

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 Schwefeltrioxyd 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. Nespal, Rostock: „Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Aluminiumalkoholate 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  $C_{15}H_{22}O_6$ ; es ist eine einfach ungesättigte, monocyclische Trioxycarbonsäure<sup>1)</sup>.

In der letzten Zeit ist es geglückt, Wuchsstoffkristallate auch aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien darzustellen, und zwar nach 300 000facher Anreicherung aus Maiskeimöl<sup>1)</sup> und nach 100 000facher Anreicherung aus Malz. Es wurden jeweils zwei aktive Kristallate erhalten; eines davon war völlig identisch mit dem aus Harn isolierten Auxin, das andere ist isomer mit Auxinlacton ( $C_{15}H_{30}O_6$ ), 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  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl zu befinden (Verlauf der Mutarotation!), die Ketogruppe ist in  $\beta$ -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 befördert, wenn Auxin oder Protoauxin bei Gewebekulturen dem Nährmedium zugesetzt wird.

Die Wirksamkeit der Auxine hängt von der Tageszeit ab<sup>1)</sup>. 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-Würfeln 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  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin und  $\gamma$ -Carotin (H. Brockmann) in reinem Zustande vor. Die isomeren Carotine wirken auf Wachstum, Xerophthalmie, Kolkpokeratose und Brunsteyclus gleichartig, in quantitativer Hinsicht ist  $\beta$ -Carotin doppelt so wirksam. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das symmetrisch gebaute  $\beta$ -Carotin  $C_{40}H_{56}$  im Organismus 2 Mole A-Vitamin  $C_{20}H_{30}O$  (P. Karrer) liefern kann, während  $\alpha$ - und  $\gamma$ -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 Dioxymonocarbonsäure  $C_{27}H_{38}O_4$ , die offenbar aus einem Carotinoid mit 40 C-Atomen durch oxydativen 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 Protocrocin ( $C_{40}$ ), 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 Safranalin  $C_{10}H_{14}O$  (Geruchsstoff des Safrans) zerfällt. Die anfangs rätselhafte Paarung des Terpenaldehyds mit Glucose beruht darauf, daß ursprünglich das Glu-

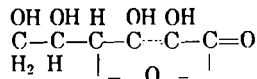
<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 166 [1933].

cosid eines Oxyaldehyds  $C_{10}H_{16}O_2$  vorliegt, das bei der Hydrolyse Wasser abspaltet. Das Safranin besitzt die Konstitution eines Dehydro-cyclocitrals und gehört einem bisher unbekannten Terpentyp an. Sein Kohlenstoffskelett entspricht den Ring-systemen zahlreicher Carotinfarbstoffe in Übereinstimmung mit der angenommenen Bildungsweise. Carotinfarbstoffe mit Keto-gruppen (Polyenketone) waren in der Natur noch nicht aufgefunden. Im Rhodoxanthin, dem roten Farbstoff der Eibe (Arillus), liegt eine solche Verbindung vor (H. Brockmann). Das Rhodoxanthin ist ein Diketon  $C_{40}H_{50}O_2$ , das sich von anderen Carotinoiden durch den Mindergehalt von 6 H-Atomen und durch die größte bisher festgestellte Zahl hydrierbarer Doppelbindungen (14) auszeichnet. In Übereinstimmung damit ist es von allen natürlichen Polyenfarbstoffen am tiefsten gefärbt. —

\* Priv.-Doz. Dr. F. Micheel, Göttingen: „Über das Vitamin C.“

Es ist auf Grund von Versuchen in verschiedenen Forschungslaboratorien der Welt als völlig feststehend anzusehen, daß die Ascorbinsäure  $C_6H_8O_6$  von Szent-Györgyi mit dem Vitamin C identisch ist. Der im Verhältnis zu den Vitaminen A, B<sub>1</sub> und D relativ hohen Schutzdosis im Tierversuch entspricht die Tatsache, daß das Vitamin C auch in entsprechend weit größeren Mengen als die anderen Vitamine in der normalen Nahrung von Mensch und Tier zu finden ist.

Die Konstitutionsermittlung hat folgendes ergeben: Die Kohlenstoffatome sind in gerader Kette angeordnet und zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> findet sich eine enolische Doppelbindung; beim Ozonabbau wird neben Oxalsäure ein l-Threonsäurederivat erhalten. Zwei der Sauerstoffatome liegen als enolische Hydroxyle vor, die mit Diazomethan verätherbar sind, zwei weitere als alkoholische Hydroxylgruppen, die im Dimethylvitamin mit p-Nitrobenzoesäure verestert werden. Die beiden letzten Sauerstoffatome liegen, das eine als C=O, das andere als Ätherring, in einer stabilen Lactongruppe vor. Die Säurenatur des Vitamins geht auf eine enolische Hydroxylgruppe zurück, ähnlich wie bei der Tetronsäure. Entscheidend für diese Formel des Vitamins C gegenüber der früher bevorzugten ist das Ergebnis der katalytischen Hydrierung. Sie führt zu einem Gemisch von Hexonsäuren, aus dem die l-Idonsäure als Brucinsalz und als Phenylhydrazid gewonnen wurde. Da ferner bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig ein Mono-acetyl-hexonsäure-γ-lacton erhalten wurde, ist die Spannweite des Sauerstoffringes festgelegt. Die am besten fundierte Formel des Vitamins C ist folgende:



Eine Reihe von Tieren (Hunde, Ratten u. a.) können dauernd ohne Zufuhr von Vitamin C leben, ohne an Scorbut zu erkranken. Trotzdem findet sich in ihren Nebennieren stets reichlich Ascorbinsäure. Sie vermögen also offensichtlich die Ascorbinsäure zu synthetisieren. Da die Ascorbinsäure im Stoffwechsel dieser Tiere wahrscheinlich eine ähnliche Rolle spielt, wie bei den anderen Tierklassen, so erfüllt sie in diesen Fällen die Funktionen eines Hormons.

\* Dr. A. Lüttringhaus, Heidelberg: „Chemie des Vitamins D.“

Zusammenfassender Vortrag über die Geschichte des Vitamins D, dessen Reindarstellung aus bestrahltem Ergosterin 1931 in Deutschland und England gelang. — Windaus hat aus Ergosterinbestrahlungsprodukten sechs isomere Substanzen isoliert und gezeigt, daß diese in einer bestimmten, irreversiblen Reihenfolge teils nacheinander, teils nebeneinander photochemisch gebildet werden. Das Vitamin D allein ist antirachitisch wirksam, doch teilen seine beiden Nachbarn in der photochemischen Reihe mit ihm die Eigenschaft, in sehr hohen Dosen eine Giftwirkung auszuüben. Das reine Vitamin hat demgemäß den günstigsten therapeutischen Index toxisch: antirachitisch und kommt heute in den Vigantolpräparaten zur Anwendung. Während die Konstitution der Stammsubstanz Ergosterin weitgehend geklärt ist, lassen sich über die Struktur des Vitamins D und über die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Veränderungen im Innern des Moleküls keine sicheren Angaben machen. Erst nach der Reindarstellung des Vitamins aus Fischtranen wird man entscheiden können, ob das künstlich dargestellte Produkt mit ihm identisch ist. —

## V. Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Ruska, Berlin.

Sitzung am 8. Juni 1933 (15–55 Teilnehmer).

### Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: 1. Vorsitzender: Prof. Dr. J. Ruska, Berlin, Stellvertreter Dr. Bugge, Frankfurt a. M.

### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. P. Walden, Rostock: „Aus der Lebensgeschichte der Atomtheorie.“

Vortr. knüpft an die metaphysischen Grundlagen der griechischen Elementenlehre an, hebt den Gegensatz zwischen der von orientalisch-religiösen Geheimlehren beeinflussten ionischen Philosophenschule und der von Demokrit vertretenen mechanistisch-atomistischen Weltanschauung hervor und kennzeichnet die im weiteren Entwicklungsgange der letzteren unverändert wiederkehrenden Grundgedanken und Bilder. Es wird dann die Lebensgeschichte dieser Lehre im Wandel der Jahrhunderte verfolgt, ihre Bekämpfung durch die Kirche und ihre Verteidigung und Fortführung durch die Techniker, Ärzte und Philosophen bis zum XVIII. Jahrhundert geschildert. Mit der Entdeckung der Gasarten und durch die Anwendung physikalischer Meßmethoden wird durch Dalton die Erneuerung der Atomistik eingeleitet, Maß, Zahl und Gewicht beherrschen die Atome. Die Naturphilosophie und die Materie. Die zweite Hälfte des XIX. Jahrhunderts im Streit um die wahren Atomgewichte, um die Existenz der Atome überhaupt und um ihre räumliche Anordnung. Das beginnende XX. Jahrhundert bringt durch die Kolloidchemie eindeutige Beweise für die Atomtheorie, erneuert klassische Bilder der demokritischen Atomlehre und leitet hinüber in die moderne Atomphysik. Die Experimentalchemie und die alten stabilen Atome gegenüber der Neoatomistik, die die Materie in ein System von Ereignissen auflöst; die Probleme der Gegenwart. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Georg Lockemann, Berlin: „Die Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs.“ (Nach Untersuchungen von Fr. Eva Grund.)

Das Studium zahlenmäßiger quantitativer Elementarbeziehungen bei chemischen Vorgängen führte Ende des 18. Jahrhunderts zur Entdeckung des Neutralitätsgesetzes und zu Beginn des 19. Jahrhunderts zu dem Gesetz der multiplen Proportionen. Die von Dalton erneuerte Atomtheorie veranlaßte Versuche zur Bestimmung der Atomgewichte, die besonders durch die gefundenen Gesetzmäßigkeiten bei den Raumverhältnissen der Gase, der Kristall-Isomorphie und der spezifischen Wärme der festen Körper ermöglicht wurde. Berzelius suchte seine an den anorganischen Verbindungen entwickelte dualistische, elektro-polare Theorie auch auf die organischen Verbindungen zu übertragen, während Dumas auf Grund seiner Substitutionsversuche eine unitarische Anschauung entwickelte. Der unveränderte Übergang bestimmter einzelner organischer Gruppen von einer Verbindung in eine andere führte zur Aufstellung der Radikaltheorie. Andererseits wurden sogenannte homologe Reihen beobachtet. Nachdem Rochleder bereits 1852 die Selbstverkettungsfähigkeit des Kohlenstoffs erkannt hatte, vertraten Kekulé und besonders Couper 1858 diesen Standpunkt.

Vergleich organischer mit anorganischen Verbindungen führte zur Typentheorie und zu Vorstellungen über Wertigkeit als charakteristische Eigenschaft verschiedener Elemente (Frankland). Kolbe und dann auch Buff versuchten, diese Vorstellungen auf den Kohlenstoff zu übertragen, jedoch spricht Kekulé als erster darüber (1857) und zieht bereits die Möglichkeit einer Unterteilung der Valenz in Betracht. Aus Coupers Bindestrichen (1858) und Loschmidts mehrfachen Bindungen (1861) entwickeln sich unsere Strukturformeln.

Die große Streitfrage der folgenden Jahrzehnte ist die nach der Zahl der in den ungesättigten Verbindungen betätigten Kohlenstoffvalenzen. Kekulé gilt zwar allgemein als Vertreter der starren Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, hat aber tatsächlich mit seinen Ansichten sehr gewechselt. Es bilden sich Vorstellungen über die Abhängigkeit der Affinität und der Wertigkeit von Form und Schwingung der Atome sowie von der Temperatur. Auf den letzten Punkt weisen vor van't Hoff schon Guldberg und Waage sowie Buff und Clarke hin. Fast