

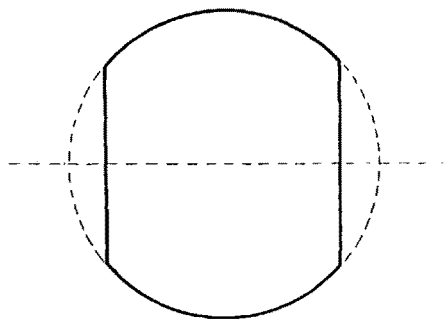


Abb. 2.

Tafel der Kurvensteigungen in den Eckpunkten A, B, C.

	A	B	C
Kappenkörper	0	2	—
Zylinder	0	—	$\frac{6}{\pi-2}$
Kugelzone	—	6	$\frac{6}{\pi-2}$
Torotop	—	3	$\frac{12}{\pi^2-8}$
Kugellinse	—	3	∞

darzustellen. Damit erhält man eine Darstellung der Körper, welche gegenüber Ähnlichkeitsabbildungen invariant ist, nämlich das BLASCHKESCHE Diagramm¹. Denken wir uns für jeden konvexen Rotationskörper den Diagrammpunkt eingetragen, so entsteht eine abgeschlossene und zusammenhängende Punktmenge, welche in Abb. 3 durch das schattierte Flächenstück wiedergegeben wird.

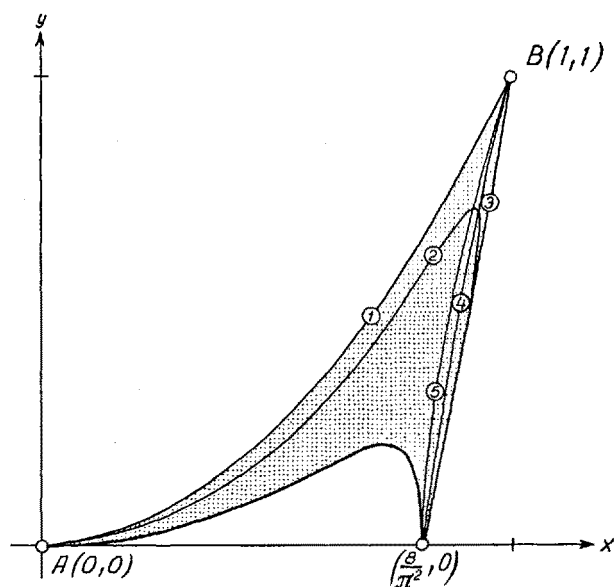


Abb. 3. ① Kurve der Kappenkörper
 ② Kurve der geraden Kreiszylinder
 ③ Kurve der symmetrischen Kugelzonen
 ④ Kurve der Torotope (Parallelkörper der Kreisscheibe)
 ⑤ Kurve der symmetrischen Kugellinsen

¹ W. BLASCHKE, l. c.

Die drei Ecken A, B und C des Kurvendreiecks sind die Diagrammpunkte der Strecke, der Kugel und der Kreisscheibe. Das Randstück AB des Diagramms, ein Parabelbogen, wird durch die Kappenkörper geliefert. Das Randstück BC, ein transzendenter Bogen, entspricht den Kugelzonen. Das Randstück CA, durch welches die vollständige Umschließung der Diagrammpunktmenge der Rotationskörper beendet wird, ist noch nicht bekannt.

Als recht instruktiv erweisen sich im Diagramm noch die Punktorte, welche gewissen Scharen elementarer Rotationskörper zukommen (vgl. Abb. 3 und Tafel).

H. HADWIGER, P. GLUR und H. BIERI

Mathematisches Seminar der Universität Bern, den 18. Juni 1948.

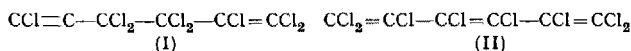
Summary

For a convex body in three dimensions let V be the volume, F the surface area, and M the total mean curvature.

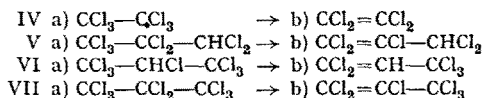
The BRUNN-MINKOWSKI theory gives the following well-known result: Among all the convex bodies with V and F fixed the spherical cap-body gives the maximum of M .—The question regarding the minimum of M has not yet been solved for the general case.—The authors prove that the minimum of M is given by the symmetrical spherical zone, if we restrict our investigation to bodies of revolution.

Über die Synthese einiger Polychlorpolyene und die Atropisomerie der Oktachlorhexatriene¹

Daß bestimmte Polyhalogenide im Sinne einer WURTZschen Synthese durch Metalle gekuppelt werden, hat als erster H. J. PRINS² am Hexachlorpropylen gezeigt. Mit Kupferbronze in Methanollösung stellte er daraus ein C_6Cl_8 vom Schmp. 183° dar, dessen Konstitution I oder II bisher nicht sicher entschieden wurde.



Bei Versuchen, die 1941–43 in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin³, an Reaktionssystemen aus hochchlorierten Paraffinen und Metallen wie Al, Zn und Mg durchgeführt wurden, sind nun neben totalen Dechlorierungen (Berger-Reaktionen) partielle Enthalo-genierungen (IV–VII) beobachtet worden, die, soweit sie eine reaktive $-\text{CCl}_3$ - bzw. $-\text{CHCl}_2$ -Gruppe übrigließen, zu ganz ähnlichen Kupplungsreaktionen Anlaß gaben.

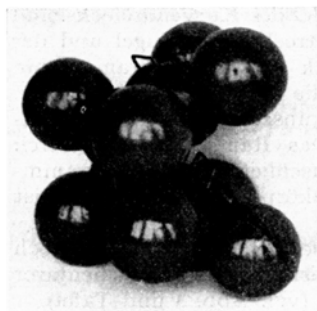
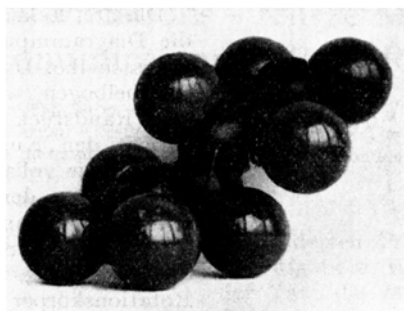
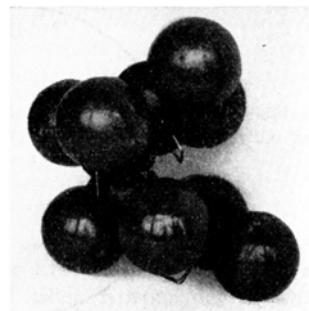


Unter Verwendung von Aluminiumspänen in ätherischer Lösung sind so verschiedene stark ungesättigte Polychlorverbindungen der C_6 -Reihe leicht zugänglich geworden.

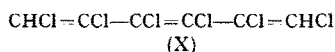
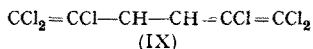
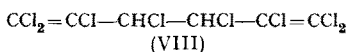
¹ 2. Mitteilung «über Polyhalogenverbindungen»; 1. Mitteilung siehe Chem. Ber. 80, 206 (1947). Die ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit folgt ebendort.

² H. J. PRINS, J. prakt. Chem. (2) 89, 421 (1914); Rec. trav. chim. Pays-Bas 51, 1065 (1932).

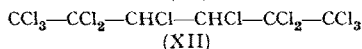
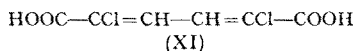
³ Dem Präsidenten Herrn Professor Dr. W. RIMARSKI und dem Abteilungsvorstand Herrn Ob.-Reg.-Rat Dr. L. METZ † sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Abb. 1. *cis cis*.Abb. 2. *trans-trans*.Abb. 3. *cis-trans*.

Asymmetrisches Heptachlorpropan (Va) lieferte asymmetrisches Pentachlorpropylen (Vb), das Oktachlorhexadien (VIII) (Schmp. 103°) und neben dem Hexachlorhexatrien (IX) (Schmp. 97°) ein nicht kristallisierendes $C_6H_2Cl_6$ (Sdp. 0,1 mm/115–120°), das, da es unter HCl-Abspaltung leicht in Pentachlorbenzol übergeht, wahrscheinlich als 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorhexatrien (X) anzusehen ist.



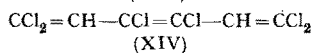
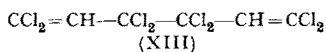
Die Konstitution des 1, 1', 2, 5, 6, 6'-Isomeren (IX) konnte durch Oxydation zu 2, 5-Dichlormuconsäure (XI) (Schmp. des Dimethylesters 153°)¹ und durch Chlorierung zu dem Oktachlorhexatrien (II) bzw. Dodekachlorhexan (XII) (Schmp. 108°)² sichergestellt werden.



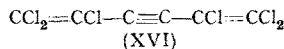
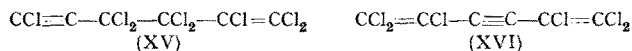
Die gleichen Chlorierungsprodukte entstanden auch aus dem Oktachlorhexadien (VIII).

Bei den übrigen Polychlorparaffinen führte die Reaktion mit Aluminium zu völlig entsprechenden Produkten.

Aus symmetrischem Heptachlorpropan (VIa) wurde das Oktachlorhexadien (XIII) (Schmp. 157°) und das Hexachlorhexatrien (XIV) (Schmp. 34°) erhalten.

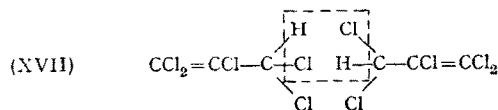


Oktachlorpropan (VIIa) und Hexachlorpropylen (VIIb) ergaben drei isomere Verbindungen C_6Cl_8 : α - (Sdp. 0,1 mm/105–110°), β - (Schmp. 72°), γ - (Schmp. 183° mit dem PRINSSchen C_6Cl_8 identisch) und zwei isomere C_6Cl_6 : α - (Schmp. 148°, farblos) und β - (Schmp. 155°, rot). Während α - und β - C_6Cl_6 Strukturisomere und wahrscheinlich durch XV bzw. XVI wiederzugeben sind,



lassen sich die Eigenschaften und die Bildungsweise der drei C_6Cl_8 -Körper nur dann befriedigend erklären, wenn man sie sämtlich als stereoisomere Oktachlorhexatriene (1, 3, 5) anspricht. Möglicherweise kommt als viertes Ste-

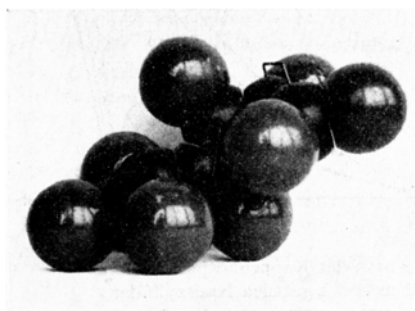
reoisomeres noch das nach H. J. PRINS¹ aus asymmetrischem Pentachlorpropylen und Ätzkali in Toluol erhältliche Produkt vom Schmp. 93° (δ - C_6Cl_8) hinzu, dessen bisher als ungewiß geltende Konstitution sich zwanglos durch XVII erläutern läßt.



Daß keines dieser vier Isomeren zyklisch sein kann, beweist 1. die Reduktion mit Aluminium, die zu den von Hexachlorbenzol verschiedenen C_6Cl_6 -Körpern (XV und XVI) führt; 2. die Chlorierung, die weder Dodekachlorcyclohexan noch Hexachlorbenzol, sondern durch Kettenabbruch Hexachloräthan lieferte; 3. die Oxydation, die bei sämtlichen vier Stoffen das gleiche von den bekannten Tetrachlorbenzochinonen verschiedene $C_6O_2Cl_4$ (Schmp. 227°) ergab, das H. J. PRINS¹ früher schon aus γ - C_6Cl_8 erhalten hat. Dieses γ - C_6Cl_8 ist das Dichlorsubstitutionsprodukt der Hexachlorhexatriene IX und XIV und muß daher Oktachlorhexatrien-(1, 3, 5) sein.

Wie Modellbetrachtungen an den STUARTSchen Kalotten² lehren, ist für ein solches eine Aufhebung der freien Drehbarkeit zwischen C_2-C_3 und C_4-C_5 zu erwarten. Dadurch sind vier Atropisomere möglich, die sich paarweise von der normalen durch die mittelständige Doppelbindung fixierten *cis*- und *trans*-Form ableiten. Zwei von diesen sind symmetrisch gebaut. Die *cis-cis*-Form (Abb. 1) hat eine Symmetrieebene, die *trans-trans*-Form (Abb. 2) ist zentrosymmetrisch (Mesoformen). Den beiden anderen Isomeren, *cis-trans*- (Abb. 3) und *trans-cis*- (Abb. 4), fehlen diese Symmetrieelemente, so daß sie aus optischen Antipoden bestehen müßten (Razemformen).

Diese Deutung des Isomerieproblems wird, nachdem Polymerie und Polymorphie ausgeschlossen sind, durch

Abb. 4. *trans-cis*.

¹ T. VAN DER LINDEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 401 (1938).

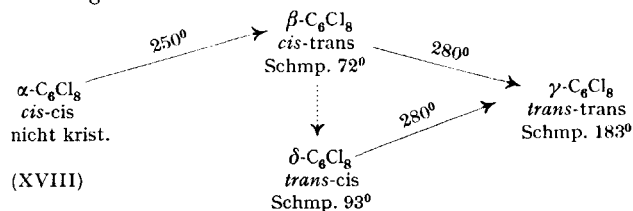
² H. J. PRINS, J. prakt. Chem. (2) 89, 421 (1914).

¹ H. J. PRINS, J. prakt. Chem. (2) 89, 421 (1914).

² H. A. STUART, Z. phys. Chem. B 27, 350 (1934).

folgende weitere Befunde nahegelegt: α -, β - und δ - C_6Cl_8 werden durch verschiedene Agenzien (Cl_2 , Br_2 , HNO_3) in das am höchsten schmelzende und am schwersten lösliche γ -Isomere übergeführt. Die Umlagerung ist auch durch Erhitzen allein möglich. Bei etwa 250° wandelt sich α - zunächst in β - C_6Cl_8 um, das dann gleichzeitig mit dem δ -Isomeren bei etwa 280° quantitativ in die γ -Form übergeht.

Diesen Beobachtungen wird die zunächst hypothetische Zuordnung der Isomeren nach Schema XVIII am besten gerecht.



Alle bisherigen Versuche machen die Existenz atropisomerer Polychloropolyene höchst wahrscheinlich¹; ein schlüssiger Beweis für eine Atropisomerie kann aber nur mit physikalischen Prüfmethode (UV-Absorption, Raman-Spektren, Dipolmomente usw.) erbracht werden.

Diesbezügliche Untersuchungen an den C_6Cl_8 -Körpern sind in die Wege geleitet worden.

A. ROEDIG

Chemisches Institut der Universität Würzburg, den 27. März 1948.

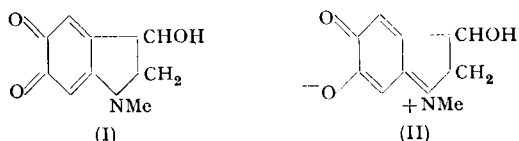
Summary

The synthesis of some unsaturated polychloro compounds, starting from the heptachloropropanes, octachloropropane and hexachloropropane, by means of aluminium in ether is described. For four compounds C_6Cl_8 , subject to some conversions, the structure of octachlorohexatriene-(1,3,5) has been made probable, and the possibility of a special stereoisomerism is discussed.

¹ Bei dem kürzlich von H. GERDING und G. W. A. RIJNDERS (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 66, 225 [1947]) raman-spektroskopisch untersuchten Oktachlorpentadien-(1,3) ist trotz behinderter Rotation um die C_2-C_3 -Einfachbindung eine Atropisomerie sterisch unmöglich.

The Structure of Adrenochrome and its Reduction Products

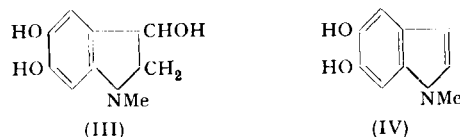
Adrenochrome, the red pigment obtained by the oxidation of adrenalin¹, has generally been formulated as the o-quinone (I). It can also, however be formulated as a zwitterion p-quinoneimine (II), this structure differing from (I) only in electron distribution. It seems probable that this zwitterion mesomeric structure does in fact make a large contribution to the resonance hybrid on the basis of the following observations.



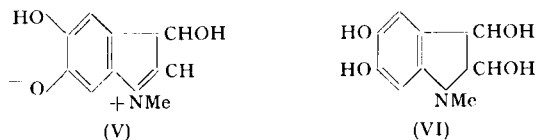
Adrenochrome is very soluble in water, fairly soluble in alcohol but almost insoluble in benzene and ether: behaviour analogous to that of the aliphatic amino-acids and strongly indicative of a zwitterion structure. It has already been observed that adrenochrome readily

forms a monoxime¹ and a mono-semicarbazone. All attempts by the present author to induce reaction with a second molecule of hydroxylamine or semicarbazide have proved unsuccessful, indicating that the molecule probably contains only one true carbonyl group. In general, o-quinones react cleanly with o-phenylenediamine to give phenazine derivatives. Adrenochrome reacts with o-phenylenediamine, but under a wide variety of conditions only ill-defined amorphous products could be obtained and there was no indication of the formation of a phenazine. Adrenochrome is much more intensely coloured than either o-quinone or a quinoneimine salt; however an intensification of absorption would be expected in a molecule which was a resonance hybrid of both these structural types.

The reduction of adrenochrome is of particular interest, and moreover, can only be interpreted satisfactorily on the basis of structure (II). Hitherto it has been supposed that on reduction a leuco-compound (III), re-oxidizable to adrenochrome, is obtained²; though this leuco-compound has in fact never been isolated.



It has now been found that reduction with hydrogen – Pd charcoal in aqueous solution at room temperature and atmospheric pressure presents some rather unusual features and does not give rise to (III). Hydrogen absorption ceases when only one atom of hydrogen per mol. of adrenochrome has been absorbed, and two products are obtained in approximately equal amounts. One of these is 5:6-dihydroxy-N-methylindole (IV), which can easily be extracted with ether, and crystallizes from light petroleum in colourless needles, m.p. $135-136^\circ$. On acetylation it yields the diacetyl derivative m.p. 101° already described³. The other product which is not extracted by ether is the zwitterion (V).



This could not be isolated as such owing to the ease with which its solution decomposed on concentration, but on treatment with alkali 2:3:5:6-tetrahydroxy-N-methyldihydroindole (VI) was readily obtained, the change being analogous to the formation of a pseudo-base from a quarternary salt. (VI) forms yellow prisms m.p. 228° dec., very sparingly soluble in water giving yellow solution with a strong green fluorescence, particularly marked in ultra-violet light. Acetylation with acetic anhydride-pyridine gave a dehydration product, 3:5:6-triacetoxy-N-methyl indole (VII), m.p. 111° . It was found by GADDUM and SCHILD⁴ that dilute alkaline solutions of adrenalin absorb oxygen from the air with the development of a green fluorescence and it is suggested that this phenomenon is due to the formation of (VI) by a similar series of reactions. In any case the contention of UTEVSKY⁵ that the fluorescence

¹ D. E. GREEN and D. RICHTER, Biochem. J. 31, 596 (1937).

² Cf. G. B. WEST, Brit. J. Pharm. Chemotherapy 2, 121 (1947).

³ F. BERGEL and A. L. MORRISON, J. Chem. Soc. London, 48 (1943).

⁴ J. H. GADDUM and H. SCHILD, J. Physiol. 89, 9 P (1934).

⁵ UTEVSKY, Advances Med. Biol. 18, 45 (1944).