

Unstabile Chlorine anderer Art erhielt Conant<sup>49)</sup>), sie gehen über in braunrote Farbstoffe der Purpurinreihe. Ein modifiziertes, um 2 H ärmeres Porphinsystem liegt dem Verdoporphyrin und Pseudo-verdoporphyrin zugrunde<sup>50)</sup>). Über Sulfoverbindungen der Chlorophyllporphyrine vgl.<sup>51)</sup>.

Methodisch wichtig ist die kalorimetrische Analyse, die A. Stern und G. Klebs<sup>52)</sup> auf Chlorophyll-derivate angewandt haben, sie zeigt elementar-analytisch nicht erfaßbare Unterschiede und Übereinstimmungen auf.

Die Einwände gegen die Auffassung des Chlorophylls a im obigen Sinne, die A. Stoll und E. Wiedemann<sup>53)</sup> in einer Reihe von Veröffentlichungen vorbrachten, sind von ihnen neuerdings zurückgezogen worden<sup>54)</sup>.

Über eine Vorstufe des Chlorophylls in der Pflanze, Protochlorophyll, vgl. die Zusammenfassung von K. Noack und W. Kiessling<sup>55)</sup>.

H. Fischer und G. Spielberger<sup>56)</sup> ist neuerdings die Teilsynthese des Chlorophyllid a gelungen, wodurch die Beziehung zum Phäophorbid a als dessen Mg-Komplexsalz geklärt ist.

### Chlorophyll b.

Der alkalische Abbau hatte das gleiche Ergebnis wie bei der Komponente a<sup>57)</sup>). J. B. Conant, E. Dietz, T. H. Werner<sup>58)</sup> sowie O. Warburg, W. Christian und E. Negelein<sup>59)</sup> haben Porphyrine mit 3 und 6 O-Atomen erhalten und die Ketonnatur je eines O-Atoms gezeigt.

<sup>49)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 359 [1931].

<sup>50)</sup> A. Treibs u. F. Herrlein, LIEBIGS Ann. 506, 1 [1933]. H. Fischer u. E. Lakatos, ebenda 506, 123 [1933].

<sup>51)</sup> A. Treibs, ebenda 506, 196 [1933].

<sup>52)</sup> A. Treibs, ebenda 505, 295 [1933].

<sup>53)</sup> Naturwiss. 20, 628, 706, 791, 889 [1932]. Helv. chim. Acta 15, 1128, 1280 [1932]; 16, 183, 739 [1932].

<sup>54)</sup> Helv. chim. Acta 17, 163 [1934].

<sup>55)</sup> Diese Ztschr. 44, 93 [1931].

<sup>56)</sup> LIEBIGS Ann., im Druck.

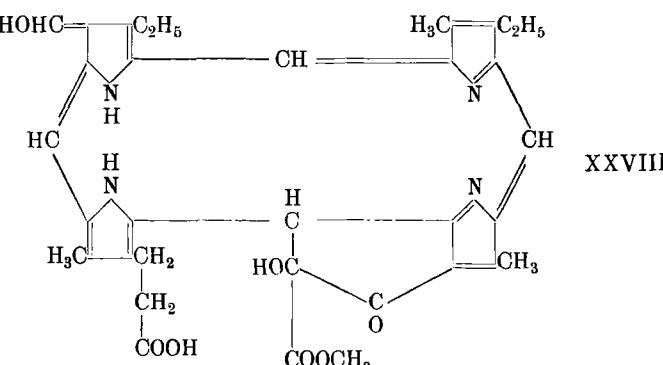
<sup>57)</sup> A. Treibs, E. Wiedemann, ebenda 471, 146 [1929].

<sup>58)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4436 [1931].

<sup>59)</sup> Biochem. Ztschr. 235, 240 [1931]; 244, 9 [1932].

Weitere Porphyrine sind von H. Fischer und Mitarbeitern<sup>60)</sup> gewonnen worden.

Besonders bemerkenswert ist die Übertragung der Oxreaktion<sup>61)</sup> auf Rhodin g, die unter Verschwinden der Carbonylgruppe zu Rhodinporphyrin g<sub>s</sub>, einer Tetracarbonsäure führt, die nach Decarboxylierung und Bromierung ein Di-Br-pyrrophorphyrin ergibt<sup>62)</sup>). Als vorläufige Formel des Phäophorbids b wird XXVIII aufgestellt.



Die Stellung der Oxymethylenegruppe ist noch nicht völlig sicher, auch die Lage der Doppelbindungen teilweise willkürlich. A. Stoll und E. Wiedemann<sup>63)</sup> haben die zweite Carbonylgruppe durch Isolierung eines Dioxims bestätigt. Der isocyclische Ring in gleicher Anordnung wie bei der Komponente a geht hervor aus der gleichartigen Reaktion mit Diazomethan-Methylalkohol, wobei durch Methanolysen Rhodin-g-trimethyl-ester entsteht.

E. Winterstein und G. Stein<sup>64)</sup> gelang es, mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse Chlorophyll a und b zu trennen und erstmals ganz rein zu erhalten.

[A. 37.]

<sup>60)</sup> Mit F. Broich, St. Breitner u. L. Nüßler, LIEBIGS Ann. 498, 228 [1932]. Mit St. Breitner, A. Henschel u. L. Nüßler, ebenda 503, 1 [1933]. Mit A. Henschel u. L. Nüßler, ebenda 506, 83 [1933].

<sup>61)</sup> Ebenda 508, 224 [1934].

<sup>62)</sup> H. Fischer u. St. Breitner, LIEBIGS Ann., im Druck.

<sup>63)</sup> Helv. chim. Acta 17, 456 [1934].

<sup>64)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 220, 263 [1933].

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Prof. Dr. E. Hintz, Wiesbaden, langjähriger früherer Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, Mitherausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie, langjähriger Aufsichtsratsvorsitzender des Vereins für chemische Industrie in Mainz, später Frankfurt a. M., feierte am 14. Mai seinen 80. Geburtstag.

Prof. Dr. O. Johannsen, Gründer und Direktor des Deutschen Forschungsinstituts für Textiliustudie in Reutlingen-Stuttgart, feierte am 21. März seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurden: Dr. G. Dresel, Prof. an der Universität Greifswald, zum 1. Direktor der Staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Leipzig. — Prof. Dr. W. Graßmann, München, zum Direktor des Kaiser-Wilhelmin-Instituts für Lederforschung in Dresden<sup>1)</sup>.

Gestorben ist: Dr. L. Eiffländer, Chemiker und Betriebsleiter der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werke: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., am 27. April im Alter von 45 Jahren.

Ausland. Gestorben: Sir M. Muspratt von der Imperial Chemical Industries, Ltd., am 20. April im Alter von 62 Jahren.

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 47, 219 [1934].

## NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin 1932 und 1933. Bearbeitet von R. J. Meyer. Stellvertretender Redakteur: E. Pietsch. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin.

System-Nr. 30, Barium. Mitbearbeitet von A. von Antropoff, M. von Stackelberg, G. Lietz, H. Arzt, K. Weil, M. Hoepener, sämtlich in Bonn a. Rh., G. Pietsch-Wilcke und A. Elsner. Preis RM. 64,—.

System-Nr. 8, Jod. Lieferung 2. Verfasser W. Roman. Preis RM. 68,50.

System-Nr. 54, Wolfram. Mitbearbeitet von E. Haller, M. Du Maire, E. Schön, K. Becker, E. Schröer, H. Becker-Rose, Eitel-Dehn, S. L. Malowan. Preis RM. 64,—.

System-Nr. 35, Aluminium. Teil B. Lieferung 1. Preis RM. 48,—.

System-Nr. 59, Eisen. Teil A. Lieferung 4 und 5. Preis RM. 41,— und RM. 50,—.

Eisen- und Stahllegierungen, Patentsammlung, zugleich als Anhang zur Metallurgie des Eisens. A. Grützner.

Mit der System-Nr. 30 „Barium“ ist ein neuer Band des Gmelin abgeschlossen, der außer Barium das bereits er-

schienene „Strontium“ und „Radium“ umfaßt. Das Entsprechende gilt für System-Nr. 8 „Jod“; es liegt der Band für die Halogene nunmehr vollständig vor. Beides bedeutet das Erreichen einer Etappe, auf das alle Beteiligten stolz sein können. Als höchst kennzeichnend für das Gesamtwerk sind in der letzten Lieferung dem Referenten besonders die Teile aufgefallen, die die physikalische Chemie des Jodwasserstoffes betreffen, ferner die Zusammenfassungen über Chemie und Physik der Jodide, Polyjodide, Jodate und Perjodate und schließlich die Schilderung der Reaktionen der Halogenide, Hypohalogenite, Halogenite, Halogenate und Perhalogenate miteinander. Diese letzten Abschnitte dürften in der Literatur bisher nicht annähernd ihresgleichen haben. In der Chemie des „Wolframs“ tritt uns als besonders charakteristisch die technisch und physikalisch ausführliche Abhandlung über das Metall, über die Carbide und über die „Hartmetalle“ entgegen. Einigermaßen überwältigend wirken auf den Besucher die rund 200 Seiten über Wolframate und Polywolframate. Vom „Aluminium“ liegt einstweilen die 1. Lieferung des die Verbindungen betreffenden Teiles vor. Bei dem Oxyd kommt selbstverständlich die Mineralogie stark zu Worte. Besonders neuartig erscheinen die Abhandlungen über künstliche Edelsteine und die 66 Seiten beanspruchenden Schilderungen der technischen Gewinnung von  $Al_2O_3$ . Zu der Chemie des wasserfreien und hydratischen Aluminiumoxydes und der Aluminiumhalogenide hat das hannoversche Laboratorium in den letzten Jahren manche Beiträge geliefert. Der Berichterstatter war somit bequem in der Lage, die Angaben im *Gmelin* mit dem Originalbefund zu vergleichen. Die Lückenlosigkeit und die geradezu liebevolle Sorgfalt, mit der diese Arbeiten im *Gmelin* Berücksichtigung gefunden haben, sollten den Referenten veranlassen, sich als „befangen“ zu erklären und über den Abschnitt ein Werturteil in eigener Sache abzulehnen. Es ist ja ein weiter Weg vom Laboratoriumstisch über ziemlich intern bleibende, akademische Abhandlungen zur Zeitschriftenpublikation und zum Handbuch. Deshalb darf man sich schon freuen, wenn man sieht, wie schnell und verlustlos der Weg hier zurückgelegt wurde, und wie am Ziel ein Ergebnis vorliegt, das der Autor selbst noch nie in gleicher Vollständigkeit vor Augen sah.

Mit Lieferung 5 des Teiles A „Eisen“ ist das Kapitel „Gewinnung des technischen Eisens“, das innerhalb der Lieferung 3 begann, vollständig geworden. Die Schriftleiter, R. J. Meyer und E. Pietsch, berichten in Vorbemerkungen zu Lieferung 3 und zu Lieferung 5 über die Absichten und über den Abschluß des Unternehmens. Verfasser des Gesamtabschnittes ist R. Durrer. Bei der Beschaffung und Ordnung des Materials waren außer der *Gmelin*-Redaktion beteiligt: F. C. Althof, H. Lueb, M. W. Neufeld †, W. Bankloh und H. Wentrup. Die Hauptabschnitte sind: Gewinnung des Roheisens; Gewinnung des schmiedbaren Eisens auf direktem Wege; Gewinnung des schmiedbaren Eisens auf indirektem Wege; Allgemeine physikalisch-chemische Grundlagen der Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen; Eisen- und Stahlgießerei; Ferrolegierungen und andere Zusatzstoffe. Die Literatur ist etwas anders als sonst im *Gmelin*, nämlich überwiegend in einleitenden Abschnitten und in Literatursammlungen berücksichtigt sowie in Patentlisten, für welche als Verfasser zeichnen: A. Witscher, F. Henfling, K. Geißler, R. Johow und für vorbereitende Arbeiten R. Wasmuth. Die Patente über Eisenlegierungen umfassen als Anhang eine besondere Lieferung. Zum vollkommenen Abschlusse des Werkes über Eisen fehlen jetzt nur noch die Abschnitte über mechanische und thermische Weiterbehandlung, die physikalischen Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen, unlegierten Eisens und die Legierungssysteme. R. J. Meyer und E. Pietsch betonen die mit dem vorwiegend chemischen Charakter des *Gmelinschen* Handbuches gebotene Beschränkung der Behandlung, die eine überall eingehende Berücksichtigung des Mechanisch-Technologischen und Wirtschaftlichen verbot. Aber sie können selbst nicht umhin, zuzugeben, daß hier in der Metallurgie des Eisens etwas ganz Neuartiges vorliegt. In der Tat scheint es vollkommen einzigartig und unvergleichbar, und damit steht es über der Kritik, ganz besonders aber über der eines Laien auf dem Gebiete der Eisenhüttenkunde.

W. Biltz. [BB. 43.]

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

39. ordentliche Sitzung am 24. April 1934, 18.15—19.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Deutschen Karls-Universität. Vorsitzender: K. Bräss. 85 Teilnehmer.

G. Hüttig: „Über die Kinetik der Spinellbildung.“

Der Verlauf der Reaktionen vom Typus  $Me(II)O + R_2(III)O_3 - MeR_2O_4$  (Spinell) wird an Hand der Versuchsergebnisse von Kittel, Radler, Rosenkranz, Steine, Zinker und Novak-Schreiber erläutert. Für die bei diesen Reaktionen auftretenden aktiven Zwischenformen wird ein Modell aufgestellt. —

F. Hawrowitz: „Feinbau der Porphyrine und ihrer komplexen Metallverbindungen.“

Die farbgebenden Gruppen der Porphyrine reagieren weder mit  $SbCl_3$  noch auch mit Maleinsäureanhydrid. Ihre Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich werden durch polare Lösungsmittel nicht verändert. Dies stützt die von Clar und Hawrowitz aufgestellte Diradikalformel, in der die beiden farbgebenden Radikalstellen räumlich geschützt in der Mitte des Porphyrinringes liegen. Auf die gleiche Ursache wird die Reaktionsträgheit der farbgebenden Gruppen gegen Hydrierung zurückgeführt. — Mesochlorin ändert sein Spektrum auf Zusatz von  $SbCl_3$  oder von  $Br_2$ , enthält also reaktionsfähige ungesättigte Stellen. Vielleicht kommt für die Chlorine die klassische Porphyrinformel von Küster und Fischer in Betracht, die zwei Doppelbindungen in gekreuzter Konjugation enthält. — Ein Vergleich der Absorptionsspektren, der Molekularvolumina und der Röntgenogramme der Porphyrin-Metall-Verbindungen zeigt, daß die Metalle gleichartig gebunden sind. Für Fe(3) und Ag(2) wird ionogene Bindung durch Messung der magnetischen Suszeptibilität (Paramagnetismus) nachgewiesen. Die Oxydation von Ag(1) zu Ag(2) erfolgt unter gleichzeitiger Reduktion von 1 Äquivalent Ag(1) zu metallischem Silber. —

Aussprache. Starkenstein: Ist die Tendenz der Porphyrine für Aufnahme von verschiedenen Metallen verschieden? Ist die Abspaltung des Metalls aus den verschiedenen Metall-Porphyrin-Verbindungen verschieden? Woraus erklärt es sich, daß der Nachweis der paramagnetischen Eigenschaften des Porphyrineisens für ionogenes Eisen spricht, während nach dem sonstigen reaktionellen Verhalten dieses Eisens doch als komplexes angesehen werden muß? — Waldschmidt-Leitz: Wie ist die Tatsache der großen Tendenz zur Bildung von Metallverbindungen mit der Ansicht vereinbar, daß die Stabilität der Porphyrine auf die geschützte Lage von Radikalstellen zurückzuführen sei? — Bräss fragt, ob nach der vom Vortr. gegebenen graphischen Darstellung des Feinbaues der Metallkomplexe der Porphyrine die beiden radikal gedachten N-Atome auch an das Zentralmetall gebunden gedacht sind oder ob sich nur die anderen beiden N-Atome (vorher NH-Gruppen) an der Bindung des Metalls beteiligen. Ist letzteres der Fall, dann müßten auch die Metallsalze der Porphyrine noch Radikalnatur besitzen. — Hawrowitz (Schlußwort): Die Affinität der Porphyrine zu verschiedenen Metallen ist verschieden groß. Primär ersetzt das Metall zwei ionogene aktive H-Atome der Iminogruppen. Die farbgebenden Radikalstellen bleiben dabei erhalten, denn die intensive Absorption im sichtbaren Spektrum bleibt bestehen. Sekundär treten wohl Beziehungen zwischen Metall und den zwei Radikalstellen ein, derart, daß durch das Metall Nebenvalenzringe geschlossen werden. Unter ionogener Bindung des Metalls ist hier jene zu verstehen, bei der keine Elektronen des organischen Liganden in das 3d-Niveau eingelagert werden, bei der also keine Durchdringungskomplexe entstehen.

### Kölner Bezirksverein des Vereins Deutscher Ingenieure

anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker und der ACHEMA VII.

Donnerstag, den 24. Mai 1934:

9.45—10.30 Uhr: Dipl.-Ing. B. Pape, I. G. Farben, Leverkusen: „Gütevorschriften und Abnahmeverfahren in der chemischen Großindustrie“ (mit Lichtbildern).

10.45—11.30 Uhr: Direktor Rickenberg, Stahlwerk Röchling-Buderus A.-G., Wetzlar/Lahn: „Stähle, die in der chemi-