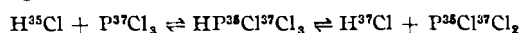


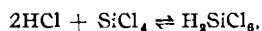
Diesem Versuch kommt insofern besondere Bedeutung zu, als er nicht durch die Peroxydtheorie von Fichler erklärt werden kann, so daß diese als widerlegt gelten muß. Der Einwand, daß ein Teil des Alkohols zu leichter Essigsäure oxydiert worden ist, so daß zu  $CD_3$  sich auch  $CH_3$  zwischen könnte, wodurch gerade das Molegewicht des  $CD_3H$  vorgetauscht wäre, ist nicht stichhaltig. Untersucht man nämlich das gleichzeitig gebildete Äthan, so stimmt es recht gut auf die Zusammensetzung  $C_2D_6$ , was unmöglich wäre, wenn während der Elektrolyse  $CH_3COOH$  auftreten würde. Der dehydrierte Essigsäurerest wird wahrscheinlich an der Anode zu Wasser verbrannt. Für diese Ansicht spricht die Tatsache, daß sich beim Fortgang der Elektrolyse mehr und mehr leichter Wasserstoff dem kathodisch entwickelten Deuterium beimischt, wenn  $CH_3COOD$  in  $D_2O$  elektrolysiert wird. Neben einer Reihe von anderen Reaktionen, die hier übergangen sind (Entstehung von  $CH_3OH$ ,  $CH_3COOCH_3$ , usw.), laufen also bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe zwei konkurrierende Vorgänge nebeneinander her. Bei hohen Stromdichten ist die Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung der  $CH_3$ -Radikale groß, und es entsteht Äthan; bei kleinen Stromdichten tritt dagegen der Angriff der  $CH_3$ -Radikale auf die Essigsäure der Lösung hervor, und es wird Methan gebildet.

**K. Clusius u. H. Halmerl:** Austausch der Cl-Atome von  $H^{35}Cl$  mit Chloriden.

Über den Austausch von Cl-Atomen zwischen verschiedenen Chlorverbindungen ist fast nichts bekannt. Da bei der Gewinnung reiner Chlorisotope im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München mehrere Liter Chlorwasserstoff abgefallen waren, bei denen das Verhältnis von  $^{35}Cl:^{37}Cl$  gegenüber dem im natürlichen Chlor stark verschoben war, konnte der Chloraustausch zwischen  $HCl$  einerseits und  $PCl_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $POCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $CCl_4$  und  $KCl$  andererseits untersucht werden. Die Verbindungen kamen im gasförmigen Zustand meist bei Zimmertemperatur zur Einwirkung, soweit es der Dampfdruck zuließ; teilweise heterogen waren die Versuche mit  $AsCl_3$  und  $S_2Cl_2$ , ausschließlich heterogen die mit  $KCl$ . Nach der wechselseitigen Einwirkung wurden die Chloride durch ein auf  $-130^\circ$  gebrachtes Kältebad vom Chlorwasserstoff getrennt und dessen Dichte mit der Schwebewaage untersucht. Bei  $PCl_3$  und  $AsCl_3$  findet ein rascher, nach wenigen Minuten vollständiger Austausch statt;  $POCl_3$  tauscht mit gut meßbarer Geschwindigkeit,  $SiCl_4$  und  $S_2Cl_2$  noch langsamer (nach 1 h noch nicht völlig) und schließlich  $CCl_4$  überhaupt nicht aus. Vermutlich geht die Reaktion über intermediäre Anlagerungsverbindungen nach dem Schema:



Bei  $SiCl_4$  vielleicht auch im Dreierstoß nach



wobei das Gleichgewicht überwiegt nach links verschoben ist. Doch muß bei allen Reaktionen auch die Möglichkeit eines heterogenen Mechanismus an der Gefäßwand, evtl. unter Beteiligung von Wasserspuren, ins Auge gefaßt werden. Versuche mit grobem und feinkörnigem Kaliumchlorid zeigen, daß der Austausch nur an der Salzoberfläche erfolgt. Man hat so ein Mittel, um die Größe der Oberfläche von pulverförmigen Chloriden einwandfrei zu bestimmen.

## KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 15. Dezember 1941.

Vorsitzender: R. Kuhn.

**W. John, Göttingen:** Neuere Synthesen auf dem Vitamin-E-Gebiet.

Die für das Laboratorium geeignetste Methode zur Darstellung von Seitenkettenhomologen des  $\alpha$ -Tocopherols ist die Umsetzung des 3,4,6-Trimethyl-2-methoxy-5-acetoxy-benzylacetons mit Alkylhalogeniden nach der Methode von Grignard. Für technische Zwecke ist wahrscheinlich ein entsprechendes Verfahren, das von Pseudocumol ausgeht, zweckmäßiger. Nach beiden Verfahren ist zur Darstellung des  $\alpha$ -Tocopherols selbst ein  $C_{16}$ -Halogenid notwendig, das der verzweigten Seitenkette der Tocopherole entspricht. Die Synthese solcher  $C_{16}$ -Halogenide ist einfach durchführbar, z. B. ausgehend von Hexahydrofarnesylbromid über das Cyanid und Amin nach der Methode von v. Braun<sup>1)</sup>. Das bei der Synthese entstehende  $\alpha$ -Tocopherol ist ebenso wenig wie das bei der Karrerschen Synthese entstehende Produkt ein Racemat aus gleichen Teilen einer reinen d-Form und einer dazu spiegelbildlichen l-Form; es handelt sich in beiden Fällen um ein Diastereomerenmisch aus 8 Komponenten. Die von Karrer gewählte Bezeichnung d,l- $\alpha$ -Tocopherol ist daher irreführend und sollte durch eine Bezeichnung ersetzt werden, die über die optische Anordnung keine Aussagen macht. Derivate der nach beiden Methoden synthetisierten  $\alpha$ -Tocopherole zeigen keine erkennbaren Unterschiede.

Auch die Verwendung der Bezeichnung  $\alpha$ -Tocopherol für die synthetischen Präparate sollte mit Vorbehalt geschehen, da die Struktur der Seitenkette der Tocopherole nicht bewiesen ist. Die

vom Votr. synthetisierten Seitenkettenhomologen des  $\alpha$ -Tocopherols sind in ihren physikalisch-chemischen Daten zum Teil ebenso viel oder ebenso wenig verschieden vom natürlichen  $\alpha$ -Tocopherol wie das sog. d,l- $\alpha$ -Tocopherol. Die Ergebnisse des Tierversuchs liegen noch nicht vor. Die Synthese der  $C_{16}$ -Säure, die Fernholz durch Chromsäureoxydation aus  $\alpha$ -Tocopherol erhalten hat, ist vom Votr. ebenfalls aus Hexahydrofarnesol durchgeführt worden. In den Schmelzpunkten stimmen die Derivate beider Präparate überein, die Unterschiede in optischer Beziehung sind gering. Dadurch wird die bisher verwendete  $\alpha$ -Tocopherol-Formel einem Beweis näher gebracht.

Die Verwendungsmöglichkeiten des synthetischen Tocopherols in Veterinär- und Humanmedizin werden erörtert.

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### Mitteilung der Geschäftsstelle

Eine Aufforderung an die Mitglieder des VDCh betreffend

### Rücklieferung der Vereinszeitschrift,

bedingt durch die bekannte Mangellage in der Papierzuteilung, sowie eine andere aus gleichem Grunde ergangene Mitteilung enthält eine diesem Heft beigelegte Beilage (blau) des VDCh.

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

**Gefallen:** Dr.-Ing. H. Pix, Prag, Chemiker bei den Böhmischemährischen Stickstoffwerken in Mährisch-Ostau, Mitglied des VDCh, Inhaber des E. K. II, am 5. September 1941 als Unteroffizier im 26. Lebensjahr. — Dr. W. Reischel, Berlin, wiss. Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Stärkefabrikation des Instituts für Gärungsgewerbe, als Oberpionier im Alter von 31 Jahren am 7. Januar im Osten.

**Geburtstage:** Oberreg.-Rat Dr. E. Riehm, Präsident der Biologischen Reichsanstalt, Berlin, feierte am 28. Februar seinen 60. Geburtstag. — Dr. E. Rupp, emer. o. Prof. der Pharmazie in der Philosoph. Fakultät der Universität Breslau und ehemaliger Direktor des Pharmazeut. Instituts, feierte am 19. Februar seinen 70. Geburtstag.

**Jubiläen:** Dr. M. Wolf, Direktor bei der Auergesellschaft, (Sondergebiet: Radioaktivität und Phosphoreszenz), Mitglied des VDCh seit 1925, feierte am 3. März sein 25jähriges Dienstjubiläum.

**Ernannt:** Dr. R. Brill, Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Darmstadt<sup>1)</sup>, ist unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie übertragen worden. — Dr. C. Kröger (Breslau), apl. Prof. und Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Reichsuniversität Posen, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für anorganische Chemie übertragen. — Dr. phil. A. Schneider, Dozent f. Chemie an der T. H. Stuttgart, zum Abteilungsleiter am Institut für physikalische Chemie der Metalle des KWI. für Metallforschung. — Dr. H. Thies, München, zum Dozenten für Pharmazeutische u. Lebensmittelchemie an der Universität München.

**Gestorben:** Prof. Dr. B. Possanner von Ehrenthal, Vorstand der papiertechnischen Abteilung der Staatlichen Ingenieurschule Köthen (Anhalt), Mitglied des VDCh seit 1923, am 20. Februar im Alter von 63 Jahren. — G. Ruth, Hamburg-Wandsbek, Begründer u. Seniorchef d. Fa. G. Ruth, Temperol-Werke, Chem. u. Lackfabriken, am 23. Januar im Alter von 74 Jahren. — Obering. A. Walter, Prokurist u. Leiter der Patentabteilung der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Mitglied des VDCh seit 1929, am 2. März im 62. Lebensjahr.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 54, 468 [1941].



Am 26. Januar 1942 fiel in treuer Pflichterfüllung im Osten der Stabsapotheker Herr

### Dr. Karl Dorner

Inhaber des Kriegsverdienstkreuzes II. Klasse mit Schwertern

Der Heimgegangene, der seit Kriegsbeginn unter den Waffen stand und im Westen, auf dem Balkan und zuletzt im Osten eingesetzt war, war seit 1933 in meinem Kontroll-Laboratorium als Chemiker besch. f. g. Seine von gewissenhaftester Pflichterfüllung, unermüdlichem Fleiß und hohem Können getragenen Arbeiten zeichneten ihn ebenso als hervorragenden Mitarbeiter aus, wie er wegen seiner unbedingten Ehrenhaftigkeit, seines echten Kameradschaftsgeistes und seiner vorbildlichen Verträglichkeit ein vortrefflicher Arbeitskamerad war. Ich beklage aufs tiefste den Verlust dieses hochgeschätzten Mitarbeiters, dem ich ein ehrendes Gedenken bewahren werde.

Darmstadt, den 21. Februar 1942.

E. Merck

Chemische Fabrik, Darmstadt.

Redaktion: Dr. W. Foerst.

Redaktion: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 211606. — Geschäftsstelle des VDCh: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 210134. Telegramme: Chemikerverein Berlin. Postcheckkonto: Verein Deutscher Chemiker, Berlin 78853. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736, Postcheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2844 [1910]; 44, 1464, 2807 [1911].