

Zusammenfassung.

Durch Epoxydierung einiger Addukte der *Diels-Alder*'schen Diensynthese wurden neben 3,4-Epoxy-cyclohexan-nitril-(1), 3,4-Epoxy-1-carbomethoxy-cyclohexan und 3,4-Epoxy-1-phenyl-cyclohexan Dioxyde der drei isomeren Bis-butadien-chinone dargestellt.

Während die Umsetzung von cis,trans-Bis-butadien-chinon mit Peressigsäure nur zu einem Dioxyd führte, wurden durch Epoxydierung von cis,cis-Bis-butadien-chinon sowie trans,trans-Bis-butadien-chinon jeweils zwei isomere Dioxyde erhalten.

Das tiefer schmelzende Isomere der beiden cis,cis-Bis-butadien-chinon-dioxyde und das cis,trans-Bis-butadien-chinon-dioxyd wurden mit Alkali in das tiefer schmelzende der beiden trans,trans-Bis-butadien-chinon-dioxyde umgelagert.

Das höher schmelzende trans,trans-Isomere fiel bei der Umlagerung des höher schmelzenden der beiden cis,cis-Bis-butadien-chinon-dioxyde an.

Die Verseifung der beiden trans,trans-Bis-butadien-chinon-dioxyde führte zu dem gleichen 2,3,6,7-Tetrahydroxy-trans,trans-perhydro-anthrachinon.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

165. Recherches dans la série des cyclitols XXIV.

Sur les règles d'oxydation de cyclitols par *Acetobacter suboxydans*

par Th. Posternak, Annette Rapin et Anne-Lise Haenni.

Dédié à M. le prof. T. Reichstein à l'occasion de son 60ème anniversaire.

(11 VI 57)

Il y a quelques années *Magasanik & Chargaff*^{1) 2)} ont énoncé des règles stéréochimiques concernant l'oxydation de cyclitols par *Acetobacter suboxydans*. Ces auteurs supposent que le noyau cyclohexanique se trouve sous la forme chaise préférentielle contenant le nombre minimum d'hydroxyles axiaux. Pour que le microorganisme oxyde un groupement alcoolique avec formation d'un groupe carbonyle, les conditions suivantes doivent être réalisées:

Règle 1: Nature axiale de l'hydroxyle attaqué.

¹⁾ B. Magasanik & E. Chargaff, J. biol. Chemistry **174**, 173 (1948).

²⁾ B. Magasanik, R. Franzl & E. Chargaff, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2618 (1952).

Règle 2: Présence d'un hydroxyle équatorial en méta dans le sens des aiguilles d'une montre si l'hydroxyle axial considéré est sud-axial³⁾, dans le sens inverse s'il est nord-axial³⁾.

Règle 3: On a aussi envisagé comme condition nécessaire la présence en para d'un hydroxyle équatorial²⁾ 4) 5).

Ces règles présentent un intérêt considérable en raison des relations précises qu'elles postulent entre la conformation moléculaire et une oxydation enzymatique. On sait, d'autre part, l'emploi fréquent qui est fait, dans la chimie des cyclitols, d'oxydations au moyen d'*Acetobacter suboxydans*. La connaissance précise des exigences stéréochimiques minimum de ce microorganisme serait évidemment fort utile puisqu'elle permettrait de prévoir les substrats oxydables ainsi que leurs emplacements d'oxydation. On aurait ainsi dans la série des cyclitols l'équivalent des règles de *Bertrand-Hudson* qui régissent l'oxydation biochimique des polyalcools à chaîne ouverte.

Faisons remarquer que les règles énoncées ont été établies uniquement au moyen de la souche d'*Acetobacter suboxydans ATCC 621*; les mesures s'effectuaient au moyen de l'appareil de *Warburg* à pH 6,0 (tampon phosphate), les substrats employés étaient des cyclitols contenant au moins 5 OH libres.

Les règles mentionnées ont suscité par la suite quelques travaux.

L. Anderson et coll.⁴⁾, opérant avec la même souche et dans les mêmes conditions que *Magasanik & Chargaff*^{1) 2)}, confirmèrent en général les règles de ces auteurs. Ils constatèrent cependant que certains cyclitols, qui satisfont aux conditions stéréochimiques exigées, ne sont pas oxydés.

Opérant au moyen de la souche originale d'*Acetobacter suboxydans Kluyver & de Leeuw*, nous avons examiné^{6a)} une trentaine de cyclitols. Si certaines oxydations étaient admises par les règles, d'autres, par contre, étaient incompatibles avec ces dernières. Par la suite, nous avons pu déterminer l'emplacement d'oxydation de certains substrats et étudier, d'autre part, des cyclitols nouveaux, ce qui nous a permis de préciser le comportement de notre microorganisme. Le tableau I résume des observations antérieures d'oxydations «interdites» par les règles^{6b)}, ainsi que les résultats nouveaux. Dans les formules, les hydroxyles axiaux (•) sont marqués d'un signe × et d'un signe ° lorsqu'ils sont conformes resp. à la règle 2 et à la règle 3.

³⁾ Suivant qu'un hydroxyle axial est dirigé au-dessus ou au-dessous des deux plans parallèles déterminés par les carbones d'une forme «chaise» cyclohexanique, il est désigné comme nord-axial ou sud-axial.

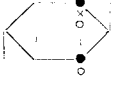
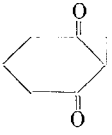
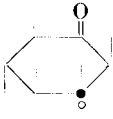
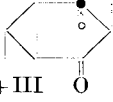

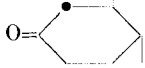
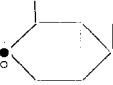
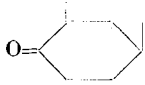
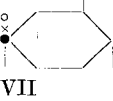
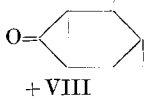
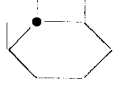
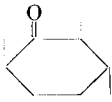
⁴⁾ *L. Anderson, K. Tomita, P. Kussi & S. Kirkwood*, J. biol. Chemistry **204**, 769 (1953).

⁵⁾ *S. J. Angyal & N. K. Matheson*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4344 (1955).

^{6a)} *Th. Posternak & D. Reymond*, Helv. **36**, 260 (1953).

^{6b)} Ne figurent pas dans ce tableau: les triols symétriques et les diols étudiés autrefois^{6a)}.

Oxydation de cyclitols par *Acetobacter suboxydans* Kluyver & de Leeuw.

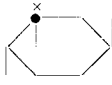
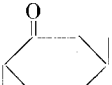
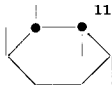

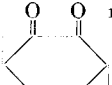

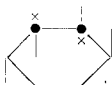
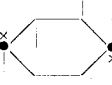
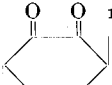
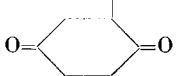
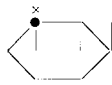
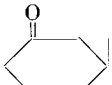
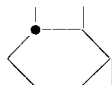
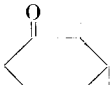
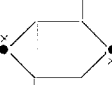

Substrats			Consommations		Formules des produits d'oxydation ⁷⁾
Noms	Formules ⁷⁾	Nombre de micro-moles ⁸⁾	En mol. O ₂ par mol. de substrat ⁸⁾	Durée en min.	
Epi- inositol ^{6a)}	I 	5,0 10,0	0,90 0,91	110 100	II 
(-)-Epi-ms- inosose ^{6a)}	III 	10,0	0,47	195- 250	II
d,l-Epi-ms- inosose ^{6a)}	IV  + III	10,0 10,0	0,25 0,40 0,25 0,46	5-10 195 5-10 240	II
Cyclohexane- tétrol- 1,4/2,3 ^{6a)}	V 	6,0	0,51	5-10	VI  ⁹⁾
(-)-Tétrol- 1,2,4/3 ^{6a)}	VII 	12,0 16,0	0,54 0,49	15-20 20	VIII 
d,l-Tétrol- 1,2,4/3 ^{6a)}	IX  + VII	12,0 16,0	0,25 0,48 0,25 0,49	5-10 15-20 5-10 20	X  ⁹⁾ + VIII
(-)-Tétrol- 1,2,3/4 ^{6a)}	XI 	10,0 12,0	0,49 0,50	110 145	XII  ⁹⁾

⁷⁾ Les atomes de carbone qui, dans les conformations préférentielles, portent des hydroxyles axiaux sont marqués d'un cercle plein; ils sont en outre munis du signe × et du signe o lorsqu'ils sont conformes resp. à la règle 2 et à la règle 3.

⁸⁾ 1,0 mol. de substrat racémique est censé être composée de 0,5 mol. de chacun des antipodes.

⁹⁾ Formule du produit primaire d'oxydation qui est ensuite épimérisé en partie par un ferment présent dans les bactéries¹⁵⁾.

Suite du tableau.

Substrats			Consommations		Formules des produits d'oxydation ⁷⁾
Noms	Formules ⁷⁾	Nombre de micro- moles ⁸⁾	En mol. O ₂ par mol. de substrat ⁸⁾	Durée en min.	
<i>d,l</i> -Tétrol- 1,2,3/4 ^{6a)}	XIII  + XI	12,0	0,25 0,51	10 145	XIV  ⁹⁾ + XII
(-)-Tétrol- 1,2/3,4 ^{6a)}	XV  ¹¹⁾ ou XVI 	8,0	0,90	140	XVII  ¹⁰⁾ ou XVIII 
<i>d,l</i> -Tétrol- 1,2/3,4 ^{6a)}	XIX  ou XX  + XV ou XVI	4,0 12,0	0,50 0,97 0,50 0,97	5-10 35 15 80	XXI  ¹⁰⁾ ou XXII  + XVII ou XVIII
(+)-Triol- 3/1,2 ^{6a)}	XXIII 	5,3	0,45	20	XXIV 
<i>d,l</i> -Triol- 3/1,2 ^{6a)}	XXV  + XXIII	10,1 13,4	0,48 0,47	20-30 20-30	XXVI  + XXIV
Néo-inositol	XXVII 	4,5 5,0	0,50 0,98 0,50 1,08	15-20 120 15 120	XXVIII  ¹¹⁾

¹⁰⁾ Constitution supposée.¹¹⁾ Formule communiquée par S. J. Angyal.

Fin du tableau.

Substrat			Consommations		Formules des produits d'oxydation ⁷⁾
Noms	Formules ⁷⁾	Nombre de micro- moles ⁸⁾	En mol. O ₂ par mol. de substrat ⁸⁾	Durée en min.	
Cis-inositol	XXIX 	4,5	0,50 1,00 1,50 2,00 2,38 ¹²⁾	5-10 40 80-85 150 310	XXX Hexaphénol (XXXI) ↓ Quinones (XXXII)
Allo-inositol	XXXIII ou XXXIV 	4,0	0,50 1,00 1,50 1,61 ¹²⁾	5 50 210 270	XXXV ou XXXVI XXXI → XXXII
Muco- inositol	XXXVII 	4,0	0,50 1,00 1,39 ¹²⁾ (2,07)	5 20 270 920	XXXVIII XXXI → XXXII
Cis-quercitol	XXXIX 	5,0	0,50 1,00 1,45 ¹²⁾	15 135 360	XL ?

Rappelons que parmi les inositols que nous avons examinés autrefois^{6a)}, l'épi-inositol I consomme 2 at. O par mol. de substrat, soit le double de ce qui est prévu par la règle 2. D'autre part, le (+)-épi-

¹²⁾ La consommation d'oxygène n'était pas terminée, les observations n'ont pu être poursuivies plus longtemps.

ms-inosose IV et le (–)-épi-ms-inosose III consomment 1 at. O; dans le cas de la dernière substance, cette oxydation est de nouveau interdite par la règle 2. A en juger par la réaction violette au chlorure ferrique, il s'est formé sous l'action des bactéries, aux dépens des trois substrats, une β -dicétone (énolisable) II, ainsi qu'on doit s'y attendre si l'on admet une attaque sans restriction de tous leurs hydroxyles axiaux.

D'autre part, nous avons examiné divers cyclohexane-tétrols et -triols qui donnaient lieu à des consommations «interdites». Dans un travail avec *P. Barbezat* et *D. Reymond* dont les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement, nous avons pu préciser l'emplacement primaire d'oxydation de certaines de ces substances. On voit (tableau I) que le (–)-tétrol-1,2,4/3 (VII), le (–)-tétrol-1,2,3/4 (XI) et le (–)-triol-3/1,2 (XXV), sont attaqués à l'emplacement de leur hydroxyle axial, tout comme leurs antipodes dextrogyres, bien que ces oxydations soient interdites par les règles resp. 2, 2 et 3, 2 et 3. Dans le cas des deux substances dextrogyres, (+)-tétrol-1,2,3/4 (XIII) et (+)-triol-3/1,2 (XXIII), l'oxydation est contraire à la règle 3. Rappelons, d'autre part, que les deux antipodes du tétrol-1,2/3,4 consomment tous deux 2 at. O^{6a}), ce qui est contraire dans le cas de l'antipode lévogyre XV (ou XVI), aux règles 2 et 3, et dans celui de la forme dextrogyre XIX (ou XX), à la règle 3. Ici encore le nombre d'atomes O consommés correspond à celui des hydroxyles axiaux.

Durant ces dernières années, *S. J. Angyal* a préparé les deux inositols encore inconnus que prévoit la théorie: néo-inositol XXVII⁵⁾ et cis-inositol XXIX¹³⁾, ainsi que le cis-quercitol XLI¹³⁾. M. le prof. *Angyal* (Sidney) a eu la grande obligeance de nous envoyer des échantillons non seulement de ces produits, mais encore de muco-inositol XXXVII¹⁴⁾ et d'allo-inositol XXXIII (ou XXXIV)¹⁴⁾, ce qui nous a permis d'étudier leur oxydation biochimique.

Le néo-inositol, contrairement à la règle 3, consomme 2 at. O; la constitution de la dicétone attendue XXVIII (attaque des deux OH axiaux) a été établie par *S. J. Angyal* (communication personnelle).

Le comportement des trois autres inositols mentionnés est particulièrement caractéristique. Le nombre d'atomes O qu'ils consomment est supérieur à celui des hydroxyles axiaux (trois) de leur molécule. Le cis-inositol XXIX consomme en 4½–5 h presque 5 at. O. L'allo-inositol (XXXIII ou XXXIV) et surtout le muco-inositol (XXXVII) donnent lieu, dans le même temps, à des consommations plus faibles. Les liquides d'oxydation donnent avec le chlorure ferrique une coloration bleu-violet et, en présence d'ions Ba⁺⁺, la coloration rose qui caractérise l'acide rhodizonique et certains composés cetoniques apparentés. Notre interprétation est la suivante. Par attaque de leurs 3 hydroxyles axiaux, les 3 substrats fournissent pour commencer,

¹³⁾ *S. J. Angyal & D. J. McHugh*, Chemistry and Ind. **1955**, 947.

¹⁴⁾ *H. O. L. Fischer & G. Dangschat*, Naturwiss. **27**, 756 (1939).

avec consommation de 3 at. O, les trihydroxy-cyclohexanetriones correspondantes. Ces dernières se convertissent ensuite plus ou moins facilement par énoilisation en hexahydroxybenzène. Celui-ci, comme on sait, est autoxydable. La consommation d'oxygène à laquelle il donne lieu au « Warburg » dans nos conditions d'expériences dépend de l'origine des échantillons; d'après nos observations, elle peut aller de 2 at. O à 3,5 at. O. La consommation inférieure correspondrait à la formation d'acide rhodizonique, la consommation supérieure indiquerait l'obtention de triquinoyl et même une oxydation de ce dernier. La présence d'impuretés catalysantes, en quantités variables, expliquerait peut-être ces divergences. Ajoutons que ces oxydations de l'hexaphénol s'effectuent en l'absence de bactéries et ne sont donc pas enzymatiques. L'absorption totale d'oxygène à prévoir pour les inositols considérés serait donc de 5–6,5 at. O. La consommation observée qui s'en rapproche le plus est celle du *cis*-inositol (4,8 at. O en 310 min), et il faut noter qu'il ne s'agit pas là d'un maximum, l'absorption d'oxygène n'étant pas arrêtée au bout du temps indiqué. Les tricétones formées aux dépens des *cis*-, *allo*- et *muco*-inositols par attaque des hydroxyles axiaux doivent répondre resp. aux formules XXX, XXXV (ou XXXVI) et XXXVIII. Leur facilité d'énoilisation avec formation d'hexaphénol auto-oxydable est fonction sans doute de la présence de groupements α -hydroxy- β -dicétoniques. On constate en effet qu'après la consommation des trois premiers at. O, les vitesses d'absorption d'oxygène décroissent dans l'ordre suivant des tricétones formées intermédiairement: XXX (3 groupements β -dicétoniques énoilisables), XXXV (ou XXXVI) (1 groupement) et XXXVIII (pas de groupement). L'oxydation du *cis*-inositol en tricétone XXX est particulièrement intéressante car, quoique totalement interdite par la règle 2, elle s'effectue néanmoins facilement.

Le *cis*-quercitol XXXIX, enfin, consomme pour commencer 2 at. O, mais l'oxydation se poursuit ensuite lentement, sans arrêt net durant le temps de nos observations (2,90 at. O en 360 min). La β -dicétone XL, formée probablement par attaque (interdite par la règle 2) des deux hydroxyles axiaux, se transforme peut-être par énoilisation et déshydratation en un tétraphénol auto-oxydable.

Nous avons étudié ici au total 15 cyclitols contenant un ou plusieurs hydroxyles axiaux non conformes aux règles 2 et 3. Sur ce nombre, seul le tétrol-1,4/2,3 (V) (dihydro-conduritol) n'a pas subi d'oxydation « interdite ». Il contient en effet deux hydroxyles axiaux dont un seul, qui remplit les conditions des règles 2 et 3, est attaqué avec formation primaire de la monocétone VI¹⁵). Nous ne pouvons expliquer cette exception. Dans le cas de 14 autres substrats, notre souche attaque en effet *sans restriction tous les hydroxyles axiaux*; cette conclusion se

¹⁵) Th. Posternak & D. Reymond, *Helv.* **38**, 195 (1955).

base en résumé sur les raisons suivantes: 1. Le nombre d'at. O consommés est toujours égal au moins au nombre d'hydroxyles axiaux. 2. Dans certains cas, la constitution des cétones formées a été établie directement; dans d'autres cas, cette constitution résulte de propriétés des produits finals d'oxydation.

Faisons remarquer que, dans certains cas (tableau I) les oxydations «interdites» par les règles 2 et 3 sont plus lentes que celles qui sont autorisées, mais on ne saurait généraliser (cf. dans le cas du cis-inositol, la consommation rapide des premiers at. O).

Les considérations précédentes s'appliquent à des dérivés cyclohexaniques substitués par des groupes hydroxyles et cétoniques. La présence de groupes méthoxyles empêche parfois l'attaque d'hydroxyles axiaux: le (+)-pinitol et le (–)-québrachitol ne sont pas attaqués^{2) 6) 16)}. Il en est parfois de même (dans le cas de la souche ATCC 621) de la présence de groupes amino et acétylamino⁴⁾. Il reste à établir l'action de notre souche sur ces derniers substrats ainsi que l'effet d'autres substituants.

La souche ATCC 621 étudiée par les autres auteurs^{1) 2) 4) 5)} possède apparemment des facultés oxydantes restreintes résultant peut-être d'une dégénérescence. Nous avons en effet constaté que notre propre souche, si on ne la cultive pas dans certaines conditions (voir partie expérimentale), peut manifester à la longue un pouvoir oxydant diminué. D'après des communications personnelles du prof. *S. J. Angyal*, la souche ATCC 621 oxyde néanmoins le néo-inositol en la dicétone XXVIII¹⁷⁾, elle convertit le cis-inositol et le cis-quercitol en monocétones, ce qui indique qu'elle aussi, dans certains cas, peut effectuer des oxydations «interdites».

Nous avons suggéré autrefois qu'*Acetobacter suboxydans* dispose de plusieurs systèmes enzymatiques oxydant les cyclitols^{6a)}. Il résulte effectivement d'observations publiées ultérieurement par *Anderson* et coll.⁴⁾ que le cyclohexane-triol γ (cis 1,2,3) est oxydé par un système différent de celui qui s'attaque à d'autres cyclitols. D'après des recherches en cours dans notre laboratoire, qui feront l'objet d'une communication ultérieure, toutes les substances figurant au tableau I (hexols, pentols, tétrols et triols) paraissent être attaquées par un seul système enzymatique ou, tout au moins, par des systèmes de propriétés analogues; certains diols et triols sont oxydés par contre par des ferments d'*Acetobacter suboxydans* de propriétés nettement différentes.

¹⁶⁾ Le (+)-bornésitol, éther monométhylique naturel du ms-inositol, est par contre attaqué avec formation d'une monocétone comme *Th. Posternak* & *D. Reymond* l'ont observé en 1953 (expériences non publiées); *S. J. Angyal* (communication personnelle) a fait la même constatation.

¹⁷⁾ Il avait été d'abord indiqué⁵⁾, d'après des expériences de *B. Magasanik*, que le néo-inositol n'est pas attaqué.

On a supposé que les hydroxyles équatoriaux en méta et para indiqués resp. dans les règles 2 et 3 représentent des points d'attache obligatoires du substrat au ferment oxydant²⁾ 4). Cette représentation devient évidemment inadmissible pour notre microorganisme, tout au moins dans le cas des substrats dont l'oxydation n'obéit pas aux deux règles mentionnées.

Il faut noter que l'attaque préférentielle d'hydroxyles axiaux a été observée également lors de certaines oxydations purement chimiques.

Elle s'effectue ainsi aux dépens de certains cyclitols sous l'action de l'oxygène, en présence d'un catalyseur au platine¹⁸⁾. Mentionnons, d'autre part, la règle expérimentale concernant l'oxydation chromique des alcools secondaires¹⁹⁾ 20) d'après laquelle c'est l'épimère à hydroxyle axial qui est attaqué le plus facilement. On a cherché à expliquer cette règle²⁰⁾ en considérant comme processus déterminant de vitesse l'enlèvement de l'hydrogène équatorial fixé au carbone portant l'hydroxyle axial; cet hydrogène est en effet moins empêché stériquement lorsqu'il est sous forme équatoriale que sous forme axiale. D'autres auteurs²¹⁾ font intervenir la diminution particulièrement forte de tension «non classique» que comporte l'oxydation de l'épimère à hydroxyle axial. Il est possible que des considérations analogues s'appliquent aux deshydrogénations enzymatiques qui nous occupent.

Partie expérimentale.

Souche d'Acetobacter suboxydans. Nous avons employé une souche originale d'*Acetobacter suboxydans* Kluyver & de Leeuw, reçue en 1945 du Prof. Kluyver (Delft). Elle avait été conservée par repiquage répété toutes les 3 semaines sur un milieu contenant un mélange de 3% de ms-inositol et de 0,3% de sorbitol dans de l'eau de levure. Cette dernière est obtenue par un traitement de 15 min, à l'ébullition, d'une suspension de 1 partie de levure fraîche de boulanger dans 10 parties d'eau du robinet, suivi de centrifugation. Les bactéries «au repos» utilisées pour les expériences décrites dans le présent mémoire ont été obtenues par inoculation (au moyen de ces cultures sur ms-inositol) de ballons de Roux contenant un milieu à 5% de sorbitol dans de l'eau de levure. Les bactéries obtenues après un séjour de 72 h. à 32° ont été ensuite centrifugées et lavées dans les conditions indiquées dans notre mémoire précédent^{6a)}.

Nous avons constaté que, si les bactéries ne sont pas repiquées à intervalles réguliers sur le milieu à base de ms-inositol, elles peuvent manifester à la longue une diminution de leur pouvoir oxydant pour les cyclitols étudiés.

Mesures de consommations d'oxygène: Elles ont été effectuées à 38°, au moyen d'un appareil de Warburg cylindrique, modèle Braun V, dans les conditions indiquées dans un mémoire précédent^{6a)} auquel nous renvoyons pour tous les détails expérimentaux.

Les indications de consommation d'oxygène figurant dans le tableau I représentent toujours des moyennes de plusieurs expériences.

¹⁸⁾ K. Heynes & H. Paulsen, Chem. Ber. **86**, 833 (1953); **89**, 1152 (1956).

¹⁹⁾ D. H. R. Barton, Experientia **6**, 316 (1950); J. chem. Soc. **1953**, 1027; W. Klyne, Progress in Stereochemistry, London 1954, p. 63.

²⁰⁾ F. H. Wertheimer, Chem. Reviews **45**, 419 (1949).

²¹⁾ J. Schreiber & A. Eschenmoser, Helv. **38**, 1529 (1955).

RÉSUMÉ.

Complétant leurs recherches antérieures, les auteurs ont étudié les consommations maximum d'oxygène de cyclitols en présence de cellules au repos d'*Acetobacter suboxydans* (souche originale *Kluyver & de Leeuw*). Les emplacements primaires d'oxydation avaient été précisés dans certains cas et de nouvelles substances ont été examinées. On a étudié 15 substrats (hexols, pentols, tétrols et triols) qui contiennent, dans leur conformation préférentielle, des hydroxyles axiaux ne satisfaisant pas aux règles 2 et 3 de *Magasanik & Chargaff*. A une exception près (cyclohexane-tétrol-1,4/2,3), on a constaté une *attaque de tous les hydroxyles axiaux sans restriction stéréochimique*.

Genève, Laboratoires de Chimie biologique
et organique spéciale de l'Université.

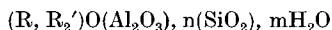
166. Über die Herstellung von künstlichen Zeolithen und ihre Eigenschaften als Molekelsiebe

von A. Guyer, M. Ineichen und P. Guyer.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(13. VI. 57.)

In den letzten Jahren wurden in verschiedenen Arbeiten die Sorption und die Okklusion an Mineralien untersucht, wobei wohl kein Sorbent die Beziehung zwischen Sorptionskraft und Gestalt sowie Grösse der sorbierten Molekeln eindrucksvoller zeigte als die entwässerten Zeolithe¹). Die kristallinen Mineralien sind wasserhaltige Aluminosilikate der allgemeinen Formel



wobei: $3 < n < 10$ und $2 < m < 6$;

$R = Ca, Sr$ oder Ba ;

$R' = Na, K$ usw.

$(R, R_2'): Al_2O_3 = 1:1$;

$(Al + Si): O = 1:2$.

Auch die Zeolithe sind wie viele Silikate aus SiO_4^{4-} -Tetraedern aufgebaut, wobei einige davon durch AlO_4^{5-} -Tetraeder ersetzt sind, was dem Kristallgerüst eine negative Ladung verleiht. Die Kationen sind erforderlich, um die Ladung des Aluminosilikat-Gerüsts zu neutralisieren. Der kristallchemische Charakter wird vom Anionengerüst bestimmt, wobei praktisch 3 Typen unterschieden werden können, die Faser-, Blättchen- und Raumnetzstruktur. Letztere tritt dann auf, wenn keine Richtung des Anionengerüsts kräftemässig ausgezeichnet ist, wie bei Chabasit, Gmelinit, Mordenit und Analcim.

¹) R. M. Barrer, Quart. Revs. **3**, 293 (1949); Ann. Reports chem. Soc. **41**, 31 (1944); J. Chim. phys. **47**, 82 (1950); Disc. Farad. Soc. **7**, 135 (1949).