

A. J. Kluyver, Delft. Es beschreiben L. Bartha, Debrecen, die Vorgänge (Trocknung und Fermentierung) der Tabakreifung. Fermente der Dehydrierung im tierischen Gewebe untersucht D. C. Harrison, Sheffield. Sehr interessant berichtet Th. Wagner-Jauregg, Heidelberg, über Lactoflavin (Vitamin B 2) und seine Rolle bei Ferment-, speziell bei Dehydrierungsreaktionen. Die Zusammenhänge zwischen Cytochrom und Zellatmung entwickelt klar und kritisch K. Shibata, Tokyo. Den Beschuß macht ein Aufsatz von E. Newton Harvey, Princeton, über Luciferin und Luciferase, das Leuchtsystem verschiedener Pflanzen und Tiere.

Die Vielseitigkeit sowohl wie die Güte und Art der Einzelaufsätze werden auch dem vierten Band der „Ergebnisse“ eine erfreuliche Leserzahl zuführen. B. Helferich. [BB. 78.]

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Hofrat Dr. h. c. A. Meiner, Inhaber der wissenschaftlichen Verlage Johann Ambrosius Barth, Leopold Voß, Kurt Kabitzsch und Hermann Meusser beginnt am 28. Juni seinen 70. Geburtstag.

Habiliert: Dr. P. W. Schenk am Chemischen Institut der Universität Königsberg für das Fach der anorganischen Chemie.

Dr. Erwin Schmidt, Direktor der Zellstoff-Fabrik Mannheim-Waldhof, ist im S.-S. 1935 mit der Abhaltung einer Vorlesung an der Technischen Hochschule Darmstadt über Chemie und Technologie des Zellstoffs und Papiers betraut worden.

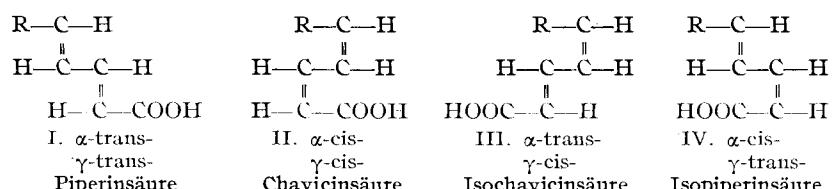
## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Württemberg.** Sitzung am 3. Mai 1935, im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart. Vorsitzender: Dr. A. Schremppf. Teilnehmerzahl: 50 Personen.

Dr. H. Lohaus, Stuttgart: „Über die Synthese der Isochavincinsäure“.

Im Pfeffer sind als Geschmacksträger die Alkaloide Piperin und Chavicin vorhanden, Piperidide zweier isomerer 3,4-Methylenedioxy-cinnamal-essigsäuren. Von diesen müssen wegen der zwei unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen vier cis-trans-isomere Formen existieren entsprechend den folgenden Formelbildern:



Für das im Chavicin vorhandene Isomere der Piperinsäure hat E. Ott<sup>1)</sup> angenommen, daß es die Konfiguration der Chavicinsäure (II) besitzt. Die Entscheidung über die Zuordnung der aus dem Chavicin isolierten Säure sowie über die Richtigkeit der von E. Ott angestellten Überlegungen konnte nur die Synthese der Chavicinsäure oder der Isochavicinsäure bringen.

Die Schwierigkeiten dieser Synthese liegen im Aufbau der cis-Anordnung der γ-Doppelbindung. Erst der Nachweis, daß der gewöhnliche Bromzimtaldehyd cis-Konfiguration besitzt<sup>2)</sup>, zeigte einen einfachen Weg zum Aufbau der gesuchten Verbindungen und ließ frühere vergebliche Versuche wieder aufnehmen. Der Bromzimtaldehyd entsteht durch Anlagerung von 1 Mol Brom an trans-Zimtaldehyd und Abspaltung von Bromwasserstoff aus diesem Dibromid. Wenn sich der hier beobachtete Konfigurationswechsel bei dem Übergang vom Piperonyl-acrolein zum α-Brom-piperonyl-acrolein wiederholte, mußte dieses cis-Anordnung an seiner Doppelbindung tragen. Mit Hilfe einer Perkinschen Synthese oder durch Kondensation mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin mußte sich in

das Brompiperonyl-acrolein die zweite Doppelbindung einführen lassen, so die γ-Brom-isochavicinsäure entstehen und in dieser sich das Bromatom durch Wasserstoff ersetzen lassen. Dieser Weg führte in der Tat zum Ziel. Neben Piperinsäure als Hauptprodukt entstand in sehr kleiner Menge eine der Piperinsäure isomere Säure vom Schmelzp. 138°. Ihre Isomerie mit der Piperinsäure wurde durch ihre analytische Zusammensetzung, ihr Molekulargewicht und durch ihre Überführung in Tetra-hydropiperinsäure durch Anlagerung von 2 Mol Wasserstoff bewiesen.

Für das neue Isomere der Piperinsäure kommen, da die Konfigurationen der Piperinsäure und Isopiperinsäure feststehen, nur noch zwei Konfigurationen in Betracht, die der Isochavicinsäure und der Chavicinsäure. Beide tragen an der γ-Doppelbindung cis-Anordnung. Sie muß also auch in dem neuen Isomeren vorhanden sein. Mit diesem Ergebnis ist auch für das α-Brom-piperonyl-acrolein cis-Konfiguration bewiesen. Der beim Zimtaldehyd beobachtete Konfigurationswechsel ist also auch beim Piperonyl-acrolein eingetreten. Für die α-Doppelbindung ist wegen ihrer Bildung auf dem Wege einer Perkinschen Synthese, noch mehr aber wegen ihrer Bildung durch eine Malonsäurekondensation bei Gegenwart von Pyridin (unter gleichzeitiger CO<sub>2</sub>-Abspaltung) die trans-Anordnung sehr wahrscheinlich. Das darf man auch noch deswegen annehmen, weil die Piperinsäure nach denselben Methoden aus Piperonyl-acrolein synthetisiert worden ist. Eine weitere Stütze für die trans-Anordnung der α-Doppelbindung wird in der gleichzeitigen Bildung von Piperinsäure bei dem Ersatz des Bromatoms in der 3,4-Methylenedioxy-γ-brom-cinnamal-essigsäure gesehen; denn eine Umlagerung an der α, β-Doppelbindung von einer cis- in eine trans-Anordnung, wodurch allein im anderen Falle, daß in der 3,4-Methylenedioxy-γ-brom-cinnamal-essigsäure die γ-Brom-chavicinsäure vorläge, eine Entstehung der Piperinsäure zu erklären wäre, darf man unter den Bedingungen dieser Reaktion für ausgeschlossen halten. Das neue Isomere muß also die Isochavicinsäure (III) sein. Sie ist kristallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 138°. Sie ist sehr leicht löslich und lagert sich mit alkoholischem Alkali in Piperinsäure um.

Aus der Synthese der Isochavicinsäure folgt, daß die aus dem Chavicin isolierte Säure nicht die Isochavicinsäure, sondern die Chavicinsäure (II) ist. Der cis-cis-Form kommen also die von E. Ott für die α-trans-γ-cis-Form postulierten Eigenschaften zu.

Mit der Synthese der Isochavicinsäure ist in der Chemie der Piperinsäuren und der Chemie der wirksamen Bestandteile des Pfeffers ein vorläufiger Abschluß erreicht, da mit ihr das noch fehlende Isomere erhalten und die Konfiguration des Chavicins festgelegt worden ist. Es fehlt noch die Synthese der Chavicinsäure und des Chavicins. Die bisherigen Versuche zu dieser und zu der der cis-cis-Cinnamal-essigsäure sind noch nicht von Erfolg gewesen.

Aussprache: Ott, Lohaus. —

Film-Vorführung: „Ostpreußen ruft.“

Nachsitzung im Schloßgarten-Hotel.

### CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

46. ordentliche Sitzung am Dienstag, 2. April 1935.

Nachtrag<sup>1)</sup>.

A. Herzog, Prag: „Über die prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffs“<sup>2)</sup>.

Nur das Teichmannsche Hämin zeigt Analysenergebnisse, die auf 34 C-Atome lauten, während Hämatin, Hämatoto-, Proto-, Meso- und Ätiomesoporphyrin ein C-Defizit bis zu 1,2% aufweisen. Im Hinblick auf die konstante Erscheinung dieses C-Defizits und den Mangel einer befriedigenden, zwanglosen Erklärung hatte Vortr. angenommen, daß die Analysen-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2653 [1922].

<sup>3)</sup> K. v. Auwers u. M. Seyfried, Liebigs Ann. Chem. **484**, 212 [1930].

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. **48**, 314 [1935].

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Treibs, Blutfarbstoff und Chlorophyll, diese Ztschr. **47**, 294 [1934].

ergebnisse richtig seien, sich mit *Willstätter* aber der Auffassung angeschlossen, daß den Porphyrinen 33 bzw. 31 C-Atome zukämen; nur das *Teichmannsche Häm* habe 34 C-Atome. Zum Beweise seiner Anschauung führte Vortr. eine von ihm dargestellte Fe-haltige Substanz an, deren Analysen auf 33 C-Atome lauteten. Die Substanz ließ sich mit nativem Globin zu Hämoglobin koppeln, wurde als isolierte prosthetische Gruppe aufgefaßt und daher Hämatoprosthetin genannt. Vortr. hatte Hämatoprosthetin bei kurzem Kochen mit NaCl und Eisessig nicht in *Teichmannsche* Kristalle überführen können, solche aber aus dem synthetischen Hämoglobin erhalten. Er mußte daher annehmen, daß der 34. Kohlenstoff ursprünglich dem Globin zugehörte und erst bei der Darstellung *Teichmannscher* Kristalle an der Farbstoffkomponente verankert blieb. Bereits vor 10 Monaten hatte Vortr. die Abspaltung von C bei der Überführung von Häm in Hämatoporphyrin und Hämatin mit einer Aldehydreaktion (Guajacol) nachweisen können. Mit dieser Reaktion war aber auch, wenn auch eine geringere, so doch deutliche positive Reaktion festgestellt worden, wenn Hämatoprosthetin als Ausgangsmaterial diente. Deshalb äußert sich Vortr. noch nicht definitiv darüber, ob irgendeine der derzeit bekannten Hämiproducte als isolierte prosthetische Gruppe anzusehen sei, hält aber fest an der Abspaltbarkeit von C aus dem Häminkomplex. Die Annahme einer derartigen Abspaltbarkeit von C aus dem Häminkomplex begegnet bei der derzeitigen Konstitutionsformel Schwierigkeiten, weil alle Methinwasserstoffe der vier Pyrrole substituiert sind, die Pyrrole daher als stabil gelten können.

48. ordentliche Sitzung, Dienstag, 28. Mai 1935, im großen Hörsaal des chemischen Instituts der deutschen Universität. Vorsitzender: R. Zeynek. 135 Teilnehmer.

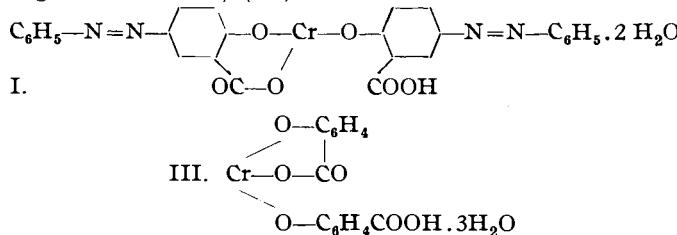
K. Brass: „Über Chromverbindungen von Salicylsäure-azofarbstoffen.“

Es wird ein Überblick über den allgemeinen Aufbau von Azofarbstoffen gegeben, die in der Technik als Chromierfarbstoffe gelten. Die in dieser Beziehung längst bekannten Gesetzmäßigkeiten sind vor kurzem von *Courtot* und *Hartman* zusammengefaßt worden<sup>3)</sup>. Diese Anschauungen werden kritisch erläutert und das Wesen der „Chromierbarkeit“ wird besprochen. Die damit verbundene Verbesserung der Echtheitseigenschaften der betreffenden Färbungen, die sich grundsätzlich sowohl durch „Nachchromieren“ als auch dadurch erreichen läßt, daß der betreffende Farbstoff auf „Vorbeize“ gefärbt wird, findet ihre Erklärung in der Bildung von stabilen komplexen Chromlacken der Farbstoffe. Im Gegensatz zu der allgemein bekannten Tatsache, wonach beim Nachchromieren das Bichromat durch Chromsalz ersetzt werden kann, steht die Beobachtung, daß die Einführung des Chroms in den Farbstoff selbst nur mit Hilfe von Chromsalz gelingt. Arbeitet man aber in Gegenwart eines Reduktionsmittels, dann bildet sich der Chromlack des Farbstoffes auch bei der Einwirkung von Bichromat auf ihn. Aus diesem Grund wird in der technischen Färberei der Schafwolle beim Nachchromieren mit Bichromat ein Reduktionsmittel (Ameisensäure, Milchsäure usw.) zugesetzt. Um den Aufbau der genannten Chromverbindungen von derartigen Farbstoffen (Chromlacke der Farbstoffe) kennenzulernen, sind zunächst Versuche mit dem Azofarbstoff aus m-Nitranilin und Salicylsäure, dem Alizarin-Gelb GG<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Es gibt keine Chromverbindung mit Bichromat. Mit Chromalaun einerseits oder mit Bichromat in Gegenwart von Milchsäure erhält man die gleiche Chromverbindung. Diese enthält auf 2 Salicylsäurereste 1 Atom Chrom und 2 Mol Wasser (7,9% Cr). Ebenso aufgebaut sind die mit Chromalaun erhaltenen Chromverbindungen aus 3 weiteren Salicylsäure-azofarbstoffen, mit den aktiven Komponenten Anilin, o-Tolidin und Benzidin. Das Chrom läßt sich mit Eisessig quantitativ und ohne Veränderung des Farbstoffes abspalten. Bis 130° bleibt die Zusammensetzung un-

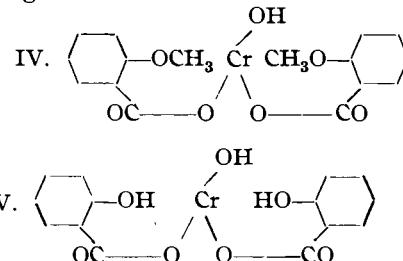
<sup>3)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **194**, 1949 [1932]; Bull. Soc. chim. France **51**, 1179 [1932].

<sup>4)</sup> Schultz-Lehmann, Farbstofftabellen 1931, Nr. 55.

verändert. Bei 190° werden genau 2 Mol Wasser abgegeben. Das Wasser läßt sich nicht durch Ammoniak verdrängen, sondern die wasserhaltige Chromverbindung (I) nimmt quantitativ 2 Mol Ammoniak auf (II), wenn man sie mit flüssigem Ammoniak behandelt. Das Ammoniak ist gleichfalls sehr fest gebunden. I kann unmöglich aus 3 Mol Farbstoff und 2 Atomen Chrom (10,8% Cr) aufgebaut sein, wie es Morgan-Smith für Alizarin-Gelb annehmen<sup>5)</sup>. Die Wiederholung ihrer Arbeit führt in der Tat zu einem Farbstoffkomplex mit nur 8,1% Cr, entsprechend der Zusammensetzung aus 2 Mol Farbstoff und 1 Atom Chrom. Es ist also anzunehmen, daß in den Chromverbindungen der Salicylsäure-azofarbstoffe das Chrom so gebunden ist, wie dies von Barbieri für die Chromi-salicylsäure angenommen wird<sup>6)</sup> (III).



Um die Aufgabe der funktionellen Gruppen der Salicylsäure bei der Bindung des Chroms durch den Salicylsäurefarbstoff kennenzulernen, wurde noch die Chromverbindung der o-Methoxy-benzoësäure hergestellt. Sie entspricht der Zusammensetzung IV.



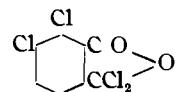
Dadurch aber wird es nun fraglich, ob der Aufbau von III und derjenige von I die tatsächlichen Verhältnisse richtig wiedergeben, oder ob nicht auch ein Aufbau nach V in Frage kommt.

A. Kirpal, Prag: „Über ϕ-Chloride und ϕ-Ester von o-Dicarbonsäuren.“

Dem Vortr. ist es gelungen, nach einer Reihe vergeblicher Versuche, neutrale isomere Ester der Phthalsäure darzustellen. Die normalen Ester entstehen bekanntlich aus dem Silbersalz der Säure und Halogenalkyl, sowie durch die meisten Methoden der Veresterung. Die ϕ-Ester konnten aus dem asymm. Phthalylchlorid mit Alkoholen, unter Verwendung von gefälltem Calciumcarbonat als Neutralisationsmittel der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure, gewonnen werden. Die ϕ-Ester der Phthalsäure sind gegen Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen sehr empfindlich und erleiden in alkoholischer Lösung eine rasche Umlagerung in die norm. Ester.

Es wurde der Einfluß der Kernsubstitution auf die Umlagerungsfähigkeit der Phthalsäurederivate untersucht und festgestellt, daß mit zunehmendem Halogengehalt die Neigung zur Bildung der ϕ-Formen wächst.

Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf 3,4-Dichlor-phthalsäure-anhydrid entsteht beispielsweise ausschließlich ein asymm. Chlorid, dessen Strukturformel:



festgestellt werden konnte.

Weitere Untersuchungen, die noch nicht völlig abgeschlossen sind, lassen darauf schließen, daß auch die relative Stellung der Kernsubstituenten auf die Neigung zur Bildung von ϕ-Chloriden von Einfluß ist.

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. London **121**, 2866 [1922].

<sup>6)</sup> Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **24**, I, 605 [1915].