

5. Carotinoide in frischen Spinatblättern.

Schon vor zwei Jahren¹⁾ haben wir festgestellt, dass Xanthophyllepoxyd in käuflichem Brennesselmehl, also in den grünen Brennesselblättern vorkommt. Damit war zum erstenmal seine Anwesenheit in grünen Blättern nachgewiesen worden.

Die Untersuchung der frischen Blätter von Spinat hat nunmehr ergeben, dass sich Xanthophyllepoxyd neben Carotin und Xanthophyll auch in diesen findet. Nach der Trennung der epi- und hypophasischen Pigmente wurden letztere chromatographiert und in der obersten Zone des Chromatogramms Xanthophyllepoxyd durch seine bekannten Eigenschaften nachgewiesen. (Absorptionsmaxima in CS_2 : 501, 471 $m\mu$, Umwandlung durch HCl-haltiges Chloroform in Flavoxanthin mit Absorptionsmaxima 478 und 449 $m\mu$ in CS_2 , Blaufärbung konz. wässriger Salzsäure beim Schütteln mit der ätherischen Lösung des Farbstoffs.)

Das Gewichtsverhältnis von Xanthophyllepoxyd zu Xanthophyll betrug nach den Ergebnissen der kolorimetrischen Bestimmung etwa 1:1.

Es wird eine nächste Aufgabe sein, das Mengenverhältnis dieser beiden hypophasischen Pigmente in anderen grünen Blättern zu bestimmen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

26. Hans v. Halban †

1877—1947

(16. XII. 47.)

Am 7. Oktober, wenige Tage vor Erreichung seines 70. Geburtstages, starb *Hans von Halban*, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich.

Hans von Halban wurde am 21. Oktober 1877 in Wien geboren. Seine Lehrjahre begann er mit Maschinenbau an der Wiener Technischen Hochschule, doch nach zwei Semestern entschied er sich für Chemie. Nach einem vierjährigen Studium bei *Alfred Werner* promovierte er in der Stadt seines späteren Wirkens. 1901 kehrte er nach Wien zurück, um seiner Militärflicht zu genügen. Es folgten fünf Jahre Assistentenzeit in Leipzig unter *Wilhelm Ostwald* und *Max Le Blanc*. Dann habilitiert sich Hans von Halban an der Universität Würzburg als Privatdozent für physikalische Chemie. Im ersten Weltkrieg dient er als Artillerieoffizier der österreichischen Armee an der

¹⁾ P. Karrer, E. Jucker, J. Rutschmann und K. Steinlin, Helv. **28**, 1146 (1945).

Front. Zwei Jahre später wird er, schwer erkrankt, beurlaubt und ist bis Kriegsende im Wissenschaftlichen Komitee für Kriegswirtschaft in Wien tätig. Nach Kriegsende kehrt er nach Würzburg zurück, wo ihm schon 1915 Titel und Rang eines Extraordinarius zuerkannt worden waren. 1923 übernimmt er die Leitung des Physikalisch-chemischen Forschungslaboratoriums, später auch diejenige des Metallkundlichen Laboratoriums der Metallgesellschaft in Frankfurt a. M. Schon ein Jahr nach Aufnahme der Tätigkeit in der Industrie erhält von Halban einen Ruf an die Universität Bonn, den er ablehnt. 1930 erfolgt seine Berufung an die Universität Zürich als Nachfolger von *Victor Henri*. Hier endlich findet er die Möglichkeit, frei von äusserem Zwang, den Problemen nachzugehen, deren Lösung ihm verlockend erschien. Dem Freund der Berge ist unser Land, dessen Bürgerrecht er später erhielt, eine zweite Heimat geworden. Seinen Schülern gegenüber war von Halban eher zurückhaltend, doch von grosser Güte; er war stolz auf ihre Erfolge. Ein Herzleiden, von dem er sich in der letzten Zeit scheinbar erholt hatte, sollte seinem Leben unerwartet ein Ende bereiten.

Von Halban's Doktorarbeit über Chromammoniakverbindungen zeigt keinen sichtbaren Zusammenhang mit den späteren Arbeiten des Forschers. Richtunggebend war der Aufenthalt in Leipzig. Die *Ostwald'sche* Schule hat unverkennbare Spuren hinterlassen. Von Halban befasst sich zunächst mit den Gleichgewichten quartärer Ammonium-Salze sowie anderer „Onium“-Verbindungen und deren Spaltprodukten. Diese Untersuchungen erlaubten ihm, irrtümliche Ansichten über die Autoracemisierung dieser Verbindungen richtigzustellen und führten ihn dazu, die Kinetik von Bildung und Zerfall in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu untersuchen, ein Thema, das er in erweiterter Form zu seiner Habilitationsschrift wählte. Das damals vorliegende experimentelle Material war äusserst dürftig und die Aussicht auf eine Klärung musste gering sein, ist doch auf diesem Gebiet bis heute, wo sehr viel mehr experimentelle Daten vorliegen, insbesondere auch hinsichtlich der physikalischen Charakterisierung des Lösungsmittels kein grundsätzlicher Fortschritt erzielt worden.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der Reaktionskinetik und der chemischen Gleichgewichte führten von Halban dazu, eine optische Präzisionsmethode zur Bestimmung der Konzentration zu schaffen. Durch zwei grundlegende Arbeiten hat er die Verwendung von edelgasgefüllten Alkaliphotozellen in die Spektralphotometrie des Chemikers eingeführt. In einer ersten Anordnung wird der Photostrom in geeigneter Weise kompensiert, und die dazu nötige Spannung dient als Mass der Lichtintensität. In den Strahlengang wird einmal das Lösungsmittel, das andere Mal die Lösung gebracht und aus den zur

Kompensation benötigten Spannungen die Extinktion berechnet. Die Methode setzt eine konstante Lichtquelle voraus, ferner Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom. Letztere Frage bot Anlass zu einer eingehenden Untersuchung. In der verbesserten Zweizellenanordnung fallen diese Voraussetzungen dahin. Die beiden Zellen dienen als Nullinstrument; die Extinktion wird durch Vergleich mit einer bekannten Extinktion, etwa derjenigen eines rotierenden Sektors bestimmt. An der apparativen Verbesserung der Zweizellen-Anordnung hat von Halban über einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren gearbeitet, wobei er die Fortschritte der Technik auf optischem und elektrischem Gebiet seiner Apparatur nutzbar machte.



H. v. HALBAN

Von Halban hat die lichtelektrische Methode einer strengen Kritik unterzogen. Während sie zur Aufnahme ganzer Absorptionskurven zu zeitraubend ist und die dabei ermittelten Extinktionen mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet sind, erweist sich die Methode als unübertroffen bei der Bestimmung sehr kleiner Extinktionen und vor allem bei der Bestimmung kleiner Extinktionsdifferenzen. Die Methode hat daher bei der Bestimmung der Beeinflussung der Lichtabsorption gelöster Stoffe durch Zusätze und bei vielen Problemen, wo kleine Extinktionsdifferenzen zu bestimmen waren, im Lebenswerk von Halban's einen zentralen Platz eingenommen.

Auch die spektrographische Methode der Extinktionsmessung hat durch die Arbeiten von Halban's eine wesentliche Verbesserung erfahren. Statt eine Lichtteilung vorzunehmen, die an die Homogenität des Lichtbündels grosse Anforderungen stellt, wird das Spektrum des Lösungsmittels und der Lösung zeitlich nacheinander aufgenommen, wobei die Lichtschwächung durch einen zum Strahlenbündel kon-

zentrischen *Pool'schen* Sektor vorgenommen wird. *Schwarzschild-* und *Intermittenz-Effekt*, mit denen bei Verwendung exzentrischer Sektoren zu rechnen war, werden so eliminiert.

Die von Halban'sche Methode der lichtelektrischen Extinktionsmessung erwies sich als ein ideales Hilfsmittel zur Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Elektrolyten. *Noyes* und *Bjerrum* hatten schon frühzeitig auf die „optische Konstanz“ starker Elektrolyte hingewiesen, eine Beobachtung, die wohl die stärkste Stütze der Theorie der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte darstellt. Nun stellt aber die Bestimmung eines von 1 nur wenig verschiedenen Dissoziationsgrades sehr hohe Anforderungen an die Messtechnik. Die optische Methode, die Bestimmung der Extinktion, war prinzipiell am besten geeignet, weil sie im Gegensatz zu der elektrometrischen und der konduktometrischen Methode an ein Minimum von Zusatzhypothesen gebunden ist.

Auch zur Bestimmung der thermodynamischen Dissoziationskonstante K_a und der klassischen Dissoziations„konstante“ K_c schwacher und mittelstarker Elektrolyte, insbesondere von Säuren, wurde die von Halban'sche Methode mit Erfolg herangezogen. Die beiden Größen sind im Gebiet kleiner Konzentrationen nach *Debye-Hückel* verbunden durch die Gleichung

$$\log K_a = \log K_c + \text{const} \cdot \sqrt{\mu}$$

(μ = Ionenstärke). Da optisch direkt die Konzentration und damit K_c bestimmt wird, lässt sich durch Extrapolation auch K_a errechnen, und man erhält gleichzeitig Auskunft über die Gültigkeit des *Debye-Hückel'schen Grenzgesetzes*. Voraussetzung ist allerdings, dass ein Spektralbereich existiert, wo das Anion und das undissozierte Säuremoleköl einen stark verschiedenen Extinktionskoeffizienten besitzen. Besonders eingehend hat von Halban die Verhältnisse bei der Pikrinsäure und beim 2,4-Dinitrophenol untersucht.

Leidenschaftlich hat sich von Halban bemüht, die Ionenassoziation mit Hilfe von optischen Methoden nachzuweisen. Salze zeigen in Lösungsmitteln kleiner D. K. unvollständige bis verschwindend kleine Dissoziation, wie aus Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht. Da die Bildung covalenter Bindungen bei Verbindungen, die im festen Zustand Ionen-Gitter besitzen, als unwahrscheinlich anzusehen ist, wurde in der Bildung assoziierter Ionenpaare (*Bjerrum*) eine befriedigende Erklärung gesucht. Von Halban hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass die Lichtabsorption der Lösungen von Salzen in Lösungsmitteln kleiner D. K. zugunsten dieser Auffassung spricht. Für das assozierte und das nicht assozierte Anion ist im Falle von Ionenassoziation ein ähnliches Absorptionspektrum zu erwarten, was beim Eingehen covalenter Bindungen bestimmt nicht der Fall wäre: In letzterem Falle würde man ein Spektrum erwarten, das dem-

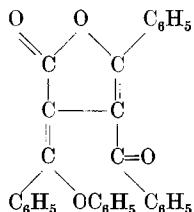
jenigen der undissozierten Säure aus dem betrachteten Anion entspräche. Sehr eingehend konnte von Halban die Verhältnisse bei den Pikraten klären. Es erhob sich dann die Frage, ob mit Ionenassoziation auch in konz. wässriger Lösung zu rechnen ist. Von Halban neigte dazu, diese Frage auf Grund seiner Untersuchungen bejahen zu dürfen. Durch Vergleich der Lichtabsorption verschiedener Pikrate in Lösungsmitteln kleiner D. K., wo sicher Ionenassoziation vorliegt, mit der Lichtabsorption der gleichen Pikrate in konz. wässriger Salzlösung beobachtete er einen parallelen individuellen Einfluss des Kations. Von Halban war sich indessen bewusst, dass die Ionenassoziation starker Elektrolyte in wässriger Lösung, die von anderer Seite in Abrede gestellt wurde, keineswegs durch seine Versuche als bewiesen gelten konnte, und dass sie zur Erklärung der optischen Befunde auch nicht ausreicht.

Von Halban hat auch versucht, die Frage zu entscheiden, ob bei Säuren mit Ionenassoziation zu rechnen ist. Bei hoch konz. wässrigen Lösungen der Salpetersäure konnte er die Abnormitäten des Absorptionsspektrums auf Grund der Annahme assoziierter Ionenpaare plausibel machen. Für eindeutig erbracht, hielt er aber den Beweis der Existenz assoziierter Ionenpaare nur durch seine Untersuchungen über die Lösung von Pikrinsäure in wässrigem Dioxan.

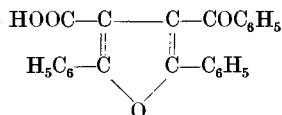
Die Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse in Elektrolytlösungen stellt ohne Zweifel das Lieblingsgebiet von Halban's dar. Gleichzeitig hat er aber auch andere Zweige der physikalischen Chemie durchforscht. Die Kinetik rasch verlaufender Reaktionen in flüssiger Phase bot ein weiteres Anwendungsgebiet der lichtelektrischen Extinktionsmessung. Die Untersuchungen wurden nach der Strömungsmethode vorgenommen, wo das Reaktionsgemisch mit bekannter Geschwindigkeit durch ein Rohr fortgeführt wird, das an verschiedenen Querschnitten eine Beobachtung der Zusammensetzung der Mischung erlaubt. Die erste Messung erfolgt schon nach einer Zeit der Größenordnung von 10^{-3} sec. nach Beginn der Vermischung. Von vielen Reaktionen der anorganischen und der organischen Chemie konnte von Halban zeigen, dass sie zu rasch erfolgen, um mit dieser Methode verfolgt werden zu können. Das gilt z. B. von der Bildung einer Molekülverbindung aus Dinitrobenzol und Dimethylanilin. Dagegen erwies sich die Reaktion zwischen Jodid und Jodat als messbar. Bei der Reduktion der Jodstärke durch Thiosulfat, resp. Bisulfit erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur die Reduktion des abgelösten Jods und nicht der Zerfall der Jodstärke als geschwindigkeitsbestimmend.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung, die sich mit langen Unterbrüchen über einen Zeitraum von beinahe 25 Jahren erstreckte, ergab die Aufklärung der photochemischen Umwandlung des Tetrabenzoyle-

äthylens. Diese Verbindung färbt sich am Tageslicht gelb. Bei längerer Belichtung und auch als Folge einer Dunkelreaktion wird das Bestrahlungsprodukt wieder farblos. Die Vermutung, dass bei der Dunkelreaktion das Ausgangsprodukt zurückgebildet wird, erwies sich als unrichtig. Im Verlaufe der Untersuchung, welche die verschiedensten chemischen und physikalischen Hilfsmittel erforderte, zeigte es sich, dass schon die Ausgangssubstanz, das Tetrabenzoyl-äthylen, in zwei isomeren Formen vorliegt, von denen nur die eine der photochemischen Umwandlung unterliegt. In dem ebenfalls dazu isomeren Bestrahlungsprodukt konnte schliesslich ein Lacton des 1,4-Diphenyl-1-phenoxy-2-carboxy-3-benzoyl-4-oxy-butadiens



erkannt werden. Die weitere Umwandlung dieser Verbindung führt, wie erwähnt, je nach den Bedingungen zu verschiedenen Produkten. Der im Falle der Einwirkung von starken Säuren entstehenden Verbindung kommt nach den Arbeiten von Halban's und seiner Mitarbeiter nachstehende Struktur zu:



In den letzten Jahren seines Wirkens hat sich von Halban auch der Polarographie zugewendet, und zwar hauptsächlich in ihrer Anwendung auf Fragen der chemischen Konstitution. So konnte u. a. bei einer Reihe von Halogenderivaten des Diphenyläthans gezeigt werden, dass nur aliphatisch, nicht aber aromatisch gebundenes Halogen polarographisch wirksam ist. Beim Versuch, verschiedene Verbindungen der untersuchten Klasse zu charakterisieren, erwies sich allerdings die Spektrographie der Polarographie als überlegen.

Von Halban's Vorliebe galt ohne Zweifel optischen Methoden. Als Mitarbeiter des „Landolt-Börnstein's“ hat er den Artikel über „Lichtabsorption im Sichtbaren und im Ultraviolett“ verfasst. In seinen Vorlesungen und Vorträgen bestachen nicht zuletzt die Formvollendung und die Klarheit, die Ausdruck seines Charakters waren.

M. Kofler.

- Verzeichnis der Veröffentlichungen von Hans von Halban †.
- 1906 mit A. Werner: Über Rhodanato-Chromammoniaksalze, B. **39**, 2668.
- 1907 Bemerkung zu der Abhandlung von E. Wedekind: Die Geschwindigkeit der Autoracemisierung von optisch-aktiven Ammoniumsalzen. Z. El. Ch. **13**, 57.
- 1908 Über die scheinbare Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen. B. **41**, 2417.
- 1909 Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik. I. Z. physikal. Ch. **67**, 129.
- 1910 Über die leichte Bildung von Benzyläthern. B. **43**, 2071.
- 1911 Zur Kinetik der Ammoniumsalze. Z. physikal. Chem. **77**, 719.
- 1912 mit A. Kirsch: Vorlesungsversuche über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. B. **45**, 2418.
- 1913 mit A. Kirsch: Über die Xanthogensäure und die Kinetik ihres Zerfalles. Z. physikal. Ch. **82**, 325.
Zur Kinetik der Ammoniumsalze. Z. physikal. Ch. **82**, 510.
Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik. II. Z. physikal. Ch. **84**, 129.
- 1915 Chemisches Gleichgewicht, Artikel im Handwörterbuch der Naturwissenschaften. I (1915) und II (1932). Jena.
- 1916 mit W. Gast: Zur Kinetik der Ätherbildung. Z. physikal. Ch. **91**, 593.
- 1918 mit W. Hecht: Über die Xanthogensäuren und die Kinetik ihres Zerfalles. II. Z. El. Ch. **24**, 65.
- 1920 mit H. Geigel: Über die Verwendung von photoelektrischen Zellen zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen. Z. physikal. Ch. **96**, 214.
mit H. Geigel: Über die Photochemie des Tetrabenzoylähylens. Z. physikal. Ch. **96**, 233.
- 1922 mit K. Siedentopf: Über die Verwendung von photoelektrischen Zellen zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen. II. Z. physikal. Ch. **100**, 208.
mit K. Siedentopf: Über die Lichtabsorption des Chlors. Z. physikal. Ch. **103**, 71.
Die Lichtabsorption des Chlors. Z. El. Ch. **28**, 496.
- 1923 mit L. Ebert: Zur Frage nach der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom bei edelgasgefüllten Alkalimetallzellen. Z. Phys. **14**, 182.
mit A. Mackert und H. Ott: Zur Kenntnis der Trithiokohlensäuren und der Perthio-kohlensäure. Z. El. Ch. **29**, 445.
Über die Natur der nichtdissozierten Säuren. Z. El. Ch. **29**, 434.
- 1924 Über die Natur der nichtdissozierten Säuren. Z. El. Ch. **30**, 601.
mit L. Ebert: Über die optische Absorption gelöster Salze. Z. physikal. Ch. **112**, 321.
mit L. Ebert: Die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure in wässriger Lösung. Z. physikal. Ch. **112**, 359.
- 1925 Über die Natur der nichtdissozierten Säuren. Z. El. Ch. **31**, 454.
mit E. Zimpelmann: Über die Dissoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen. Z. physikal. Ch. **117**, 461.
On the Absorption of light by strong electrolytes. Faraday Soc. **21**, 260.
- 1926 Über die Lichtabsorption der starken Elektrolyte. Z. physikal. Ch. **120**, 268.
mit J. Eisenbrand: Zur Frage der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes in verdünnten Elektrolytlösungen. Z. physikal. Ch. **122**, 337.
- 1927 Photoelektrische Polarimetrie. Nature **119**, 86.
mit K. Siedentopf: Über eine Methode zur Messung kleiner Dampf- und Partialdrucke. Z. angew. Ch. **40**, 661.
mit J. Eisenbrand: On the measurement of light absorption. Proc. Roy. Soc. London A **116**, 153.
- 1928 mit J. Eisenbrand: Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. I. Die Nitrato. Z. physikal. Ch. **132**, 401.

- mit *J. Eisenbrand*: Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. II. Die Salpetersäure. *Z. physikal. Ch.* **132**, 433.
- mit *J. Eisenbrand*: Über die Messung der Lichtabsorption. *Z. wiss. Phot.* **25**, 142. Die Lichtabsorption der starken Elektrolyte. *Z. El. Ch.* **34**, 489 (Vortrag Bunsenversammlung, München).
- Die Lichtabsorption der starken Elektrolyte. *Réunion Int. Chim. Phys.* **64**.
- mit *E. Zimpelmann*: Über die Anwendung der photoelektrischen Spektrophotometrie auf die Mikroanalyse. *Z. El. Ch.* **34**, 387.
- 1930 mit *J. Eisenbrand*: Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. I. Schwach alkalische, wässerige Lösungen. *Z. physikal. Ch. A.* **146**, 30.
- mit *J. Eisenbrand*: Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. II. Die Lichtabsorption der Nitrophenole in sauren Lösungen (und in organischen Lösungsmitteln). *Z. physikal. Ch. A.* **146**, 101.
- mit *J. Eisenbrand*: Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. III. Die Lichtabsorption der Nitrophenole in konzentrierten Salzlösungen und Laugen. *Z. physikal. Ch. A.* **146**, 111.
- mit *J. Eisenbrand*: Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung. III. Tetraalkylammoniumnitrate. *Z. physikal. Ch. A.* **146**, 294.
- Die Forschungslaboratorien der Metallgesellschaft. Heft 4 der Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft Frankfurt a. M.
- 1931 mit *K. Rast*: Über die Photochemie des Tetrabenzoylethylens. II. *Z. physikal. Ch. (Bodenstein Festband)* **107**, 303.
- 1932 Lichtabsorption. VIII. Physikalisch-chemisches Taschenbuch I, 228.
- 1933 mit *G. Kortüm*: Zur Frage des „Wasserstoffeffekts“. *Z. El. Ch.* **39**, 288.
- 1934 mit *G. Kortüm*: Zur Methodik der relativen und absoluten lichtelektrischen Extinktionsmessung. *Z. physikal. Ch. A.* **170**, 212.
- mit *G. Kortüm*: Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Die Dissoziationskonstante des α -Dinitrophenols und der Geltungsbereich der Debye-Hückel'schen Grenzformel. *Z. physikal. Ch. A.* **170**, 351.
- mit *G. Kortüm*: Zum Einfluss von Ionenkräften auf die Dissoziation mittelstarker organischer Säuren. *Z. El. Ch.* **40**, 502.
- 1935 mit *H. Eisner*: Zur Kinetik schnell verlaufender Reaktionen. I. *Helv.* **18**, 724.
- mit *G. Kortüm* und *M. Seiler*: Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. II. Dissoziationskonstante und Löslichkeit des α -Dinitrophenols in Salzlösungen. *Z. physikal. Ch. A.* **173**, 449.
- 1936 mit *G. Kortüm* und *B. Szegedi*: Zur Methodik der photographischen Lösungsspektrophotometrie. *Z. El. Ch.* **42**, 628.
- mit *H. Eisner*: Zur Kinetik schnellverlaufender Reaktionen. II. Jodstärke. *Helv.* **19**, 915.
- 1937 mit *B. Szegedi*: Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum. *Helv.* **20**, 746.
- mit *M. Seiler*: Über die Stärke der starken Mineralsäuren. *Z. physikal. Ch. A.* **181**, 70.
- 1938 mit *M. Seiler*: Über die Stärke der Pikrinsäure. *Helv.* **21**, 385.
- mit *H. Kortschak*: Über die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser und wässerigen Elektrolytlösungen. *Helv.* **21**, 392.
- mit *M. Seiler*: Bemerkung zu der vorstehenden Veröffentlichung von Herrn O. Redlich. *Z. physikal. Ch. A.* **182**, 48.
- 1939 The Use of the Hydrogen Lamp in Absorption Spectrophotometry. *J. Opt. Soc. America* **29**, 305.
- mit *M. Kofler*: Über die Bestimmung kleinster Eisengehalte in Aluminium mittels der photoelektrischen Feinkolorimetrie. *Helv.* **22**, 1395.
- 1940 mit *M. Litmanowitsch*: Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum. II. *Helv.* **24**, 38.

- mit *M. Litmanowitsch*: Bemerkungen zur Methodik der Absorptionsspektrographie. *Helv.* **24**, 44.
- 1942 mit *K. Wieland*: Über eine Standardsubstanz für optische Absorptionsmessungen. *Helv. Phys. Acta* **15**, 525.
- 1943 mit *M. Litmanowitsch*: Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum. III. *Helv.* **26**, 771.
- 1944 mit *H. Keller*: Zur Methodik der lichtelektrischen Extinktionsmessung. II. *Helv.* **27**, 702.
- mit *K. Wieland*: Über eine Eichsubstanz für spektrographische Absorptionsmessungen. *Helv.* **27**, 1032.
- mit *H. Keller*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. III. *Helv.* **27**, 1253.
- mit *H. Keller*: Über eine Modifikation der mikro-kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung nach *Rast*. *Helv.* **27**, 1439.
- mit *J. Brüll*: Über die genaue Ermittlung der Dissoziationskonstanten mittelstarker Säuren mit Hilfe von Indikatoren. *Helv.* **27**, 1721.
- mit *H. Keller*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. IV. *Helv.* **28**, 59.
- 1945 mit *H. Keller*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. V. *Helv.* **28**, 542.
- 1946 mit *R. Pasternak*: Polarographische Untersuchungen an organischen Verbindungen. *Helv.* **29**, 190.
- mit *H. Keller* und *R. Pasternak*: Über die stereoisomeren Dibenzoyläthylene und ihre Dihydroverbindungen. *Helv.* **29**, 512.
- mit *H. Keller* und *M. Hochweber*: Polarographische und spektrographische Untersuchungen an organischen Halogenverbindungen. *Helv.* **29**, 761.
- mit *H. Keller* und *E. Brandenberger*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. VI. *Helv.* **29**, 1466.
- 1947 mit *H. Schmid* und *M. Hochweber*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. VII. *Helv.* **30**, 423.
- mit *H. Schmid* und *M. Hochweber*: Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen. VIII. *Helv.* **30**, 1135.

27. Über das Ringgerüst des Yohimbins

von E. Schlittler und Th. Allemann.

(17. XII. 47.)

Durch zahlreiche Arbeiten von *G. Barger*¹⁾, *C. Scholz*²⁾, *G. Hahn*³⁾, *B. Witkop*⁴⁾ u. a. darf die Strukturformel des Yohimbins heute als sichergestellt gelten. Die Yohimbinstruktur kann vorläufig aber nur mit Hilfe von Abbaureaktionen bewiesen werden, denn in Anbetracht der sterischen Isomeriemöglichkeiten ist die Synthese des Yohimbinskeletts (II) nicht leicht. Noch schwieriger ist die Synthese des

¹⁾ *G. Barger* und *E. Field*, Soc. **107**, 1025 (1915); **123**, 1038 (1923).

²⁾ *C. Scholz*, Helv. **18**, 923' (1935).

³⁾ *G. Hahn*, *E. Kappes* und *H. Ludewig*, B. **67**, 686 (1934).

⁴⁾ *B. Witkop*, A. **554**, 83 (1943).