

Charakter der Hyperthyreose eine besondere Strenge. Wir besitzen als objektive Kriterien: 1. den Grundumsatz, 2. die Gewichtskurve, 3. die Pulsfrequenz. Bei der Prüfung eines neuen Heilungsmittels hat man mit der Darreichung zu warten, bis sich die Wirkung der allgemeinen Ruhetherapie ausgelaufen hat, oder abzuwarten, welche Richtung die Kriterien zeigen (Vorbeobachtungszeit). Ebenso wichtig ist der Vergleich mit dem Verlauf der Grundumsatz-, Gewichts- und Pulskurve bei Kranken, bei denen das zu prüfende Mittel nicht angewandt wurde. Bisher sind 28 Fälle von mit Vogan behandelten Hyperthyreosekranken veröffentlicht. Die Autoren bezeichnen davon 11 als Versager, die anderen 17 als Heilungen.

Es werden 14 Fälle von Hyperthyreosekranken besprochen, die teils mit, teils ohne Vogan behandelt wurden. Entgegen den Berichten der Literatur ist aus diesem Krankengut eine überzeugende antithyreoidale Wirkung des Vogan nicht zu erkennen.

Velde, Greifswald: „Unsere Erfahrungen mit der Jodbehandlung der Thyreotoxikose.“

In der neueren Literatur über die Behandlung des Morbus Basedow und der Thyreotoxikosen wird die Jodbehandlung von mehreren Autoren (Siebeck, Reinwein u. a.) in erster Linie empfohlen. Es besteht daher die Gefahr, daß die Jodbehandlung gelegentlich auch einmal in ungeeigneten Fällen angewandt wird. Da unsere Erfahrungen sich mit den in der Literatur niedergelegten nicht decken, soll über sie kurz berichtet werden.

Die Zahl der von uns mit Jod behandelten Kranken ist nicht sehr groß. Das hat seine Ursache darin, daß wir die Behandlung schon sehr bald wieder aufgegeben haben, da die Erfolge nicht überzeugend waren, während wir andererseits mit anderen therapeutischen Maßnahmen, wie Ruhe, Diät und

Röntgenbestrahlung, bedeutend bessere Erfolge erzielen konnten. Von den 1929—1931 behandelten Patienten zeigte nur knapp die Hälfte eine Besserung, $\frac{1}{3}$ blieb unbeeinflusst, knapp $\frac{1}{3}$ zeigte Zunahme der Beschwerden. Wurde gleichzeitig mit der Jodbehandlung eine Röntgenbestrahlung durchgeführt, so waren die Erfolge günstiger, $\frac{2}{3}$ der Fälle wurden gebessert. Nach einer Statistik von Gültow aus dem Jahre 1934 sahen wir allerdings an unserer Klinik nach Röntgenbestrahlungen in Verbindung mit der sonst bei uns üblichen Allgemeinbehandlung in 80 % der Fälle Heilung oder sehr wesentliche Besserung, also noch günstigere Ergebnisse.

Bei 38 an unserer Klinik beobachteten Kranken war anderwärts eine Jodbehandlung durchgeführt worden. Von diesen hatten 6 eine Besserung verspürt, bei 16 waren die Beschwerden unbeeinflusst geblieben, und bei 14 hatten die Beschwerden zugenommen, während von 2 Patienten etwas Sicheres nicht zu erfahren gewesen war. Von den 14 Kranken, deren Krankheitssymptome zugenommen hatten, hatten 4 einen ausgesprochenen Jodbasedow, in einem 5. Fall war eine so starke Aktivierung aller Symptome durch Gaben von Dijodtyrosin erfolgt, daß der Verfall nicht mehr aufgehalten werden konnte und die Patientin schließlich zu Tode kam.

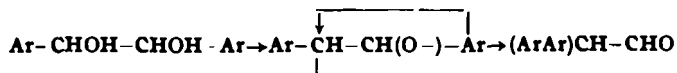
Die ungünstige Wirkung der Jodbehandlung bei uns beziehen wir auf Klimafaktoren, und zwar in erster Linie auf den Jodgehalt der Seeluft. Daß solche Faktoren eine Rolle spielen können, ist bekannt. So berichtet z. B. Wagner, daß schon allein der Aufenthalt im Jodschwefelbad Goisern in Österreich Basedowkranken schlecht bekomme. Da die von See kommende Luft verhältnismäßig große Jodmengen enthält (Cauer), sind hier in Pommern wohl ähnliche Bedingungen gegeben.

Auf Grund dieser unserer Erfahrungen müssen wir auf das eindringlichste vor einer kritiklosen Anwendung der Jodtherapie warnen.

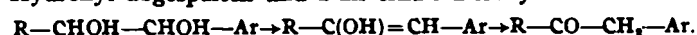
Schweizerische Chemische Gesellschaft. Winterversammlung am 27. Februar 1938 in Zürich.

M. Tiffeneau, Paris: „Hydrobenzoin-Umlagerungen bei Ersatz von einem oder von beiden Arylen durch andere Radikale.“

Die Hydrobenzoin-Umlagerung, d. h. die Wasserabspaltung aus Hydrobenzoin durch H-Ionen unter Bildung von Diphenylacetaldehyd, tritt auch bei anderen Reaktionen ein, sofern diese über das gleiche intermediäre System verlaufen. Solche Reaktionen sind die Isomerisierung der Epoxyde, die Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenhydrinen, die Desaminierung der Aminoalkohole, zusammen also 4 Reaktionen, die von einer Hydrobenzoin Umlagerung begleitet sein können.



Diese Umlagerung, die für symmetrische Diarylderivate charakteristisch ist, tritt nicht mehr ein, wenn beide Aryle (oder sogar ein einziges) durch aliphatische Radikale ersetzt werden¹⁾; die Reaktion verläuft dann nach dem „Vinylschema“, d. h. es wird ein anderes Wasserstoffatom mit dem Hydroxyl abgespalten und man erhält Desoxybenzoine.



Die Anwesenheit von 2 Arylen scheint also notwendig zu sein, damit die Hydrobenzoin-Umlagerung eintritt. Es existieren aber gewisse Radikale oder Radikalgruppen, durch welche die Arylgruppen ersetzt werden können, ohne daß die Fähigkeit zur Umlagerung verlorengeht.

Der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist es, diese verschiedenen Fälle kennenzulernen, die in folgende 5 Gruppen eingeteilt werden können:

1. Ersatz eines Aryls durch ein Alkyl.
2. Ersatz eines Aryls durch zwei Methylene.
3. Ersatz eines Aryls durch Vinyl.

¹⁾ Es muß jedoch erwähnt werden, daß in allen diesen Reaktionen die Natur der Arylradikale einen Einfluß haben kann, so daß in gewissen Fällen neben der Hydrobenzoin-Umlagerung in größerem oder kleinerem Maße auch eine Reaktion nach dem „Vinylschema“ eintritt.



Dieser Einfluß der Radikale zeigt sich nicht nur bei der Hydrobenzoin-Umlagerung, sondern auch in einer großen Reihe anderer Umlagerungen, die in diesem Vortrag besprochen werden.

4. Ersatz von zwei Arylen durch zwei Vinyl.

5. Ersatz der beiden Aryle durch die beiden CH_2 -Gruppen eines Ringsystems²⁾.

P. Ruggli, Basel: „a) Benzo-dipyridin-derivate; b) Polyazobenzole.“

R. Signer, Bern: „Form und Größe des Thymonucleinsäure-moleküls.“

Auf Veranlassung von T. Caspersson und E. Hamarsten wurde vom Autor eine im Karolinischen Institut in Stockholm möglichst schonend hergestellte Thymonucleinsäure auf Molekülform und -größe untersucht. Dabei kamen Methoden zur Anwendung, die an synthetischen hochmolekularen Substanzen des Staudingerschen Laboratoriums unter Heranziehung der Ultrazentrifuge entwickelt wurden, vor allem Strömungsdoppelbrechungs- und Viscositätsmessungen. Vortr. setzt auseinander, wie man aus der Strömungsanisotropie die Masse, die Starrheit, den Schlankheitsgrad und unter Umständen auch die Polydispersität von löslichen Partikeln abschätzen kann.

Das thymonucleinsäure Natrium wird in wässriger Lösung zu stabilen gestreckten Fadenmolekülen dispergiert. Ihr Gewicht ist größenordnungsmäßig 500000 bis 1000000, entsprechend einigen tausend Mononucleotidgruppen, das Verhältnis von durchschnittlicher Länge zu Dicke des Moleküls dürfte etwa 300 betragen. Die Strömungsanisotropie ist stark negativ in bezug auf die Teilchenlängsrichtung, woraus geschlossen werden kann, daß die Ebenen der Purin- und Pyrimidin-Ringe senkrecht zu dieser Richtung angeordnet sind.

M. Duboux, Lausanne: „Anwendung der Formel von Arrhenius auf die Temperaturabhängigkeit der Saccharose-Inversion in salzsaurer Lösung.“

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer Reaktion wird durch die Gleichung von Arrhenius ausgedrückt:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 + T_2} \right) \quad (1)$$

²⁾ Ausführlicher Text dieses Vortrages s. Helv. chim. Acta 21, 404 [1938].

worin k_2 und k_1 die den absoluten Temperaturen T_2 und T_1 entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind und A einen von der untersuchten Reaktion abhängigen Koeffizienten bedeutet. Im Falle der Inversion der Saccharose durch eine Säure ist $A = 5568$. Dieser Faktor wurde immer als konstant und von der Konzentration des Katalysators unabhängig betrachtet.

Im Falle der Inversion durch konz. Salzsäure oder durch ein Gemisch dieser Säure mit Chloriden wird, wie Vortr. zeigt, der Koeffizient A in dem Maße kleiner, wie die Konzentration der Säure zunimmt.

Mißt man bei einer gewissen Temperatur T_1 die Inversion der Saccharose und benützt dabei als Katalysatoren entweder HCl verschiedener Konzentration oder Gemische wie HCl + NaCl, HCl + MgCl₂ usw., in welchen man die Konzentration der Säure und des Chlorides ändert, während die Gesamtkonzentration an Chloriden konstant bleibt, so ist $\lg \frac{k_1}{m}$ eine lineare Funktion der Konzentration m der Säure:

$$\lg \frac{k_1}{m} = \alpha_1 + \beta_1 m \quad (2)$$

In dieser Gleichung sind α_1 und β_1 Konstanten, die von der Temperatur und der Art des Katalysators abhängen. In graphischer Darstellung ($\lg \frac{k_1}{m}$ = Ordinate, m = Abscisse) wird Gleichung (2) durch eine Gerade dargestellt, deren Ordinate am 0-Punkt α_1 und deren Neigungswinkel β_1 gemessen werden können.

Wiederholt man den Inversionsversuch bei einer andern Temperatur T_2 , so erhält man für jeden Katalysator eine andere Gleichung:

$$\lg \frac{k_2}{m} = \alpha_2 + \beta_2 m \quad (3)$$

Diese Gleichung entspricht einer neuen Geraden, die eine andere 0-Punkts-Ordinate und einen anderen Neigungswinkel besitzt. Nimmt man $T_2 > T_1$, so wird, wie der Versuch zeigt, $\alpha_2 > \alpha_1$ und $\beta_2 < \beta_1$.

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3) ergibt sich für den Wert des Koeffizienten A der Formel von Arrhenius:

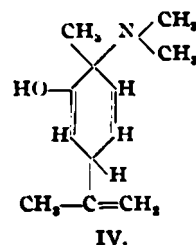
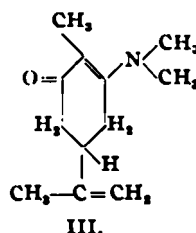
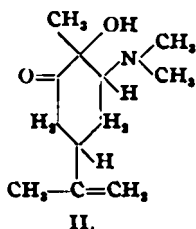
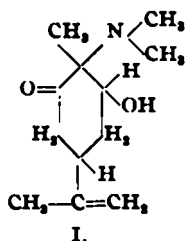
$$A = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) - (\beta_2 - \beta_1)m}{\frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}} \quad (4)$$

Demnach ist A nur dann unabhängig von m , wenn $\beta_1 = \beta_2$, d. h. wenn die beiden Geraden, welche den Gleichungen (2) und (3) entsprechen, die gleiche Neigung besitzen. Da i. allg. $\beta_1 > \beta_2$ ist, so wird A notwendigerweise abnehmen, wenn die Konzentration der katalysierenden Säure zunimmt.

Die Versuche wurden zwischen 0° und 25° durchgeführt, sie zeigen, daß A zwischen 5581 und 5132 variiert, wenn die Konzentration der Säure von 0–6 g-Mol pro 1000 g Wasser steigt. Beim Gebrauch der Formel von Arrhenius ist es notwendig, diese Veränderung zu berücksichtigen, da man sonst bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten Fehler bis zu 25% begeht.

H. Rupe u. Fritz Gysin, Basel: „Über optisch aktive Zwitterionen und Enolbetaine.“

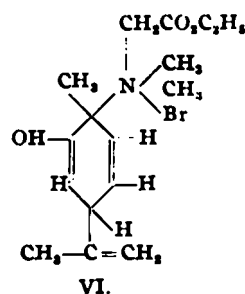
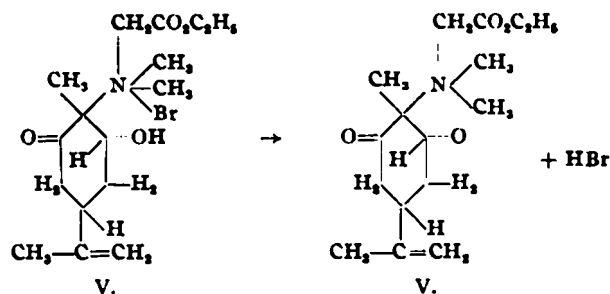
Läßt man auf Carvonoxyd Dimethylamin einwirken, so erhält man drei Basen I, II und III, die Konstitution von III ist nicht ganz sicher. Base I liefert beim vorsichtigen Destillieren über Chlorzink eine neue Base IV, die ein Mol Wasser weniger enthält und sich als eine Enolverbindung erwies:



Die Ketone wurden durch katalytische Hydrierung mit Nickel in Glykole verwandelt, deren Oxydation nach Criegee Aufschluß über ihre Konstitution ergab. Auch wurden aus den Ketonen mit Methylmagnesiumbromid die tertiären Alkohole dargestellt.

Aus allen Basen wurden durch Anlagerung von Bromessigester die HBr-Salze der Betaine dargestellt, aus diesen mit Silber oder mit Thallium(I)-oxyd die Betaine selbst. Dabei wurde eine Reihe von interessanten Beobachtungen gemacht, von denen hier nur folgendes gebracht sei: Bromhydrat des Betains aus Base I zeigt in wässriger Lösung sehr stark saure Reaktion, pH 2,3 (V), während die acetylierte Base fast neutral reagiert, außerdem zeigt die Lösung starke Mutarotation, die nach 2 min zum Stillstand kommt. Es wird angenommen, daß hier eine vollständige Abdissoziation von HBr stattfindet unter Bildung eines ganz neutral reagierenden Zwitterions.

Ganz analog verhält sich das Bromhydrat des Betains aus der Enolbase IV, in wässriger Lösung besitzt es pH 3,5. Diese letztere Verbindung dürfte das erste Enolbetain sein, das bisher dargestellt wurde (VI).



Das Cholin aus der Base I zeigt, wie zu erwarten war, stark basische Reaktion, pH 12.

E. Briner, K. Ryffel u. S. de Nemitz, Genf: „Bestimmung der Ozonisierungswärme einiger Verbindungen mit Doppelbindung vermittelt einer direkten Methode.“

Die Ozonisierungswärme stellt die Wärmemenge dar, die bei der Reaktion eines Mols Ozon auf eine Verbindung frei wird, und charakterisiert so den Energiezustand der Ozonidbindung, dessen Kenntnis für das Studium der Ozonide von Nutzen sein kann. Sie läßt sich nach der klassischen Methode der calorimetrischen Bombe aus den Verbrennungswärmen der betreffenden Verbindung und ihres Ozonids bestimmen. Deren Nachteile haben die Autoren veranlaßt, eine direkte Methode auszuarbeiten. Ozonisiert wird in einem Reagensglas, das nach außen thermisch geschützt ist. Während der Operation stellt man ein Ansteigen der Temperatur im Reagensglase fest, das man unter den möglichst gleichen Bedingungen durch den elektrischen Strom, den man durch einen Widerstand

im Reagensglas schickt, reproduziert. In diesem Falle sind Reaktionswärme und elektrische Energie gleich groß. Letztere läßt sich leicht aus Stromstärke, Spannung und Versuchsdauer berechnen. Um die gemessene Reaktionswärme in die Ozonisierungswärme, d. h. entwickelte Wärme pro Mol, umrechnen zu können, bestimmt man das verbrauchte Ozon mittels des in diesem Institute üblichen Zweiwegdispositivs. Der große Vorteil dieser Methode beruht darauf, daß es genügt, einen kleinen Bruchteil der Verbindung zu ozonisieren, so daß man annehmen kann, das Ozon werde ausschließlich zur Ozonidbildung verbraucht. Es wurden die Ozonisationswärmen (Mittelwerte in Klammern) folgender Verbindungen bestimmt: Allylbenzol (119 cal), Estragol (119 cal), Anethol (128 cal), Eugenol (113 cal), Isoeugenol (115 cal), Safrol (114 cal), Isosafrol (111 cal), Äthylester der Maleinsäure (86 cal), Äthylester der Fumarsäure (114 cal). Es folgt aus diesen Zahlen, daß die Ozonidbindung einen großen Energiewert besitzt. Die drei Sauerstoffatome des Ozons sind in den Ozoniden fest gebunden. Aus diesem Grunde kann das einmal gebundene Ozon weder als solches noch als Sauerstoff wieder frei werden, wie dies in einigen Untersuchungen über die Ozonide angegeben wird. Bei der Spaltung eines Ozonids oder seiner Vernichtung durch Explosion findet man also den Sauerstoff in gebundener Form in den Bruchstücken des Ozonidmoleküls. Dies wurde in der Tat in diesem Institut durch die Analysen der Gase, die beim Zerfall der Ozonide entwickelt werden, bewiesen.

H. Nitschmann, Bern: „Über Messungen der Strömungsdoppelbrechung von Caseinatlösungen.“

Annähernd neutrale Natriumcaseinatlösungen zeigen positive Strömungsdoppelbrechung. Sie enthalten also langgestreckte Teilchen, was im Hinblick auf die künstliche Herstellung von Caseinfasern bemerkenswert ist. Extrem lange und dünne Teilchen (Fadenmoleküle) liegen jedoch nicht vor, da sonst die Viskosität größer sein müßte. Im Gang des Orientierungswinkels drückt sich deutlich die durch Svedberg mit der Ultrazentrifuge festgestellte Polydispersität aus.

Zusatz von Kochsalz verursacht zwei verschiedene, sich überlagernde Effekte, wie durch gleichzeitige Viskositätsmessungen festgestellt werden konnte. Der erste besteht in der Beseitigung des elektroviskosen Effektes geladener Kolloide durch relativ kleine Salzzusätze. Diese Salzwirkung ist unspezifisch. Die sinkende Viskosität drückt auch die Strömungsdoppelbrechung herab. Der zweite Effekt, verfolgt bis zu 10% Kochsalz, bedingt ein schwaches Absinken der spez. Viskosität und einen starken Anstieg der Strömungsdoppelbrechung. Als Ursache muß Parallelaggregation gestreckter Teilchen angenommen werden, wobei das Achsenverhältnis weniger beeinflusst wird als die Masse. Natriumsulfat wirkt im gleichen Sinne, nur noch stärker; Kaliumjodid wirkt entgegengesetzt (Degregation).

Die Versuche zeigen, daß Casein in neutralen Caseinatlösungen mehr oder weniger aggregiert und höchstens teilweise molekulardispers vorliegt. Der Aggregationsgrad ist variabel und von Lösungsgegnossen stark abhängig.

W. Feitknecht, Bern: „Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Adsorption.“

Weiser^{a)} u. Milligan haben beobachtet, daß die spontane Umwandlung von blauem Kobalhydroxyd in rosafarbiges durch höherwertige Alkohole, Mono-, Di- und Trisaccharide verhindert wird. In dieser Weise durch Glucose geschütztes blaues Kobalhydroxyd besitzt die gleiche Struktur wie das ungeschützte, bei dem Schichten vom gleichen Bau wie beim rosafarbigem parallel, aber beliebig gegeneinander verschoben übereinander angeordnet sind, dazwischen ist ungeordnetes Hydroxyd eingelagert^{b)}. Die Alkohole und Saccharide werden infolge der allgemein zwischen Hydroxylgruppen wirkenden starken van der Waalsschen Kräfte adsorbiert, und zwar vornehmlich an den Schichtenrändern, so daß diese abgesättigt werden und ein Abbröckeln und Umkristallisieren zum stabilen Hydroxyd unterbunden wird.

Bei einer Reihe weiterer analoger Reaktionen konnte ebenfalls eine starke Hemmung durch Glucose festgestellt werden. So werden bei geschütztem blauem Kobalhydroxyd durch molekularen Sauerstoff nur 20% des Kobalts, also nur das in den Zwischenschichten angeordnete, oxydiert. Beim rosafarbigem Kobalhydroxyd kann die Autoxydation durch Zusatz von Glucose verhindert werden.

Ferner wird, selbst in stark alkalischer Lösung, die normalerweise rasch verlaufende Umsetzung von basischem Cadmiumsulfat in Hydroxyd ganz unterbunden. Aus glucosehaltiger Cadmiumnitratlösung fällt mit Natronlauge ein im Bau dem blauen Kobalhydroxyd entsprechendes Cadmiumhydroxyd aus, das sich nicht in die stabile Form umwandelt.

Nebstdem wurden aber bei einer Reihe analoger Reaktionen keine wesentlichen hemmenden Wirkungen beobachtet. So wandelt sich das grüne basische Kobaltchlorid mit gleicher Geschwindigkeit in das rosafarbige um wie in glucosefreien Lösungen. α -Zinkhydroxyd wird nicht geschützt und geht in schwach alkalischer glucosehaltiger Lösung rasch in die amorphe Form über, und auch der Übergang des letzteren in Zinkoxyd wird nur ganz wenig verzögert. Ebenso wird die Umwandlung des aus einer gemischten Lösung von Zink- und Kobaltsalz mit Lauge zuerst ausfallenden blauen Zink-Kobalt-Doppelhydroxyds in das rosafarbige Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd durch Glucose nicht beeinflusst^{c)}. Bei diesen Reaktionen kann die Wirkungslosigkeit der Glucose darauf zurückgeführt werden, daß sie von den in Frage kommenden Stoffen nicht genügend stark adsorbiert wird, oder, was besonders in den drei letzten Beispielen wahrscheinlicher ist, daß sich die Reaktion im Innern der Teilchen abspielt.

Die stabilisierende Wirkung adsorbierter Stoffe gibt die Möglichkeit, bei topochemischen Reaktionen auftretende instabile Produkte festzuhalten, und wird so zu einem wichtigen Hilfsmittel beim Studium solcher Reaktionen.

P. Sutter, Basel: „Über Mischelektrolyse von fettsauren Salzen mit Nitraten.“

Wie bereits in mehreren Mitteilungen gezeigt wurde, entstehen bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen mit Nitraten Salpetersäureester von Alkoholen und Glykolen, deren Kohlenstoffzahl dem Fettsäureradikal entspricht, außerdem aber auch die Salpetersäureester von Alkoholen und Glykolen mit höherer, verdoppelter oder gar verdreifachter Kohlenstoffzahl. Als wichtigstes Zwischenprodukt bei der Bildung der verschiedenen Alkohole und Glykole wurden die entsprechenden bei der Elektrolyse frei werdenden Alkene erkannt. Die Bemühungen, bei der Mischelektrolyse durch Ersatz des Nitrats durch Chlorid, Bromid, Sulfat, Chlorat oder Perchlorat ebenfalls synthetische Produkte zu erhalten, waren erfolglos. Die Bildung der einfachen Alkylnitrats wird erklärt durch Anlagerung von Salpetersäure an die Alkene, die der synthetischen wird erklärt durch die Fähigkeit der Alkene, sich in Gegenwart von Säuren zu polymerisieren. Die Versuche, welche bisher mit Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure und Önanthensäure durchgeführt worden waren, wurden ausgedehnt auf die Isobuttersäure. Aus n-Buttersäure entstehen, neben n-Propylnitrat und Isopropylnitrat, die Salpetersäureester von 2,3-Dimethylbutanol-(1) und von Hexanol-(2), aus Isobuttersäure die Salpetersäureester von 2-Methylpentanol-(4) und ebenfalls 2,3-Dimethylbutanol-(1). Da sowohl n-Buttersäure als auch Isobuttersäure bei der Elektrolyse Propylen geben, ist es merkwürdig, daß sich die entstehenden Hexylalkohole nicht vollkommen entsprechen. Die Verschiedenheit wird erklärt durch die Existenz von 2 „mesomeren“ Formen des Propylens^{d)}. Die Bildung der einfachen Alkylendinitrate könnte erfolgen durch das anodische Vorhandensein von Dinitrylperoxyd, welches auf die Alkene einwirkt. Die synthetischen Alkylendinitrate höherer Kohlenstoffzahl aus n-Buttersäure und Isobuttersäure sind ebenfalls verschieden. Ihre Bildung könnte durch anodisches „Zusammenoxydieren“ von Propylnitraten erfolgen. Die Ausbeuten an höheren Alkoholen und Glykolen bei den beiden Buttersäuren sind verschieden. Bei

^{a)} J. phys. Chem. **38**, 722 [1932].

^{b)} Feitknecht u. Bédert, Verh. Schweiz. Nat. Ges. **1936**, 282.

^{c)} Feitknecht u. Lotmar, Helv. chim. Acta **18**, 1369 [1935].

^{d)} Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 725—788 [1937].

der Isobuttersäure sind sie viel geringer als bei der n-Buttersäure. Die Identifizierung der Alkohole geschah nach der von Reichstein¹⁾ vorgeschlagenen Methode mit Hilfe der 3,5-Dinitrobenzoate und deren Komplexe mit α -Naphthylamin, die der Glykole mit Hilfe der Phenylurethane. Zur sicheren Identifizierung der Elektrolysenprodukte wurden sämtliche isomeren Hexylalkohole, deren 3,5-Dinitrobenzoate und α -Naphthylaminkomplexe synthetisch dargestellt. Analoge Versuche mit Methyl-äthyl-essigsäure stehen vor dem Abschluß und werden an anderer Stelle behandelt werden.

Emil Baur, Zürich: „Formaldehyd aus Percarbonat.“

Wenn man wäßrige Lösungen von Percarbonat oder solche von konzentriertem Kaliumbicarbonat und Perhydrol mit Peroxydasen versetzt, so erhält man in der Lösung nach einiger Zeit Reaktion auf Formaldehyd in der Konzentration von einigen Milligramm im Liter. Es wird dargelegt, daß dieser Formaldehyd aus dem Zerfall von Perameisensäure stammt, die ihrerseits durch Reduktion aus Monoperkohlen-säure durch Hydroperoxyd entstanden ist. Die Peroxydasen werden aus Meerrettig, weißer Rübe und Champignon gewonnen.

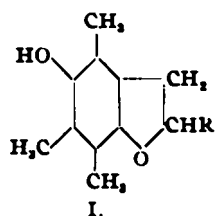
P. Karrer, H. Salomon u. H. Fritzsche, Zürich: „Bestandteile des Weizenkeimlingsöls.“

Nach Fernholz entsteht beim Erhitzen von α -Tocopherol auf hohe Temperatur etwas Tetramethylbenzochinon (Durochinon), nach John unter analogen Umständen aus β -Tocopherol Trimethylbenzochinon (Ausbeute 3–5%). Insbes. John hat daraus die Schlußfolgerung abgeleitet, die Tocopherole seien Monoäther des Durohydrochinons bzw. Trimethylhydrochinons.

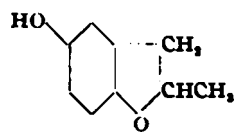
Der von Isler hergestellte Monophytoläther des Durohydrochinons sowie der Mono-dihydrophytoläther des Hydrochinons besitzen indessen Absorptionsspektren, die sich von denen der Tocopherole stark unterscheiden. Außerdem zeigen beide künstlich hergestellten Äther das für die Tocopherole charakteristische Reduktionsvermögen gegen Silbernitratlösung nicht. Die Tocopherole (Vitamin E) können nicht nach diesem Typus gebaut sein.

Diese Schlußfolgerung wird gestützt durch den Befund, daß Silbernitrat α -Tocopherol zu einem Stoff oxydiert, in dem noch alle oder fast alle C-Atome erhalten sind, während ein Durohydrochinonäther unter diesen Umständen Durochinon liefern sollte. Ferner gelingt es, α -Tocopherol mit Jodwasserstoffsäure zu einem Kohlenwasserstoff zu reduzieren, in dem das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff noch das nämliche ist wie im Tocopherol ($C_{55}H_{100}$).

Diese Umstände legen es nahe, für α -Tocopherol nach einem Strukturbild zu suchen, das sowohl der Bildung kleiner Mengen Durohydrochinon bei der thermischen Zersetzung als auch den neuen Beobachtungen gerecht wird. Es scheint, daß in den Tocopherolen 2-Alkyl-5-oxy-cumaranderivate (Formel I) vorliegen; die Struktur eines 3-Alkyl-5-oxy-cumaranderivates ist auch nicht ausgeschlossen, wenn auch weniger wahrscheinlich; in Frage kämen außerdem Verbindungen mit Chromanring. Das synthetisch gewonnene



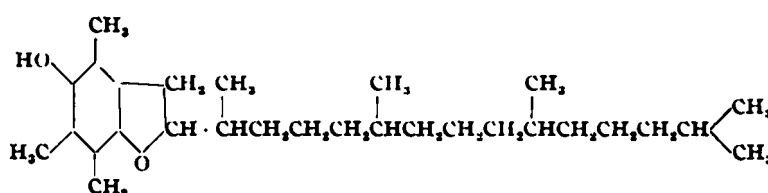
I.



II.

2-Methyl-5-oxy-chroman (Formel II) stimmt tatsächlich mit Tocopherol in spektraler Hinsicht ausgezeichnet überein und besitzt das für die Tocopherole charakteristische Reduktionsvermögen gegen neutrale Silbernitratlösung.

Der Seitenkette R der Tocopherole kann man versuchsweise die Form einer Isoprenkette geben, da wir im β -Tocopherol mindestens 6 (CCH_3)-Gruppen nachgewiesen hatten:



Sollte sich diese Formel durch weitere Untersuchungen bestätigen, so könnte man sich die Tocopherole aus Phytol und Tetramethyl-benzochinon bzw. Trimethyl-benzochinon entstanden denken. Zur Klärung dieser Frage sind synthetische Versuche im Gange.

W. D. Treadwell, Zürich: „Eine elektrolytische Mikrobestimmung von Kohlendioxyd.“

Die Lauge zur Absorption des Kohlendioxyds wird durch Elektrolyse von 5–10 cm³ 1% NaCl mit gemessener Strommenge, unter Verwendung einer Platinkathode und einer Silberanode, erzeugt. Die CO₂-haltige Gasmischung wird mit der alkalischen Lösung geschüttelt und hierauf durch Umkehr des Stromes der Überschuß der Lauge neutralisiert. Als Indicator dient ein Körnchen Phenolphthalein, welches der Lösung vor Beginn der Elektrolyse ohne Alkohol zugesetzt wird. Die neutralisierende Elektrolyse, die wiederum unter genauer Messung der Strommenge erfolgt, wird bis zum Rückgang der Farbe auf Schwachrosa fortgesetzt. Die Stromausbeute der Neutralisation beträgt bei richtigem Arbeiten 94–98%. Die Alkalierzeugung verläuft nahezu mit 100% Stromausbeute.

Bei einer Elektrodenfläche von 2–3 cm² arbeitet man zweckmäßig mit 1–1,5 mA. In einem Volumen von 10 cm³ läßt sich der Endpunkt innerhalb von 2 mA/s erkennen. Mit kleinerem Volumen des Elektrolyten und wenn bei der Rücktitration ohne Luftstrom neutralisiert würde, könnte noch eine wesentlich höhere Empfindlichkeit erzielt werden.

$$2 \text{ mA/s} = 2 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-4} \text{ n NaOH} = 0,81 \gamma \text{ CO}_2$$

Diese Empfindlichkeit läßt sich schon mit einer sehr einfachen Versuchsanordnung erreichen: An ein Kölbchen von 80–100 cm³ wird unten ein 10 cm³ fassender Behälter angesetzt, in welchen 2 Platinelektroden von 3 cm² eingeschmolzen sind; die eine wird aus cyankalischer Lösung stark versilbert. Das Kölbchen wird nun an der Wasserstrahlpumpe evakuiert, bis alles CO₂ aus der Lösung entwichen ist, und mit 120 mA/s (Messung mit einem Milliampere-meter und einer Stoppuhr) Alkali erzeugt. Hierauf wird die Luftprobe (50 cm³) in den Kolben eingelassen, bis zur Adsorption des CO₂ kräftig geschüttelt und unter ständigem Schütteln mit umgekehrtem Strom bis zur schwachen Rosafarbe des Phenolphthaleins zurücktitriert. Aus der Differenz der Strommengen berechnet sich die Menge des CO₂.

Mit einer Füllung des Kölbchens lassen sich 5–8 technische Luftanalysen ausführen. Etwa alle 20 Bestimmungen ist die Silberelektrode neu zu formieren.

Luftproben aus dem Hof unseres Instituts in den Monaten Januar und Februar zeigten CO₂-Gehalte von 0,33–0,35 %.

Mit Hilfe der Methode wurde der Verteilungskoeffizient von Alkohol zwischen Wasser und Luft in hochverdünnter Lösung bestimmt. Zu dem Zweck wurde der gesättigte Alkoholdampf an einem Platinkontakt verbrannt und das gebildete CO₂ bestimmt. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Promille Alkohol im Wasser	10	7,5	5	2,5	1
$Q_M = 8,96 \cdot 10^{-5}$		$9,21 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$10,72 \cdot 10^{-5}$
$Q_M = \text{Mole Alkohol pro Liter Luft/Mole Alkohol pro Liter Wasser}$					

Bei 37° wurde Q_M (37°) in Alkohol von 5 % zu $22,27 \cdot 10^{-5}$ gefunden.

2 n-NaOH mit 7,5 % Alkohol ergab für den Alkohol denselben Verteilungskoeffizienten wie die entsprechende wäßrige Lösung. Bei der genannten Alkoholkonzentration war also in der 2 n-NaOH noch keine Alkoholatbildung festzustellen.

Zum Schluß wurde noch über einige Versuche zur Bestimmung des Alkohols in CO₂-haltigem Gas berichtet.

¹⁾ Helv. chim. Acta 9, 799 [1926].