

einen außerhalb der analytischen Fehlern Grenze liegenden Einfluß zu schließen, der durch die Bildung von Fluorapatit verursacht sein kann. 0,3% P₂O₅ entsprechen nach der Zusammensetzung des Fluorapatits rd. 30 mg% F, so daß erst bei diesem Fluor-Gehalt der Thomaschlacke eine außerhalb der normalen Fehlergrenze liegende Herabsetzung der P-Löslichkeit feststellbar wird. Bei der genauen Analyse, wie sie von uns nach der Methode Lorenz durchgeführt wurde, wird der Einfluß der Fluorapatit-Bildung bereits bei 20 mg% F erkennbar. Diese Ableitung führt zu der Schlußfolgerung, daß auch bei geringerem Fluor-Gehalt eine Verminderung der P-Löslichkeit wahrscheinlich ist, die aber analytisch nicht erfaßt werden kann und durch andere Faktoren in ihrer Auswirkung überdeckt wird. Darauf beruhen auch die Schwankungen der Löslichkeit im Bereich von 1–20 mg% F.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure wurden auch nach ihren Beziehungen zum SiO₂-Gehalt der Schlacken untersucht. Dabei ergaben sich die in Bild 2 dargestellten Verhältnisse. Die Zusammenhänge sind eindeutig: unbeschadet gewisser Schwankungen nimmt mit steigendem SiO₂-Gehalt die relative Löslichkeit der Phosphorsäure zu. Die Fluor-Gehalte entsprechen den Löslichkeitsverhältnissen und führen bei dieser Anordnung der Analysenwerte zu dem Ergebnis, daß bei einem Gehalt von weniger als 25 mg% F eine stärkere Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit bei der Phosphorsäure eintritt, die mit weiterer Verminderung des Fluor-Gehaltes stetig zunimmt. Damit haben wir eine Bestätigung unserer früher an reinen Phosphaten erhaltenen Befunde dafür, daß hoher SiO₂-Gehalt und geringer F-Gehalt wichtige Vorbedingungen sind.

um hohe Löslichkeitsgrade der Phosphorsäure in basischen Glühphosphaten zu erhalten. Für die Thomas-

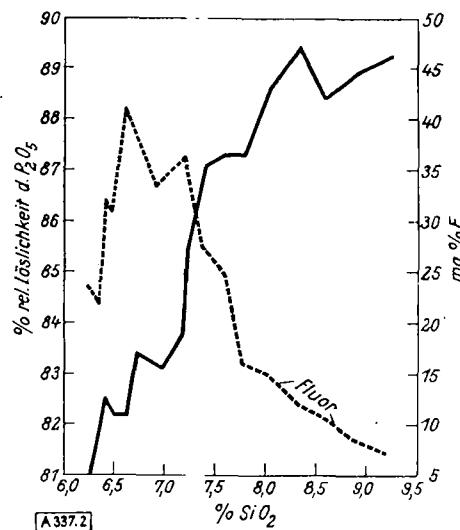


Bild 2
Beziehungen zwischen SiO₂- und F-Gehalt von Phosphaten und der Löslichkeit ihrer Phosphorsäure

schlacke ergibt sich, daß die darin enthaltenen geringen Fluor-Mengen für die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2proz. Citronensäure ohne praktische Bedeutung sind und damit ihre vegetative Wirkung nicht beeinträchtigen.

Eingeg. am 9. Februar 1951

[A 337]

Versammlungsberichte

Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Bern, 25. Februar 1951

Zu Beginn der Versammlung wurde im Verlauf des geschäftlichen Teils der Werner-Preis verliehen. Der Werner-Fonds wurde 1916 gegründet. Der Preis kann für wissenschaftlich besonders hervorragende Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie verliehen werden. Dieses Jahr wurde die Werner-Plakette und der Werner-Preis gleich an 2 Mitglieder der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft verliehen. Herr Dr. R. A. Boissonnas, Genf, erhielt die Ehrung für seine Arbeiten über die Papierchromatographie von Aminosäuren. Der zweite Preis wurde Herrn P. D. Dr. O. Jeger, Zürich, für seine hervorragenden Verdienste an der Konstitutionsaufklärung der Triterpene verliehen.

R. WIZINGER, Basel: Beitrag zum Verteilungssatz der Auxochrome.

Der Verteilungssatz der Auxochrome besagt, daß die Farbe aromatischer Systeme mit einem Chromophor und zwei Auxochromen am hellsten ist, wenn letztere in o- und p-zum Chromophor stehen. Eine starke Farbvertiefung tritt dann ein, wenn die Auxochrome in 2,5-Stellung stehen. Die 3,4-Stellung liegt in Bezug auf Farbtiefe zwischen den erstgenannten Extremfällen. Diese Gesetzmäßigkeit, die schon von H. Kauffmann beobachtet wurde, läßt sich mit Hilfe der Elektronentheorie der Valenz erklären. Die Anwendung dieses Prinzips auf eine Reihe komplizierter gebauter Farbstoffe zeigt, daß die Lage des Absorptionsmaximums damit übereinstimmt. Ebenso läßt sich die vom Vortr. entwickelte Ansicht über die „Inversion der Auxochrome“ mit Hilfe des Verteilungssatzes erklären.

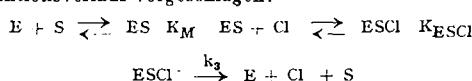
W. NOWACKI und R. SCHEIDEDECKER, Bern: Die Kristallstruktur von basischem Kupfernitrat, Cu₄(NO₃)₂(OH)₆. (Vorgetr. von W. Nowacki).

Basisches Kupfernitrat bildet sich bei der Erhitzung von wässriger Kupfernitrat-Lösung und Kupfer auf höhere Temperatur. Von den synthetischen, monoklinen Kristallen wurden Pulver-, Drehkristall-, Debye-Scherrer- und Weissenberg-Aufnahmen hergestellt. Die Dimensionen der Elementarzelle berechnen sich daraus zu $a = 5,576$; $b = 6,050$; $c = 6,890 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ 30' \pm 6'$. Raumgruppe C_{2h}²-P₂/m. Nach der Intensitätsvermessung der Aufnahmen wurde eine Patterson-Synthese ausgeführt. Aufbauend auf dieser konnte eine Fourier-Synthese ausgeführt werden. Durch dieselbe ließ sich die Struktur vollständig bestimmen. Die Resultate der Fourier-Analyse stimmen mit den allgemeinen Voraussagen vollständig überein, obschon die genaue Größe und Lage der NO₃-Gruppen noch nicht exakt feststeht.

ED. H. FISCHER, Genève: Comparaison des propriétés des α -amylases cristallisées.

Es wurden die Eigenschaften fünf verschiedener, kristallisierten α -Amylasen (aus Malz, Bakterien, dem Pankreas des Schweines, dem menschlichen Pankreas und der menschlichen Speicheldrüse) untereinander verglichen. Dabei zeigte sich, daß die tierischen Amylasen in Ab-

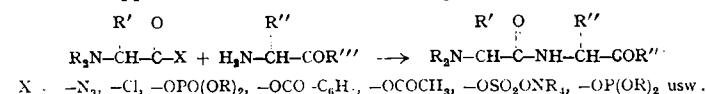
wesenheit von Halogen stets inaktiv sind. Es wurde daher der Einfluß der Halogene auf die biologische Aktivität näher untersucht. Insbes. wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Halogenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Ersatz von Cl⁻ durch Br⁻ oder I⁻ verlangsamt die enzymatische Reaktion in auffallender Weise, während die Aktivierungsenergie (13500 cal/mol) nur sehr wenig kleiner wird. Da für alle drei Halogene die Dissoziationskonstanten der Enzymsubstratkoplexe gleich sind, folgt daraus, daß das Anion direkt mit diesem Komplex in Reaktion tritt. Es wurden auch die Bildungskonstanten und die Bildungsenergien von XCl⁻, XBr⁻, XI⁻ gemessen, wobei X das Enzym E, das Substrat S oder den Enzym-Substratkoplex ES bedeuten kann. Für die Gesamtreaktion wurde folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



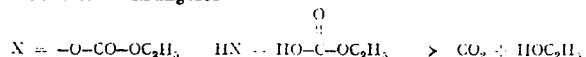
wobei $k_{3Cl} > k_{3Br} > k_{3I}$ ist. Die beobachteten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten röhren also vom Einfluß der Halogene auf k_3 her.

R. A. BOISSONNAS, Genève: Synthèses peptidiques.

Eine ganze Anzahl Peptidsynthesen beruhen auf der Reaktion von Aminosäure-Derivaten, deren Amino-Gruppe geschützt ist, mit freien Amino-Gruppen (s. unten). Bei dieser Reaktion wird 1 Mol Säure (Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw.) frei, die durch Zugabe von Alkali neutralisiert werden muß, um Salzbildung mit der an der Reaktion teilnehmenden freien Amino-Gruppe zu verhindern. Dieser Alkalizusatz ist für die Ausbeute von großer Wichtigkeit. Bei der Ausführung der Synthese in wässriger Lösung läßt sich der pH-Wert der Lösung durch Pufferung konstant halten, was jedoch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sehr erschwert. Diese Schwierigkeiten können durch die Verwendung von Anhydriden des Kohlensäure-monäthylesters umgangen werden. Letztere werden durch Reaktion von Chlorameisensäureester mit dem Ammonium-Salz einer Aminosäure oder eines Peptides (Tri-n-butylammonium-Salze eignen sich besonders gut) mit geschützter Amino-Gruppe in einem organischen Lösungsmittel erhalten. Dieses Anhydrid reagiert in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln sehr leicht mit freien Amino-Gruppen unter Bildung der Peptidbindung. Der dabei entstehende Kohlensäureester zerfällt spontan in Alkohol und Kohlensäure, welche zu schwach ist, um mit der freien Amino-Gruppe ein Salz zu bilden und daher gasförmig entweicht.



Die neue Ausführungsform:



Auf diesem neuen Wege wurden in guter Ausbeute mehrere Di- und ein Tetrapeptid synthetisiert, z. B. Phthalyl-glycyl-glycin, Alanyl-glycin, Phthalyl-glycyl-phenylalanin, Phthalyl-glycyl-phenylalanyl-glycyl-leucin. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 70% für das gereinigte Produkt.

Prof. Dr. T. Reichstein, Basel, hielt vor der Mittagspause einen zusammenfassenden Vortrag „Über herzaktive Glykoside“¹⁾. Der letzjährige Nobelpreis für Physiologie und Medizin wurde Prof. Reichstein für seine Entdeckungen auf dem Gebiete der Hormone des Adrenaleortex und der Erforschung ihrer Struktur und ihrer biologischen Wirksamkeit verliehen.

H. ZOLLINGER, Basel: Zur Kenntnis der Dioxy-naphthalin-sulfosäuren.

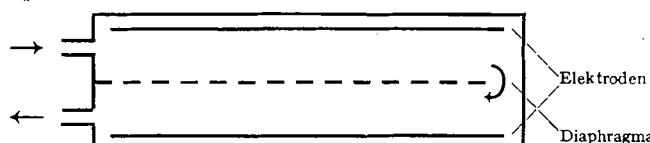
An Hand potentiometrisch bestimmter Dissoziationskonstanten versuchte der Vortr. die Kupplungsreaktionen und die Reaktionsfähigkeit der Dioxy-naphthalin-sulfosäuren zu erklären. Der Einfluß der Sulfogruppen dieser Verbindungen macht sich hauptsächlich als elektrostatischer Effekt der Ladungen bzw. Dipole geltend. An Hand des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Dissoziationskonstanten der Hydroxyl-Gruppen verschiedener Dioxy-naphthalin-sulfosäuren wird ein Vorschlag über den Mechanismus des Verlaufes von Kupplungsreaktionen gemacht. Die verschiedenen starke Komplexbildung der Dioxy-naphthalin-sulfosäuren wird durch die Möglichkeit der unterschiedlichen Ansbildung intramolekularer Wasserstoff-Brücken der einzelnen Isomeren erklärt.

H. SCHWANDER und R. CERF, Straßburg: Die Molekelfestgestalt von Natrium-Thymonucleinat in Lösung ermittelt aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen. (Vorgetr. von R. Signer, Bern).

Nach den bisherigen Ergebnissen der Messung von Strömungsdoppelbrechung, Viscosität und Lichtstreuung war eine Entscheidung, ob es sich bei Thymonucleinat-Molekülen um starre längere Stäbchen oder um einen länglichen Knäuel handelt, nicht möglich. Messungen der Strömungsdoppelbrechung bei verschiedener Viscosität des Mediums (Glycerin-Natriumchlorid-Wasser) gestatten jedoch eine Unterscheidung zu treffen. Die theoretischen Voraussagen ließen sich an Tabak-Mosaikvirus (starre Stäbe) und an verschiedenen Polystyrolen (geknäulte Moleküle) bestätigen. Die Methode wurde auch auf die Thymonucleinsäure angewendet, wobei sich in eindeutiger Weise zeigte, daß dieselbe in Lösung aus langen, starr gestreckten Stäbchen besteht.

K. CLUSIUS und W. HAUSHEER, Zürich: Über Gegenstrom-elektrolyse. (Vorgetr. von W. Hausheer).

Die Elektrolyse mit strömendem Elektrolyt, wobei die Strömungsrichtung parallel zu den Elektroden verläuft, erlaubt eine günstige Trennung von Na^+ und K^+ .



Nach einiger Zeit stellt sich im Elektrolysergefäß ein stationärer Zustand mit exponentieller Konzentrationsverteilung ein. Die rascher wandernden Ionen sind dabei gegenüber den langsameren am Ende des Gefäßes angereichert. Mittels eines einfachen Ansatzes läßt sich die Konzentrationsverteilung und der Trennfaktor der Apparatur berechnen. Für

b-E.W

die Konzentration c_x an der Stelle x ergibt sich dabei: $c_x = c_0 \cdot e^{-\frac{h \cdot E \cdot x}{v}}$, wobei c_0 = Anfangskonzentration, h = Abstand der Elektroden, E = elektr. Feldstärke, W = Beweglichkeit der Ionen und v = Durchflußgeschwin-

digkeit. Der Trennfaktor Q ist gleich $\frac{c_x}{c_0}$. An einem praktisch durchgeföhrten Trennversuch mit NaOH und KOH zeigt der Vortr., daß die experimentellen Werte mit den theoretisch berechneten gut übereinstimmen. ($Q_{gef.} = 3,4$; $Q_{ber.} = 3,3$), trotzdem folgende Faktoren nicht berücksichtigt wurden: 1) Mischung durch das entstehende Gas an den Elektroden. 2) Rückdiffusion in der x -Richtung und 3) Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion. Der Trennfaktor konnte mit der gebauten Apparatur für K^+ und Na^+ bis auf 4,3 vergrößert werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß durch geeignete Verbesserungen noch höhere Trennfaktoren erzielt werden können.

E. SCHUMACHER und K. CLUSIUS, Zürich: Scheidung polynärer Gasgemische im Trennrohr. (Vorgetr. von E. Schumacher).

Zur Trennung von Isotopen eignen sich vor allem Elektrolyse, Gaszentrifuge, Diffusion und Massenspektroskopie. Isotopenreicherungen, bei denen es darauf ankommt einen möglichst großen Trennfaktor zu erreichen, lassen sich nur durch Anwendung des Gegenstromverfahrens auf diese Trennmethoden ausführen. Bei der Isotopen trennung durch Thermodiffusion im Trennrohr ist die Aufarbeitung von kleinen abgetrennten Gasmengen nicht möglich. Die quantitative Abtrennung von Isotopen, die im Verhältnis zum Hauptbestandteil des Gemisches nur in kleiner Menge vorkommen, gelingt jedoch durch den Kunstgriff der

¹⁾ Vgl. die zahlreichen Arbeiten des Vortr. in den Helv. Chim. Acta.

Zugabe eines zweiten Gases. Die Konzentrationsverteilung im Trennrohr wird durch diesen Zusatz in günstiger Weise verschoben. So hat sich z. B. zur Abtrennung des leichten Argon-Isotopes ^{38}Ar , das neben ^{36}Ar 0,33% und ^{40}Ar 39,61% zu nur 0,06% im Ausgangsgas vorkommt, Salzsäure mit verschiedenen Isotopen ($H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ resp. $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$) gut bewährt. Am Schluß des Versuches kann die als Hilfsgas verwendete Salzsäure leicht ausgeföhrt werden. Diese Arbeitsmethode hat den Vorteil, daß die Einstellzeit stark verkleinert ist, und daß der gesamte Gasvorrat viel besser ausgenutzt wird. Durch die Beimischung von Zwischengasen wird auch die Rückdiffusion stark herabgesetzt.

K. CLUSIUS und H. MEYER, Zürich: Über Flammen in Sauerstoff-Edelgasmischen. (Vorgetr. von H. Meyer).

Es werden die Verhältnisse in Diffusionsflammen, d. h. in Flammen nicht vorgemischter Gase, insbes. Sauerstoff-Helium, näher erläutert. An Hand eines einfachen Flammenmodells läßt sich die Höhe der Spitze der Flammenfront berechnen. Es ergibt sich dabei, daß dieselbe unabhängig vom Druck ist. Nach der für die Flammenhöhe abgeleiteten Formel ist für schwere Gase eine hohe Flamme, für leichte dagegen eine kleine Flamme zu erwarten. Verschiedene Versuche mit He, Ne, Ar und Kr bestätigen diese Voraussage. Bei Atmosphärendruck ist die Flamme in Krypton am größten, in He am kleinsten. Die hydrodynamische Berechnung des Strömungsverlaufes erklärt, daß bei 20 em Hg die leuchtende Zone abnimmt. Die Geschwindigkeit des Gases ist klein, und die Flamme rückt an den Rand. Bei konstantem Verbrauch an Gas muß bei herrschendem Unterdruck die Gasgeschwindigkeit größer werden.

Abschließend wies Prof. K. Clusius auf die interessante Erscheinung einer Flamme (Wasserstoff in Helium) hin, die zufolge der besprochenen Gesetzmäßigkeiten breiter als hoch ist. Die Potentialströmung kreitet sich in diesem Falle in radialer Richtung vom Düsenrand aus.

W. DEUSCHEL, Fribourg: Elektrisch geheizter Schmelzpunktapparat mit gekoppelter Anzeigevorrichtung für Temperaturregelung.

Der Vortr. demonstriert einen elektrisch geheizten Schmelzpunktapparat. Dieser besteht aus einem gut isolierten Al-Block mit genau gezeichneten Thermometern und einer Beleuchtungseinrichtung. Nach Aufnahme von Eichkurven läßt sich die Heizung mittels eines Ampère-Meters so einstellen, daß der Temperaturanstieg mit einer bestimmten Geschwindigkeit erfolgt. Ferner läßt sich damit die Anheizzeit bis zum Schmelzpunkt vorausbestimmen, was oft eine wesentliche Arbeitersparnis bedeutet. Die Temperatur im Block kann auch über längere Zeit konstant gehalten werden.

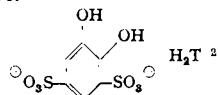
B. HARGITAY, Basel: Kryoskopie an $10^{-4}mm^3$ -Lösung.

Für die Messungen werden die Lösungen in dünnwandige Kapillaren eingefüllt, deren Durchmesser nicht kleiner als 30 μ sein darf. Der Schmelzvorgang wird unter einem Polarisationsmikroskop beobachtet, wobei die Röhren unbedingt horizontal gelagert werden müssen, da das Eis beim Auftauen sonst unerlaubte Entmischungen herbeiführt. Ein Thermostat reguliert das langsame Auftauen des Eises. Dabei darf die Aufheizgeschwindigkeit 0,012°/min. nicht überschreiten, da sonst das verwendete Beckmann-Thermometer nachhinkt. Der Schmelzvorgang dauert unter diesen Bedingungen ungefähr 10 sec. und die Temperatur läßt sich auf 2.10^{-3} °C ablesen. Das kleinste Eisstück, das unter dem Polarisationsmikroskop noch gesehen werden kann, ist ca. 1 μ groß, also 3 % der gesamten Eismenge. Somit ist keine Korrektur für den Schmelzpunkt notwendig. Wie aus Berechnungen hervorgeht, kann der Druck in der Kapillare den Schmelzpunkt um nicht mehr wie 0,0007° falschen. Für die Versuche werden 1–0,1 γ gelöste Stoffe benötigt. Die Methode dürfte sich hauptsächlich zur Analyse von Gefrierschnitten mikroskopischer Gewebe als nützlich erweisen.

F. GRÜN, Basel: Methode zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität an kleinen Substanzmengen.

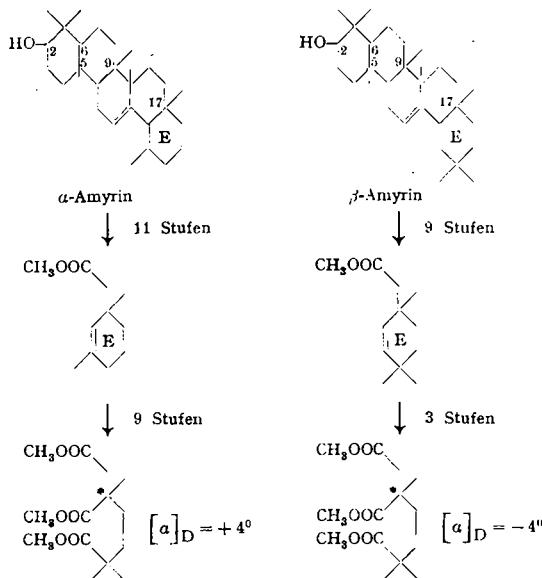
Das für sehr kleine Substanzmengen (10 mg) ausgearbeitete Verfahren beruht auf Suszeptibilitätsmessungen nach der Steighöhenmethode von Quincke. Zur Erreichung der für diese kleinen Mengen nötigen Genauigkeit wurden an der Methode folgende Änderungen angebracht: 1) Wird die große Eigensuszeptibilität des Lösungsmittels, in diesem Falle Wasser, durch Zugabe von ca. 5,7 proz. $CuCl_2$ kompensiert. 2) Das Steigrohr wird fast waagrecht gestellt. 3) Das Verfahren wird als Nullmethode ausgebildet. Es werden nicht die absoluten Ausschläge gemessen, sondern es wird durch Zusätze die Suszeptibilität so verändert, bis beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes keine Verschiebung des Meniskus mehr feststellbar ist. Insbesondere kann 4) die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur beobachtet werden. An Stelle des Zusatzes an paramagnetischem Salz läßt sich wegen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des paramagnetischen Bestandteiles der Lösung stets eine Temperatur finden, bei der die vom inhomogenen Magnetfeld auf die Lösung ausgeübte Kraft verschwindet, „Schwebetemperatur“. Die Schwebetemperatur ist durch die Zusammensetzung der Lösung eindeutig bestimmt und läßt sich leicht auf 0,05° C genau ermitteln. Nach einer Eichung mit Substanzen bekannter Suszeptibilität kann die Suszeptibilität unbekannter Verbindungen bestimmt werden. – Diese Methode hat alle Vorteile der Nullmethoden, so stören Magnetfelder in der Umgebung die Messungen nicht, Kräfte der Oberflächenspannung, Inhomogenitäten des Rohres beeinflussen die Messungen nicht. Das Verfahren eignet sich nur für Lösungen (auch in organischen Lösungsmitteln), wobei ferromagnetische Verunreinigungen der Substanz nicht störend wirken.

Vortr. bespricht die verschiedenen möglichen Komplexe von zwei- und dreiwertigem Eisen mit Äthylendiamin-tetraessigsäure. Über den pH-Bereich von 2–14 sind ca. 10 verschiedene Komplexe unterscheidbar. Es werden die Formeln zur Berechnung der Komplexbildungs- und Affinitätskonstanten höherer, kompliziert gebauter Komplexe aus Redoxmessungen abgeleitet. Die Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den gefundenen ist sehr gut.

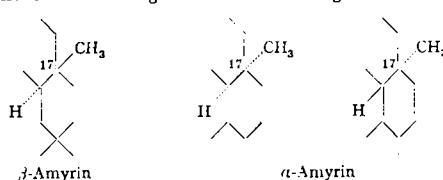


Brenzatechin-disulfosäure bildet mit dreiwertigem Eisen Komplexe, die je nach dem pH-Wert der Lösung verschiedene Farbe aufweisen. Im sauren pH-Gebiet existieren zwei blaue Komplexe im Gleichgewicht (FeHT und FeT^{2-}). Der violette Komplex bei $\text{pH} = 5$ besitzt das stöchiometrische Verhältnis 1:2 (FeT_2^{-5}) und im alkalischen Gebiet ist ein 1:3-Komplex (FeT_3^{-8}) von roter Farbe stabil. Zur Bestimmung der Komplexkonstanten wurden die spektralphotometrische Methode von Job und potentiometrische Titrationen beigezogen. Die nach den beiden verschiedenen Verfahren bestimmten Bildungskonstanten der Assoziate stimmen vorzüglich miteinander überein.

Aus früheren Abbaureaktionen der beiden pentacyclischen Triterpene α -Amyrin und β -Amyrin ergaben sich identische Konfigurationen an den Kohlenstoffatomen 2, 5, 6 und 9. Die Konfiguration am Kohlenstoffatom 17 dieser beiden isomeren Triterpenalkohole lässt sich wie folgt vergleichen: Durch Abbau lassen sich aus den beiden Alkoholen über mehrere Zwischenstufen schließlich die Antipoden des 2,5-Dimethyl-hexan-1,2,5-tricarbonsäure-trimethylesters erhalten:



Also besitzen die beiden Amyrine am Kohlenstoffatom 17 entgegengesetzte Konfiguration. Für β -Amyrin lässt sich für die Verknüpfungsstelle der Ringe D/E aus der optischen Drehung der Abbausäure untenstehende Teilformel aufstellen. Diese Befunde werden auch durch röntgenographische Untersuchungen von Giacomello gestützt.

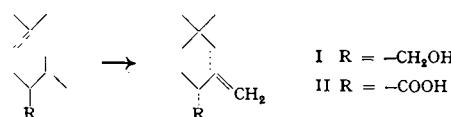


Die vom Vortr. entwickelte theoretische Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe beruht auf einem Modell der Farbstoffmolekel, das dem Sommerfeldschen Modell des freien Elektronengases für die Metalle analog ist. Dieses Modell wurde linear oder verzweigt auf verschiedene farbige Stoffe (Polymethine, Polyene usw.) angewendet²⁾. Die verfeinerten Betrachtungen dieses eindimensionalen Modells führen zum zweidimensionalen Problem. Die quantitative Behandlung des zweidimensionalen Modells wird ebenfalls mit Hilfe der Quantentheorie ausgeführt. Das mechanische Analogon zu diesem Modell ist die schwingende

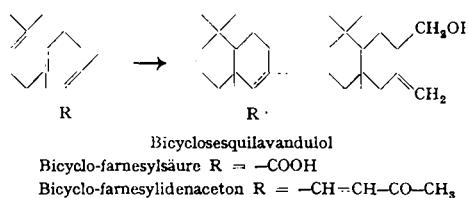
²⁾ Vgl. z. B. H. Kuhn, Z. Elektrochem. 53, 165 [1949]; Helv. Chim. Acta 32, 2247 [1949].

Membran (eindimensionaler Fall: schwingende Saite). Die auf der Membran mit Hilfe von Sandkörnern sichtbar werdenden Chladni-Figuren entsprechen den berechenbaren Eigenwerten, diese wiederum den Eigenfrequenzen. Die Lage der berechneten Absorptionsmaxima stimmt befriedigend mit den aus der Erfahrung bekannten Werten überein. Aus dem Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima, die mit Hilfe des zweidimensionalen Modells berechnet wurden, mit den Werten, wie sie aus den eindimensionalen Berechnungsgrundlagen erhalten werden, ergibt sich, daß die beiden Methoden im großen Ganzen zu gleichen Resultaten führen. Das einfache eindimensionale Modell ist somit dem verfeinerten zweidimensionalen vorzuziehen.

Es wurde der Einfluß der funktionellen Gruppen und der Doppelbindungen auf den Verlauf der säurekatalysierten Cyclisation verschiedener Terpen-Verbindungen studiert. Nach den heute gültigen theoretischen Anschauungen über den Mechanismus der säurekatalysierten Cyclisation lassen sich Voraussagen über die Möglichkeit der Cyclisation aufstellen, die an den vielen untersuchten Verbindungen restlos bestätigt wurden. Bei den Monoterpenen lassen sich Cyclogeraniol, Cyclogeraniunsäuren, Cyclocitrale, Jonone, Cyclolavandulol (I), Cyclolavandulylsäure (II) u. a. durch Ringschluß herstellen.



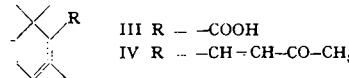
Bei den Sesquiterpenen wurden die folgenden Verbindungen durch Cyclisation erstmals hergestellt:



Bicyclosesquilavandulol
Bicyclo-farnesylsäure $R = -\text{COOH}$

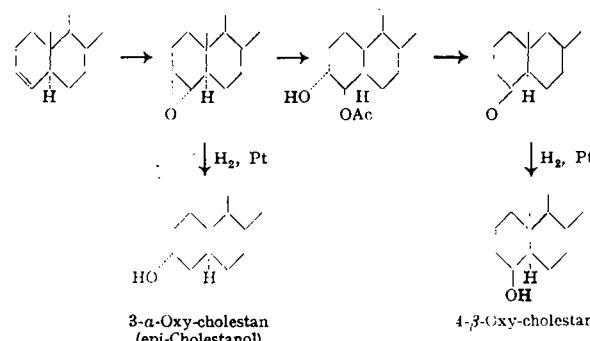
Bicyclo-farnesylidenacetone $R = -\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Die endständige geminale Dimethyl-Gruppe ist für die Cyclisation entscheidend wichtig, da beim Fehlen dieser Gruppe keine Cyclisation eintritt. Der Einfluß der geminalen Dimethyl-Gruppe ist so stark, daß sich auch Verbindungen mit einer Methyl-Gruppe an der Doppelbindung noch cyclisieren lassen. Vgl. die Bildung von 6-Methylcyclogeraniunsäure III und Iron IV.



Die Carbonyldicyanid-Molekel hat die Symmetrie C_{sv} . Auf Grund des Schwingungsspektrums, das durch Ultrarotmessungen und den Raman-Effekt untersucht wurde, läßt sich die freie Enthalpie ΔG_F° zu $+74,5 \text{ kcal/Mol}$ berechnen. Für die Kraftkonstanten von Carbonyldicyanid ergeben sich: CO: $12,3 \cdot 10^6 \text{ Dyn. cm}^{-1}$; CN: $17 \cdot 10^6 \text{ Dyn. cm}^{-1}$; CC: $4,8 \cdot 10^6 \text{ Dyn. cm}^{-1}$.

Die beiden epimeren 4-Oxy-cholestane wurden 1935 von Tschesche und Hagedorn erstmals hergestellt. Zur Überprüfung der Konfigurationszuordnung wurde das eine der beiden Isomeren auf folgendem eindeutigen neuen Wege hergestellt:



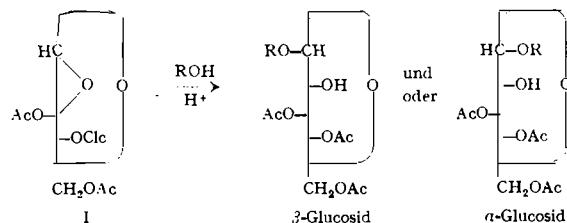
Aus $\Delta^{4,5}\text{-Cholestenon-(3)}$ läßt sich das $\Delta^{3,4}\text{-Cholesten}$ bereiten, das bei der Oxydation mit Phthalimonopersäure 3α , 4α -Oxydo-cholestan (s. obige Teilformeln mit Ring A und B des Steroid-Gerüstes) ergibt. Letzteres wird mit Essigsäure zum 3α -Oxy- 4β -acetoxy-cholestan aufgespalten. Über das Acetat-Mesylat läßt sich daraus das 3α - 4β -Oxydo-cholestan herstellen, das bei der Hydrierung das gesuchte 4β -Oxy-cholestan vom Fp 135° liefert. Dieses ist identisch mit der früher als 4α -Oxy-cholestan

bezeichneten Verbindung. Daraus ergibt sich, daß die Konfigurationszuteilung der 4-Oxy-cholestane bis heute auf einer falschen Grundlage beruhte.

Unter Standardbedingungen wurden auch die Verseifungsgeschwindigkeiten der epimeren 2-, 3- und 4-Acetoxy-cholestane bestimmt. Die Resultate dieser Untersuchungen stehen in bestem Einklang mit den Erwartungen, wie sie sich aus den Modellbetrachtungen ergeben und stützen daher die synthetischen Versuche in vorzüglicher Weise.

E. HARDEGGER und **H. LEEMANN**, Zürich: *Synthesen mit Triacetylglucosan-(1,2)β(I,5).* (Vorgetr. von E. Hardegger).

Die von starken Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4 , p-TsOH) katalysierte Anlagerung von ROH (Alkohole, Phenole, Säuren) an 3,4,6-Triacetylglucosan (I) ergibt die stereoisomeren Derivate der α- oder β-Glucose.



Der Äthylenoxyd-Ring wird immer zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem Sauerstoff geöffnet. Der sterische Verlauf der Anlagerung zu α- oder β-Glucosiden lässt sich nach den vorläufigen Untersuchungen nicht beeinflussen. Die acetylierten Rohprodukte der Monosaccharide sind mindestens 90% optisch rein.

Bei der Umsetzung von 1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. 3,4,6-Triacetyl-glucosan und Verseifung der Acetyl-Gruppen konnte in 45% Ausbeute die physiologisch wichtige D-Glucose-1α-phosphorsäure (Cori-Ester) gefasst werden. Bei der Umsetzung des Glucosans mit Geraniol bzw. L-Menthol entstehen die β-Glucoside. Oleanolsäure-methylester ergibt bei der Reaktion das α-Glucosid. Aus dem Reaktionsprodukt von 3,1,2,3,6-Tetraacetyl-glucose mit I konnte nach Acetylieren in 10 proz. Ausbeute Cellobiose-β-octaacetat isoliert werden. Ein nicht kristallisiertes Tetraacetyl-glycosid ließ sich in 40 proz. Ausbeute aus d,L-α-Tocopherol herstellen, während aus Vitamin A und aus Tribromäthanol in analoger Weise keine Glucoside aufgebaut werden konnten. In sehr geringer Ausbeute (3 proz.) ließ sich aus Phenolphthalein und I ein kristallines, nicht näher untersuchtes Mono-glucosid-tetraacetat herstellen.

W. FEITKNECHT und **H. ZBINDEN**, Bern: *Protonenwanderung in Metallhydroxydkristallen.* (Vorgetr. von W. Feitknecht).

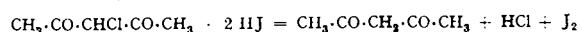
Frühere Untersuchungsresultate des Vortr. ließen erkennen, daß wahrscheinlich auch die Wasserstoffatome in gewissen Metallhydroxydkristallen in einer Wechselwirkung mit der Umgebung stehen. Der Beweis ließ sich an Magnesiumhydroxyd erbringen. Es zeigte sich nämlich, daß dieses in schwerem Wasser leicht bis 60 proz. Wasserstoff gegen Deuterium austauscht. Der Austausch wurde durch die Änderung der Dichte des Wassers verfolgt, welche schon bei Zimmertemperatur mit relativ großer Geschwindigkeit erfolgt.

H. [VB 273]

Rundschau

Die Halbwerts-Zeit von ^{82}Br wurde von F. P. W. Winteringham zu $35,1 \pm 0,13$ h bestimmt. Das Brom wurde durch Bestrahlung von reinem Monobrombenzol im Harwell-pile erhalten; Verunreinigung mit ^{32}P oder ^{35}S (aus Cl) ist daher ausgeschlossen. Die früheren differierenden Werte (Snell: $33,9 \pm 0,1$ h; Berne: $36,0 \pm 0,1$ h) waren vermutlich durch Verunreinigung des Broms mit Chlor gefälscht. (Nature [London] 167, 154 [1951]). — J. (1207)

Zur Gehalts-Bestimmung des Braunkohlesteins und generell des vierwertigen Mangans neben dreiwertigem benutzt W. F. Fyfe den Zerfall des aus Mangandioxyd und Salzsäure entstehenden Mangan(IV)-chlorides in Mangan(III)-chlorid und Chlor. Das dreiwertige Mangan gibt mit Acetylacetone einen stabilen Komplex, das abgespaltene Chlor substituiert das im Überschuß vorhandene Acetylacetone, das weitgehend in der Enolform vorliegt. Das 3-Chlor-acetylacetone wird mit Jodwasserstoffsäure wieder zum Acetylacetone reduziert, wobei nach der Gleichung



Jod frei wird. Dieses wird titriert und ist jeweils einem Mn(IV)-Ion äquivalent. Der Fehler der Analysen, die, da die Reduktion des chlorierten Acetylacetons eine Zeitreaktion ist, etwa 2 h benötigen, ist in Abwesenheit von Fe(III)-Ion maximal 0,2%. (Analyt. Chemistry 23, 174 [1951]). — J. (1211)

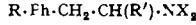
Gelöster Sauerstoff ist die Ursache für den Korrosionsschutz von Eisen durch verdünnte Laugen. Durch heterogene Reaktion der Oberflächenatome des Eisens mit dem Sauerstoff bildet sich, wie M. J. Pryor und Mitarb. fanden, ein feiner Oberflächenfilm von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die gleiche Rolle spielt der Sauerstoff auch beim Korrosionsschutz mit Phosphat.

GDCh-Ortsverband Kiel

28. Januar 1951: Festsetzung zu Ehren von Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Diels anlässlich seines 75. Geburtstages.

K. W. ROSEN MUND, Kiel: Über Darstellung und pharmakologische Wirkung einiger Arylalkylamine.

Bei einer Anzahl neu dargestellter β -Phenyläthylamine der allgem. Formel



(Ph = Phenylrest, der durch OH-Gruppen substituiert sein kann; R und R' = Alkylreste) zeigt die pharmakologische Prüfung, daß die normale blutdrucksteigernde Wirkung des β -Phenyläthylamins durch den Eintritt von Alkylgruppen, gleichgültig ob in den Kern oder in die Seitenkette, erheblich geschwächt wird. In extremen Fällen tritt an Stelle der Blutdrucksteigerung eine Senkung auf. In solchen Fällen, in denen eine Herabsetzung der Blutdruckwirkung bekannter Arzneimittel erwünscht ist, kann dies bei einigen von ihnen durch Einführung von Alkylresten tatsächlich erreicht werden.

H. MARTIN, Kiel: Über eine neue Reaktion des Chlordioxyds.

Während Phosphortrifluorid mit Chlordioxyd bei Zimmertemperatur nicht reagiert, findet beim Einleiten von Chlordioxyd in eine Phosphortrichlorid-Atmosphäre fast augenblickliche Umsetzung unter Emission von Chemilumineszenzlicht statt. Die Untersuchung der neben Phosphorpentachlorid überwiegend Phosphoroxychlorid liefernden Reaktion nach dem Prinzip der hochverdünnten Flamme macht es wahrscheinlich, daß der Vorgang $PCl_3 + ClO_2 \rightarrow POCl_3 + OCl$

der mit hoher Stoßausbeute verlaufende Primärprozeß ist.

W. KLEMM, Kiel: Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur.

Nach Messungen von H. Spitzer ist die Dichte von geschmolzenem Germanium um 4% größer als die von festem Ge bei Zimmertemperatur. Die Ausdehnung beim Erstarren beträgt 6%. Flüssiges Tellur besitzt nach Messungen von W. Lingenberg und H. J. Junker ein Dichtemaximum, das dicht oberhalb der Erstarrungstemperatur liegt. An unterkühltem Te kann man den Dichteanstieg bei Temperaturerniedrigung deutlich verfolgen.

R. GREWE, Kiel: Eine neue Methode zur präparativen Darstellung des Lumicolicchins.

Bei der Bestrahlung wässriger Colchicin-Lösungen läßt sich unter bestimmten Bedingungen das Bestrahlungsprodukt in sehr guter Ausbeute (95% d.Th.) gewinnen. Dieses Produkt besteht aus mindestens 3 konstitutionell verschiedenen Stoffen von der gleichen Zusammensetzung $C_{25}H_{28}O_6N$, die wir α-, β- und γ-Lumicolicchicin nennen, und die sich durch Schmelzpunkt, optische Drehung und UV-Absorptionsspektrum, sowie durch ihr chemisches Verhalten voneinander unterscheiden. Der Bestrahlungsvorgang ist also wesentlich komplizierter als ursprünglich angenommen worden war¹. Da die Bestrahlungsprodukte noch stark ungesättigten Charakter zeigen, kann die ursprüngliche Annahme, daß es sich um einen Aromatisierungsvorgang handelt, nicht aufrecht erhalten werden.

[VB 267]

¹) Naturwiss. 33, 187 [1946].

Das Eisen wird bei pH -Werten über 7,25 passiv und ist folglich unangreifbar, während bei Sauerstoff-Ausschluß die Korrosion dauernd weitergeht, allerdings vom sauren zum alkalischen stetig abfallend. Das Korrosionsprodukt in Abwesenheit von Sauerstoff besteht aus farblosen Kristalltafeln. (Nature [London] 167, 156 [1951]). — J. (1208)

Eine jodometrische Chlorid-Titration beruht auf folgender Reaktion: $NaCl + AgJO_3 = AgCl + NaJO_4$. Lösliches Jodat macht aus saurer Kaliumjodid-Lösung Jod frei, das mit Thiosulfat titriert wird. 6 Atome Jod entsprechen einem Atom Chlorid. Zu dieser Methode von E. J. King werden gebraucht: 1) eine Lösung von 1,8% $AgJO_3$ in $n\text{ NH}_3$ -Lösung. Vor Gebrauch werden 5 ml davon mit dem gleichen Volumen $n\text{ H}_2SO_4$ gefällt, das $AgJO_3$ abzentrifugiert und wieder in 5 ml 0,3 n Ammoniak gelöst. Es ist dann frei von löslichem Jodat. 2) eine Lösung von 57 ml konz. Ammoniak in 1 l Wasser ($n\text{ NH}_3$). 3) Kaliumjodid, 2% in Wasser. 4) 0,005 n Natriumthiosulfat. Zur Entweißung biologischen Materials wird Phosphorwolframsäure verwendet (aus 4,2 g Natrium-wolframat in 1 l 0,15 n Phosphorsäure); sie erhält man durch Verdünnen von 10 ml der konzentrierten auf 1 l mit Wasser. Zu 0,2 ml Plasma werden 0,5 ml der ammoniakalischen Silberjodat-Lösung und 3,3 ml Phosphorwolframsäure-Lösung gegeben, die Mischung gut geschüttelt und filtriert. 1 ml des Filtrats wird mit 1,0 ml KJ-Lösung versetzt und gegen Stärke-Indikator mit Thiosulfat titriert. (Biochemie. J. 48, 51 [1951]). — J. (1212)

Die Flüssigkeits-Gas-Verteilungschromatographie haben A. T. James und A. J. P. Martin an verschiedenen Substanzen untersucht. Da im allgemein das Dampfdruck-Verhältnis zweier Homologer größer ist als die Verteilungskoeffizienten, sollten Gas-Flüssigkeits-Verteilungen besondere Trenneffekte haben. Dies konnte bei Mischungen der niederen