollem Umfange zutreffen kann. Bei den vier Zuckercarbonsäuren mit der Mäanderform des Kohlenstoffgerüstes müssen wohl, sogar in wäßriger Lösung, die einzelnen Atomgruppen als in einer rechts stabilen Gleichgewichtslage zueinander befindlich angenommen werden⁶⁾. —

Aussprache:

Helferich, Leipzig, macht auf die Möglichkeit aufmerksam, die bevorzugte Lage der von Rehorst behandelten Säuren mit der Konfiguration in Beziehung zu setzen. Dabei muß allerdings in verschiedenen angeführten Fällen die Zickzackform der abnormal drehenden Säuren durch Änderung der Lage an der Axe zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3, nicht zwischen 3 und 4 gedeutet werden.

Prof. Dr. R. Pummerer, Erlangen: „Über Reaktionen des Dinaphthylen-dioxyds und seine Überführung in Küpenfarbstoffe.“

Das von Bünzly und Decker entdeckte Dinaphthylen-dioxyd (I) wurde von Pummerer, Prell und Rieche 1926 durch Verschmelzen von β -Dinaphthol mit Kupferoxyd und wenig Nitrobenzol bei 210 bis 300° technisch zugänglich gemacht. Die nähere Untersuchung dieses Ringsystems wurde seither im Erlanger Laboratorium mit A. Rieche und mehreren weiteren Mitarbeitern gefördert. Bemerkenswert ist die außerordentlich leichte Substituierbarkeit des Dioxyds, die an das Verhalten der Phenole erinnert. Schon kalte verdünnte Salpetersäure und kaltes Brom führen zur Darstellung einer Reihe definierter Verbindungen. Ob in

⁵⁾ Vgl. G. Wittig, Stereochemie, Akad. Verlagsges., Leipzig 1930, S. 139 ff., 316 ff.

⁶⁾ Vgl. auch Debye, Physikal. Ztschr. 31, 142 [1930].

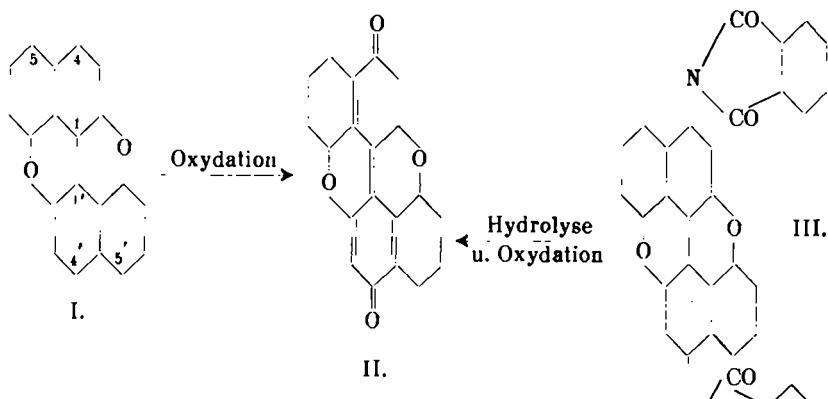
diesen Fällen die 3-, 4-, 5- oder 7-Stellung reagiert, ist noch unsicher und scheint auch vom einwirkenden Reagens abzuhängen.

Oxydationsmittel greifen in 4-Stellung an. Z. B. entsteht mit Chromsäure, Caroscher Säure, Bleidioxyd und Eisessig ein braunes Chinon des Dioxys (in einem Fall auch ein tiefer gefärbtes). Es ist ein rötlichbrauner, klarer, echter Küpenfarbstoff, dessen Leukoverbindung große Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzt. Dem Chinon kommt die Formel (II) eines 4,4'-Dinaphthon-dioxys zu.

Die Konstitution folgt aus seiner mit H. Pfeiffer durchgeführten Synthese, wozu das 1-Amino-3-naphthol nach dem Schutz der Aminogruppe durch Phthalylierung über das Dinaphthol zum entsprechenden Dioxyd (III) dehydriert wurde. Schließlich verseifte man alkalisch zur Phthalaminsäure und löste mit verdünnter Salzsäure bei 180° hydrolytisch den Stickstoff vom Ring ab. Dabei entstand über das Hydrochinon dasselbe braune Chinon wie oben.

Charakteristisch sind das schwerlösliche Natriumsalz und das Diacetat des Hydrochinons. Eine bemerkenswerte Darstellung des Dibenzoaats beruht auf der substituierenden Wirkung von Benzoperoxyd auf das Dioxyd in warmer Benzollösung. Als Neben- und Zwischenprodukt tritt dabei das 4-Mono-benzoxy-dinaphthylen-dioxyd auf, das zu dem sehr lufempfindlichen Mono-oxyderivat verseift werden konnte.

Das braune Chinon geht durch Halogene in ein rotviolette Dichlor- bzw. Dibromchinon über. Erwärmung mit konzentrierter Salpetersäure gibt ein braunes Dinitrochinon, dessen Reduktion einen blaugrünen Küpenfarbstoff, das Diaminochinon. Die Stellung der weiteren Substituenten ist hier noch nicht bestimmt.



Aussprache:

Auf eine Anfrage von Pongratz, Graz, erwidert Vortr. daß sich die beiden Nitrogruppen des Dinitrodinaphthondioxys sich sehr leicht mit Hyposulfit und Natronlauge reduzieren lassen. Man macht es präparativ so am besten, kann also den Dinitrokörper nicht unverändert als Küpenfarbstoff auffärben.

Dr. S. Michael, München: „Geschmack und chemische Konstitution.“

Durch einen in fester, ungelöster Form auf die Zunge gebrachten Geschmacksstoff wird eine Wahrnehmung hervorgerufen, die erstens aus der Geschmacksempfindung, zweitens aus einer Temperaturempfindung besteht. Letztere, eine „Kalt“- oder „Warm“-Empfindung ist für jeden Geschmacksstoff charakteristisch. Sie wird bewirkt durch die negative oder positive Lösungswärme des Stoffes.

Die Abstufung der Temperaturempfindungen („Helligkeit“ genannt in Analogie zu der von v. Hornbostel aufgefundenen „Geruchshelligkeit“) geht, wie schon früher gezeigt werden konnte, bei anorganischen Salzen parallel der Abstufung der „ganzen“ Lösungswärmen. Die Abstufung der Helligkeit organischer Stoffe läßt sich nicht ohne weiteres mit den Lösungswärmen vergleichen, da nur die „ersten“ Lösungswärmen bekannt sind.

Es wurde daher von G. Limmer ein Apparat konstruiert, der möglichst die beim Auftreffen des festen Geschmackstoffs auf die Zunge sich abspielenden thermischen Vorgänge nachahmt. Auf der Zunge erzeugt der Lösungsvorgang, der in kleiner Flüssigkeitsmenge bei großer Oberfläche wohl bis zur Sättigung der Flüssigkeit stattfindet, eine gewisse Erwärmung oder Abkühlung, die die „Warm“- oder „Kalt“-Empfindung hervorruft. Im Apparat liegen in einer kleinen Flüssigkeitsmenge (0,5 cm³) mit relativ großer Oberfläche eine Anzahl von Thermoelementen, elektrisch gegen die Flüssigkeit isoliert. In die Flüssigkeit wird der feste Stoff eingeworfen und der durch die Temperaturänderung entstehende Thermostrom an der Galvanometerskala abgelesen. Die mit diesem Apparat erhaltenen relativen Werte stimmen in ihrer Richtung (positiver oder negativer Wärmeeffekt) sowie in ihrer Abstufung recht gut mit der Abstufung der „Helligkeiten“ überein.

Diese Werte kommen durch einen komplexen Vorgang zustande. Bei stets gleicher Wassermenge und Lösung der Stoffe bis zur Sättigung wird der Gesamtwaßwert des Systems für jede Substanz ein anderer; durch die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit der Stoffe wird der Wärmeabfluß verschieden. Die gefundenen Werte stehen daher nicht ohne weiteres in einfachem Verhältnis zu den Lösungswärmen.

Es war daher mit diesen Versuchen nicht bezeichnet, eine Messung der Lösungswärmen vorzunehmen; es sollte nur in einfacher Weise durch Analogie gezeigt werden, daß es sich bei der „Helligkeit“ in allen Fällen um einen thermischen Effekt beim Lösungsvorgang handelt. Infolge der sehr verschiedenen Löslichkeit, besonders organischer Stoffe, kommen charakteristische, mit Unterschieden der chemischen Konstitution parallel verlaufende Differenzen zur Beobachtung (Isomere!), die bei üblicher Messung der Lösungswärme nicht erfaßt werden.

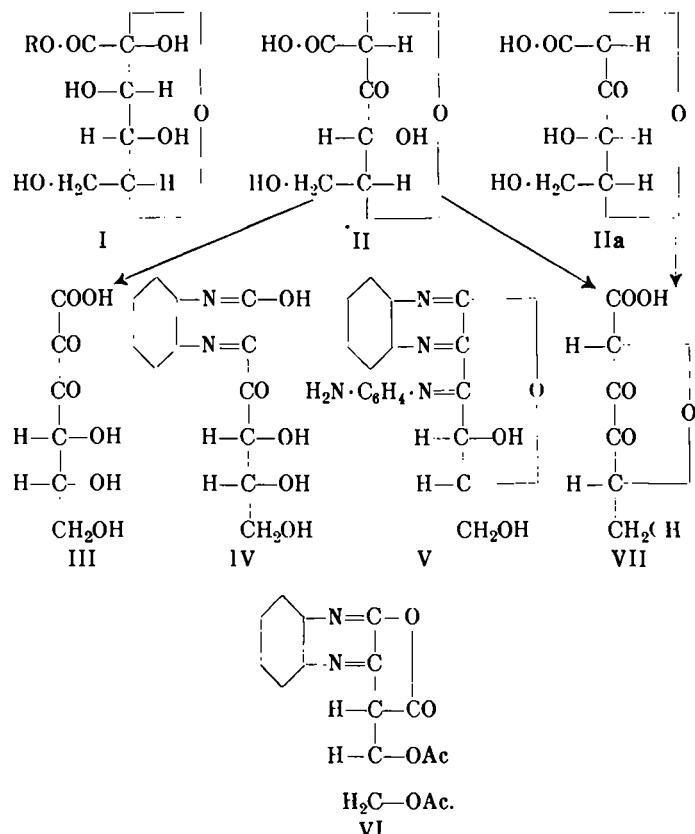
Gelegentlich kommen bei der Messung mit dem Apparat auch noch andere thermische Vorgänge zur Beobachtung, so z. B. bei Glucose die nach der negativen Lösungswärme auftretende positive Umlagerungswärme von der α - in die Gleichgewichtsform.

Die Helligkeit von Gemischen je zweier Stoffe liegt zwischen den Helligkeiten der beiden Komponenten. Bei wechselnden Mengenverhältnissen der Komponenten im Gemisch nimmt die Helligkeit im allgemeinen stetig ab, je mehr von der dunkleren Komponente zugegen ist. Bei Mischungsverhältnissen, welche Molekülverbindungen und dgl. der Komponenten entsprechen, sind Anzeichen einer Abweichung vom normalen Verlauf gefunden worden. Analog der Messung in Wasser ist auch Messung in alkoholischer Lösung möglich. Von einigen Cis-Trans-Isomeren geben die Cis-Verbindungen stärker negative Wärmetönungen. —

Dr. H. Ohle, Hohen-Neuendorf: „Über Saccharosäuren.“

Läßt man schwache Alkalien sowie Pyridin in wässriger Lösung auf die Ester der d-Glucosonsäure (I) einwirken, so findet neben der Verseifung zum Teil eine Wasserabspaltung statt, die zu einer Säure $C_6H_8O_6$, einem Isomeren der Ascorbinsäure (Vitamin C) führt. Da die Reaktion unter den Bedingungen der Saccharinsäureumlagerungen erfolgt, wird die neue Gruppe von Säuren, die auf diesem Wege aus den Oson-säuren hervorgehen, als Saccharosäuren bezeichnet.

Die d-Glucosaccharosäure (II) entfärbt 1 Mol. Jod in saurer Lösung, verbraucht in alkalischer Lösung unter den Bedingungen der Willstätter-Schudel-Goebel-Titration 2 Mol., reduziert Fehlingsche Lösung usw. und gibt mit $FeCl_3$ Violett-färbung (Enolmodifikation). Sie läßt sich nicht verestern, spaltet erst beim Kochen mit Mineralsäuren CO_2 ab und gibt gut kristallisierte Alkali- und Alkaloidsalze. In dieser Hinsicht gleicht sie also der Ascorbinsäure. Sie gibt jedoch weder ein Acetonderivat noch ein Acetat. Mit o-Phenyldiamin entsteht in schlechter Ausbeute die gelbe Verbindung V, die sich jedoch von einem Oxydationsprodukt ableitet.

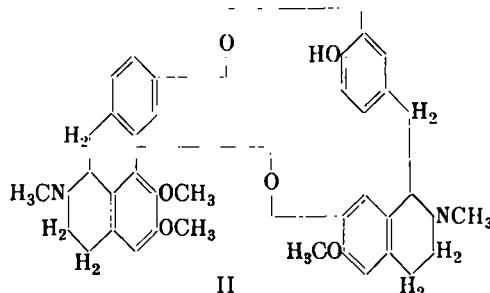
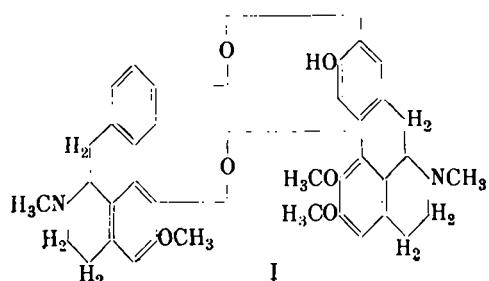


Oxydiert man mit Chinon in saurer Lösung, so bildet sich als Hauptprodukt die Säure III, die schon bei 50 bis 60° CO₂ abzuspalten beginnt, aber bisher nicht isoliert werden konnte. Mit o-Phenyldiamin gibt sie die autoxydable Verbindung IV, mit einem 2. Mol o-Phenyldiamin unter Abspaltung von 2 Mol H₂O den gelben Di-o-phenyldiaminkörper (vermutlich V). Bei der Acetylierung liefert IV kein faßbares Produkt, V dagegen unter Abspaltung von 1 Mol o-Phenyldiamin und wahrscheinlich unter Umlagerung ein Diacetat, vermutlich VI, das nach Verseifung und Oxydation mit KMnO₄ 2,3-Dioxy-chinoxalin bildet. Vitamin C gibt unter den gleichen Bedingungen ebenfalls einen gelben Di-o-phenyldiaminkörper, der aber verschieden von V ist.

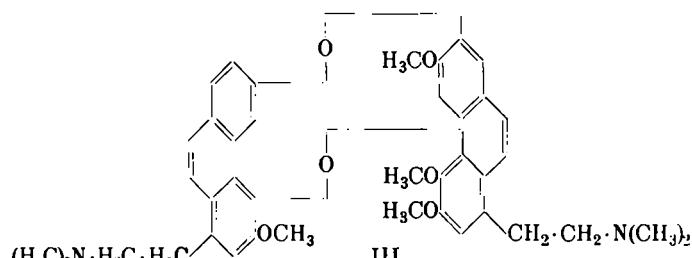
Oxydiert man dagegen II in neutraler Lösung mit Chinon, so entstehen nach Behandlung mit o-Phenyldiamin nur geringe Mengen von V, sondern hauptsächlich Säure VII, die anscheinend schnell weiter verändert wird. Von ihr leiten sich die Umsetzungsprodukte ab, die II mit Phenylhydrazin gibt. Das Osazongemisch geht durch Behandlung mit Alkali und Fällung mit Essigsäure in ein einheitliches Osazon vom Fp. 216° über, dessen Na-Salz durch eine abnorm hohe spezifische Drehung (+1200°) charakterisiert ist. Vitamin C gibt unter den gleichen Bedingungen dasselbe Osazon, erscheint danach als d-Galactosaccharosäure (IIa). d-Glucosaccharosäure wirkt nach Tierversuchen aus dem Laboratorium von Eulers ebenfalls antiscorbutisch, aber schwächer als Vitamin C. —

Prof. Dr. F. v. Bruchhausen, Würzburg: „Zur Konstitution des Oxyacanthins.“

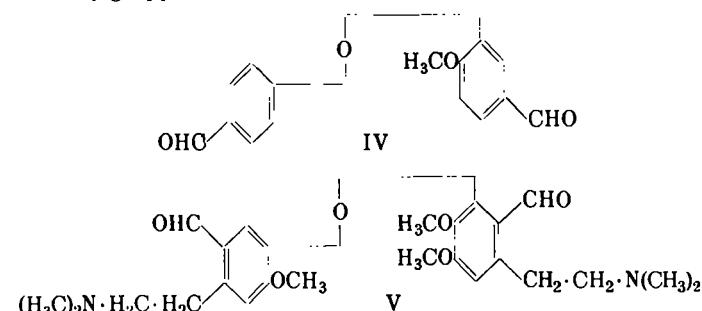
Dem Oxyacanthin, einem Begleitalkaloid des bekannten Berberins, wurde von F. v. Bruchhausen und P. H. Gericke¹⁾ eine der beiden Konstitutionsformeln zugeteilt.



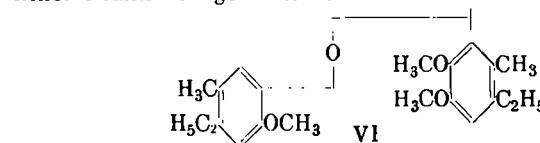
Die Formel gründet sich auf die Ergebnisse des Ozonabbaues der Methinbase III,



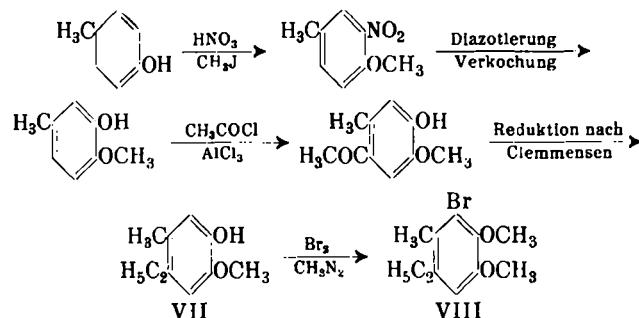
der fast quantitativ zwei Dialdehyde liefert, von denen IV in der Konstitution aufgeklärt wurde, während bei V noch Unsicherheit in bezug auf die Lage der Sauerstoffbrücke und der Methoxylgruppen bestand.



Diese Unsicherheit wurde mit H. Oberembt behoben durch die Synthese des Abbauproduktes VI, das aus V in übersichtlicher Reaktionsfolge entstand.



Die Synthese ging aus von p-Kresol:



Die Kondensation nach Ullmann zwischen VII und VIII führte zu einem mit VI identischen Produkt, so daß damit eine der beiden Formeln I und II für das Oxyacanthin bewiesen ist. —

Aussprache:

Von Braun, Frankfurt a. M., weist auf die Möglichkeit hin, durch Druckhydrierung der beim Abbau entstehenden Diphenylätherderivate etwas tiefer in die Konstitution einzudringen.

¹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269, 115 [1931]; siehe auch Fallis, LIEBICS Ann. 497, 74 [1932]; Kondo u. Jano, ebenda 497, 94 [1932].

Doz. Dr. K. Lauer, Prag: „Zur Theorie der Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen.“

Wenn die Vorländerischen Anschauungen über das Zustandekommen organischer Reaktionen bzw. die erweiterten Anschauungen R. Robinsons über den ionoiden Verlauf organischer Reaktionen richtig sind, muß für die Nitrogruppe angenommen werden, daß sie sowohl in kationoider als in anionoider Form zu reagieren vermag. Hierfür spricht die Tatsache, daß sie als positiv-polarer Rest der Salpetersäure sich bei der Nitrierung betätigt, daß sie aber auch als negatives Ion der salpetrigen Säure auftritt.

Im Gegensatz hierzu erfolgt Sulfurierung eindeutig stets nur so, daß die Sulfogruppe ausschließlich als kationoider Substituent zu reagieren scheint. Dies ist merkwürdig insofern, als dieser Unterschied nur bei der Substitution zu bemerken ist, nicht aber bei Austauschreaktionen, bei denen sich die Nitrogruppe und die Sulfogruppe grundsätzlich gleich verhalten. Auch für die Sulfogruppe kann die Annahme gemacht werden, daß sie als Zerfallsprodukt der Schwefelsäure kationoid, als das der schwefligen Säure anionoid anzunehmen ist. Um diese Unstimmigkeiten zu verstehen, muß man annehmen, daß die Sulfurierung nicht durch die Schwefelsäure, sondern durch das Scheweltrioxyd erfolgt, wofür theoretische Überlegungen und ein großes Tatsachenmaterial sprechen.

Maßgebend für den Verlauf der Nitrierung ist die relative Stärke der Polarität an den einzelnen Stellungen des aromatischen Moleküls, für den Verlauf der Sulfurierung die negative Polarität entsprechend den Substitutionsregeln. —

Dr. W. Nesipal, Rostock: „Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Aluminiumalkolate und ihrer Komplexverbindungen.“

Molekulargewichtsbestimmungen und Dipolmomentmessungen an Lösungen von Aluminiumalkoholaten führen zu der Anschauung, daß diese Verbindungen — im Gegensatz zu den entsprechenden Halogeniden — komplexe Ringsysteme bilden, analog den Ringstrukturen, wie sie für einige Silicate durch Röntgenmessungen bekanntgeworden sind. In diesen Ringen wechseln Al-Atome und (OR-) Gruppen miteinander ab, und jedes Al-Atom ist koordinativ vierwertig von O-Atomen umgeben. Die Alkoholate besitzen anscheinend keine Tendenz, mit organischen Molekülen Additionsverbindungen zu bilden, wozu die Halogenide bekanntlich in besonderem Maße befähigt sind. Weiter wurde die Konstitution einiger Alkoholat-Halogenid-Komplexverbindungen untersucht. Solche Verbindungen dürften ganz analog gebaut sein wie die reinen Alkoholate, nur mit dem Unterschied, daß ein Teil der (OR-) Gruppen durch Halogen-Atome ersetzt ist. — Für einige der von Meerwein aufgefundenen komplexen Alkoholate möchten wir ähnliche Konstitution annehmen. —

IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Elberfeld-Sonnborn.

Sitzung am 9. Juni 1933 (wechselnd 200—600 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Bis zur Neuregelung wird Dr. Berendes beauftragt, die Fachgruppe zu leiten, und ermächtigt, seine Mitarbeiter selbst zu bestimmen.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Fritz Kögl, Utrecht: „Über Auxin.“

Beim pflanzlichen Wachstum ist zwischen Zellteilung und Zellstreckung zu unterscheiden. Die Zellstreckung erfolgt unter dem Einfluß der Auxine, deren physiologische Wirkungsweise kurz beschrieben wurde. Das aus Harn gewonnene Auxin besitzt die Formel $C_{18}H_{32}O_6$; es ist eine einfache ungesättigte, monocyclische Trioxycarbonsäure¹⁾.

In der letzten Zeit ist es gelückt, Wuchsstoffkristallitate auch aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien darzustellen, und zwar nach 300 000facher Anreicherung aus Maiskeimöl¹⁾ und nach 100 000facher Anreicherung aus Malz. Es wurden jeweils zwei aktive Kristallitate erhalten; eines davon war völlig identisch mit dem aus Harn isolierten Auxin, das andere ist isomer mit Auxinlacton ($C_{18}H_{30}O_4$), von diesem aber — schon durch die Säurenatur — sicher ver-

schieden. Protoauxin, wie das neue Phytohormon genannt wird, enthält neben der Carboxylgruppe eine Hydroxyl- und eine Ketogruppe; die Hydroxylgruppe scheint sich wie bei Auxin in δ -Stellung zum Carboxyl zu befinden (Verlauf der Mutarotation!), die Ketogruppe ist in β -Stellung zum Carboxyl anzunehmen, da Protoauxin leicht CO_2 abspaltet unter Bildung eines Neutralprodukts. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht dieselbe Dicarbonsäure der C_{13} -Reihe wie aus Auxin, so daß die sehr nahe Verwandtschaft der beiden Phytohormone außer Zweifel steht. Nach Versuchen von A. Fischer, Kopenhagen, wird das Wachstum von Herzfibroblasten nicht gefördert, wenn Auxin oder Protoauxin bei Gewebekulturen dem Nährmedium zugesetzt wird.

Die Wirksamkeit der Auxine hängt von der Tageszeit ab¹⁾. Prüfung der Wirksamkeit von Auxinlösungen bei Pflänzchen, die sich im Faraday-Käfig, in Metallkassetten oder in Bakelitkassetten befanden, ergab bei den Pflänzchen der Metallkassetten höhere Wirksamkeit und geringere Schwankungen; in diesem Falle, also im Innern von Leitern, ist das elektrische Feld ausgeschaltet und ferner sind Luftionen beseitigt. In der Annahme, daß die beobachteten Schwankungen durch sehr schwache Ströme in der Pflanze verursacht werden, wurde bei der Testreaktion ein feuchter Seidenfaden am Agar-Agar-Würfelchen angeklebt und mit dem Plus- oder Minuspol einer Stromquelle verbunden, während der Pflanzentrog mit dem entgegengesetzten Pol in Verbindung stand. Bei einer Potentialdifferenz von 80 Millivolt pro Zentimeter und einem Strom von 0,0008 Milliampere wurde folgender Effekt beobachtet: Wenn der Seidenfaden mit dem Minuspol verbunden ist, wird der Transport des physiologisch aktiven Auxinanions zur Basis beschleunigt, die Wirksamkeit steigt bis über 120 Milliarden Avena-Einheiten pro Gramm Auxin. Bei der umgekehrten Stromrichtung wird der Transport des Auxinanions zur Basis gehemmt, die Wirksamkeit sinkt bis auf etwa 10 Milliarden Avena-Einheiten pro Gramm. —

* Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg: „Über Carotine und Carotinoide.“

Die Wachstumswirkung des Carotins ist nicht streng spezifisch, sie kommt einer engeren Gruppe von Carotinfarbstoffen zu. Als natürliche Vertreter dieser Gruppe liegen α -Carotin, β -Carotin und γ -Carotin (H. Brockmann) in reinem Zustande vor. Die isomeren Carotine wirken auf Wachstum, Xerophthalmie, Kolpokeratose und Brunstzyklus gleichartig, in quantitativer Hinsicht ist β -Carotin doppelt so wirksam. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das symmetrisch gebaute β -Carotin $C_{40}H_{56}$ im Organismus 2 Mole A-Vitamin $C_{20}H_{30}O$ (P. Karrer) liefern kann, während α - und γ -Carotin, die unsymmetrisch gebaut sind, als Vorstufen für nur 1 Mol A-Vitamin erscheinen (H. Brockmann).

Aus Safran wurde eine neue Carotinoidcarbonsäure isoliert (A. Winterstein), die außerordentlich lichtempfindlich ist und schon durch sichtbares Licht zum bekannten trans-Crocetin isomerisiert wird. Im Hahnenfuß findet sich ein neues Xanthophyll (Flavoxanthin, H. Brockmann), das durch die unpaare Zahl von Sauerstoffatomen $C_{40}H_{56}O_3$ auffällt. Der rote Farbstoff des Hummers und der Eier von Maja squinado wurde von E. Lederer kristallisiert erhalten (Astacin) und als Carotinoid erkannt. Ursprünglich ist der Farbstoff verestert und an Eiweiß gepaart, also ein Chromoproteid. Gemeinsam mit A. Deutsch gelang es, die Konstitution des Azafranillo-Farbstoffs aufzuklären. Azafrin ist eine Dioxygenmonocarbonsäure $C_{27}H_{38}O_4$, die offenbar aus einem Carotinoid mit 40 C-Atomen durch oxydative Abbau gebildet wird. Die Bildung der Carotinoidcarbonsäure scheint allgemein auf diesem Wege zu erfolgen, der sich auch künstlich nachahmen lässt. So ist durch Abbau des Tomatenfarbstoffs Lycopin $C_{40}H_{56}$ das natürlich vorkommende trans-Bixin aus Bixasamen erhalten worden (Ch. Grundmann). Die Crocetine des Safrans ($C_{20}H_{24}O_4$) werden offenbar von der Pflanze in entsprechender Weise gebildet. In diesem Falle ist es sogar gelungen, die fehlenden Spaltstücke des Protofarbstoffs (C_{40}), zu erfassen (A. Winterstein). Sie finden sich in Form des Geschmacksstoffes des Safrans (Picrocrocin), der bei saurer oder alkalischer Hydrolyse in 1 Mol Glucose und 1 Mol Safranal $C_{10}H_{14}O$ (Geruchsstoff des Safrans) zerfällt. Die anfangs rätselhafte Paarung des Terpenaldehyds mit Glucose beruht darauf, daß ursprünglich das Glu-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 166 [1933].