

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.

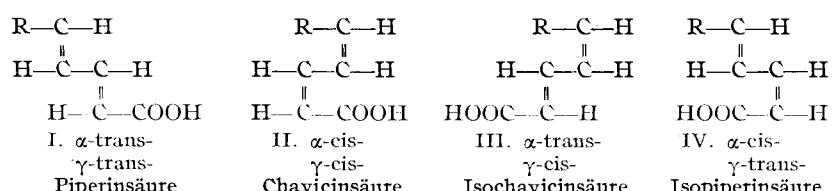
VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

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. Ott²⁾ 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 besitzt³⁾, 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_2 -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.

Nachtrag¹⁾.

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

Nur das Teichmannsche Hämin zeigt Analysenergebnisse, die auf 34 C-Atome lauten, während Hämatin, Hämato-, 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-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2653 [1922].

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

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. **48**, 314 [1935].

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