

Sezione di Chimica

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **120 (1940)**

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

4. Sezione di Chimica

Seduta della Società elvetica chimica

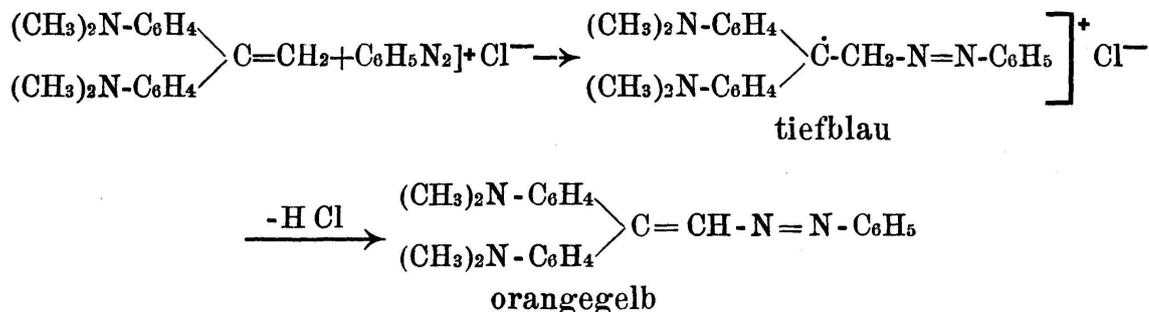
Domenica e lunedì, 29 e 30 settembre 1940

Presidente : Prof. Dr. P. RUGGLI (Basilea)

Segretario : E. GOETZ (Basilea)

1. ROBERT WIZINGER (Zürich). — *Der Mechanismus der Azokuppelung.*

Durch die Feststellung, dass Mesitylen mit diazotiertem Trinitranilin zu kuppeln vermag (K. H. Meyer), ist erwiesen, dass die Einwirkung des Diazoniumsalzes unmittelbar am Benzolkern erfolgen kann. Die Anlagerung des Diazoniumsalzes an das Auxochrom, welche zu Diazoamido- bzw. Diazooxykörpern oder aber zu Entalkylierungen (v. Auwers, P. Karrer) führen kann, ist also nicht unerlässliche Vorstufe. Einseitig schwach positivierete Äthylene, zum Beispiel das Dianisyläthylen, zeigen an der Äthylengruppe Substitutionsreaktionen wie das Benzol und seine Derivate. Durch stärkere Positivierung ist es möglich, die Zwischenstufen bei den Substitutionsvorgängen so beständig zu machen, dass ihre Isolierung gelingt. Es hat sich nun ergeben, dass die Azokuppelung in genau der gleichen Weise verläuft wie die Bromierung, Nitrinierung u. a. m. Zunächst bilden sich salzartige Additionsprodukte, aus denen durch Säureabspaltung die Substitutionsprodukte hervorgehen, zum Beispiel :



Diese Reaktionsfolge wurde an mehreren Beispielen durchgeführt. Zahlreiche neuartige Äthylenazofarbstoffe wurden dargestellt (gemeinsam mit Fräulein A. Grüne, B. Cyriax, K. Riemer).

2. EMILE BRINER et HANS HÆFER (Genève). — *Sur les conditions d'obtention d'un rendement élevé dans la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc.*

Il a été reconnu qu'une des causes principales des rendements défavorables, obtenus dans les synthèses chimiques effectuées au moyen de l'arc, réside dans l'excédent d'énergie dégagée. Il importe donc de diminuer autant que possible cet excédent. Mais, lorsqu'on veut abaisser la puissance de l'arc, on rencontre, dans les conditions ordinaires, une difficulté, qui est la diminution de stabilité. Le problème revient donc à trouver le moyen de diminuer la puissance de l'arc sans nuire à sa stabilité. Deux moyens ont été mis en œuvre, qui se sont montrés particulièrement efficaces dans la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc. C'est d'une part l'accroissement de la fréquence du courant alimentant l'arc, d'autre part la circulation en dépression du mélange gazeux sur l'arc. L'association de ces deux moyens a permis d'accroître considérablement les rendements énergétiques dans la synthèse de l'acide cyanhydrique. De plus, dans ces conditions expérimentales, le charbonnement, qui est un inconvénient du procédé, est complètement supprimé. En opérant à la fréquence 10^7 cycles/seconde et dans des mélanges d'hydrocarbures et d'azote, ce dernier en très grand excès, on a obtenu les rendements énergétiques suivants (en grammes d'acide cyanhydrique au kwh) : dans le mélange méthane-azote 65 g; butane-azote 79 g; hexane-azote 100 g; octane-azote 120 g. Ces rendements sont de beaucoup plus élevés que ceux qui ont été réalisés jusqu'à présent au laboratoire et dans l'industrie. Au rendement de 120 g d'acide cyanhydrique au kwh correspond une transformation, en énergie chimique, de 18 % de l'énergie électrique appliquée à l'arc.

Des indications plus détaillées concernant ces recherches sont publiées dans les « Helvetica Chimica Acta », numéro d'octobre 1940.

3. EMILE BRINER et BRUNO SGUAIATAMATTI (Genève). — *Les isothermes d'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice.*

La peroxydation de l'oxyde d'azote, qui est à la base de la récupération des gaz nitreux, est particulièrement lente si l'oxyde d'azote est très dilué, comme c'est le cas dans le procédé de fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc électrique. Il a été reconnu récemment que, dans le gel de silice, la vitesse de la peroxydation était considérablement accélérée. Pour étudier d'un peu plus près le mécanisme du phénomène, les auteurs ont procédé à une série de mesures sur l'adsorption de l'oxyde d'azote dans le gel de silice. Cette adsorption s'est montrée pour l'oxyde d'azote plus élevée que la normale. En outre, le gel de silice saturé d'oxyde d'azote prend des colorations qui dénotent bien l'existence d'une forte adsorption. Lorsqu'on abaisse la température à 0° et au-dessous, la coloration passe du vert au rouge de plus en plus foncé.

Des comparaisons ont été faites, dans les mêmes conditions expérimentales, pour l'adsorption de l'oxyde d'azote, de l'acide carbonique et de l'oxygène. A des températures correspondantes l'adsorption de l'oxyde d'azote s'est montrée beaucoup plus élevée que celle de l'acide carbonique, mais un peu plus faible que celle de l'oxygène. Ainsi c'est à l'adsorption qu'il faut attribuer l'accélération très marquée de la peroxydation de l'oxyde d'azote en présence du gel de silice.

Des indications plus détaillées sur ce travail se trouvent dans un mémoire publié dans les « Helvetica Chimica Acta », numéro d'octobre 1940.

4. J. ZIMMERMANN (Zürich). — *Zur Konstitution des Onocerins.*

Das von Hlasiwets im Jahre 1855 zum erstenmal aus den Wurzeln von *Ononis spinosa* isolierte Onocerin wurde früher von verschiedenen Autoren als zweiwertiges Phytosterin angesehen, dem eine Bruttoformel mit 26 C-Atomen zukommt. Schulze hat im Jahre 1936 auf Grund der Analysen einiger Ester des Onocerins festgestellt, dass diesem eine Bruttoformel $C_{30}H_{48}O_2$ zukommt und dass es zu den Triterpenen zu zählen ist.

Das Interesse des Vortragenden am Onocerin hängt zusammen mit einer zufälligen Auffindung eines Triterpen-diols, des Erythrodials in den Coca-Früchten. Bei der, bei solcher Gelegenheit üblichen Literaturdurchsicht fanden sich unter „zweiwertige Phytosterine“ eine Anzahl von Verbindungen verschiedener Bruttoformeln, deren nähere Untersuchung von Interesse war.

Zu Beginn der Untersuchung des Onocerins wurden die bereits in der Literatur beschriebenen Derivate hergestellt und analysiert. Dabei konnte die von Schulze aufgestellte Bruttoformel für das Onocerin bestätigt werden. Ferner zeigte sich, dass beim Versetern mit neunzigprozentiger Ameisensäure das Onocerin in ein Produkt umgewandelt wird, das einen anderen Schmp. und eine höhere spezifische Drehung aufweist als das ursprüngliche. Die früher geäußerte Vermutung, wonach das ursprünglich tetrazyklische Onocerin beim Kochen mit Ameisensäure in ein pentazyklisches Produkt umgewandelt wird, konnte bei näherer Untersuchung nicht bestätigt werden. Aus den Ergebnissen der Ozonisierung muss geschlossen werden, dass bei der Einwirkung von Säuren auf das Onocerin eine Retropinakolinumlagerung bewirkt wird, und gestützt auf Untersuchungsergebnisse anderer Autoren kann diese Umlagerung nur im offenen *E*-Ring des Onocerins stattfinden.¹

5. HANS EDUARD FIERZ-DAVID (Zürich). — *Zusammensetzung und Konstitution des Türkischrotes.*

Der unter dem Namen Türkischrot altbekannte Farbstoff, resp. die so genannte Färbung, wurde in ihrem quantitativen Aspekte unter-

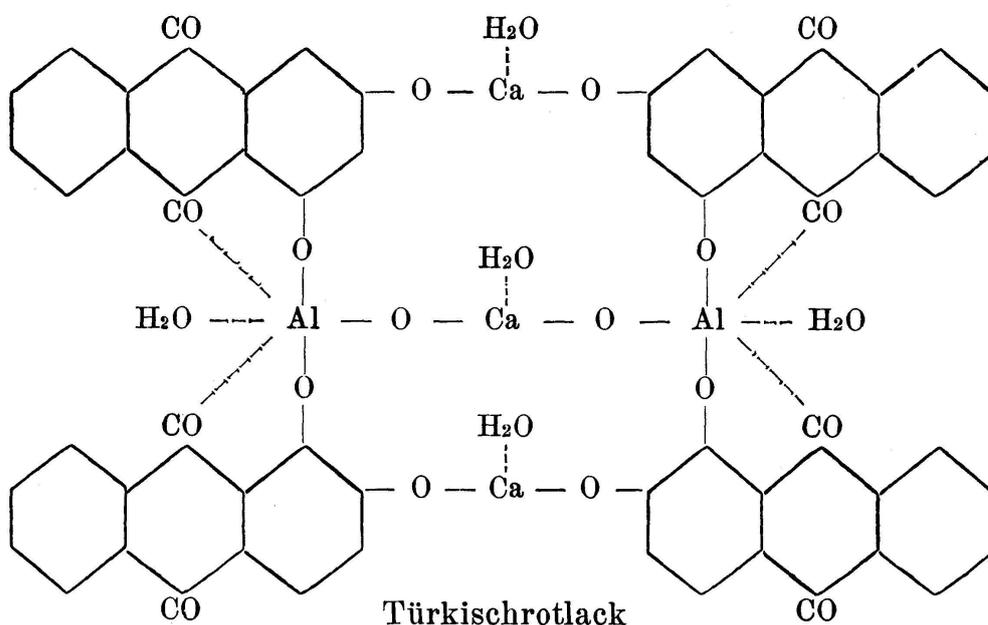
¹ Vgl. Helvetica Chimica Acta 23, 1110 (1940).

sucht. Durch einfache Reinigung des Farbstofflackes konnte gezeigt werden, dass sich immer die gleiche Verbindung bildet, welche in Alkohol, Äther, verdünnter Essigsäure, Ammoniak, verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure ganz unlöslich ist. Die von früheren Forschern erhaltenen Resultate waren immer verschieden, weil man sich offenbar scheute, den sehr beständigen Lack gründlich zu reinigen. Die quantitative Zusammensetzung des Türkischrotes ist die folgende:



Auf Grund dieses Befundes ist es möglich, sich eine klare Vorstellung von der Konstitution des Lackes zu machen.

Da das Aluminium stark zur Komplexbildung neigt, viel mehr als das Kalzium, kann man folgende Konstitutionsformel aufstellen:



Diese komplexe Verbindung erhält man, wenn man das Pyridin-doppelsalz des eigentlichen Türkischrotes im Hochvacuum auf 130° erhitzt, wobei man einen Komplex erhält, welcher schwarz ist und nur zwei Wasser enthält. An der Luft nimmt dieser Komplex genau drei weitere Molekel Wasser auf und geht in das eigentliche feurige Türkischrot über.

Der schwarze Komplex kann im Vacuum ohne Zersetzung bis auf zirka 600° erhitzt werden. Die von S. Hoffman (Diss. Dresden) beschriebenen Kristallisate, erhalten aus Pyridin, stellen nicht das Türkischrot dar. Sie konnten leicht reproduziert werden.

Der wahre Türkischrotlack ist amorph und gibt demzufolge auch kein Debye-Scherrerdiagramm.

Über die Arbeit wurde im Oktoberheft der „Helvetica Chimica Acta“ ausführlich referiert. „Hel. Ch. Acta“ 1298 (1940), Fierz und Rutishauser.

6. PLAZIDUS A. PLATTNER (Zürich). — *Synthesen einfacher Azulene.*
Kein Referat eingegangen.

7. M. W. GOLDBERG (Zürich). — *Isolierung des Testosterons unter schonenden Bedingungen.*

Aus einem Acetonextrakt aus 1150 kg Stierhoden wurde ein Konzentrat hergestellt (4,4 g), dessen Gesamtaktivität 9600 internationale Kapaunenkamm-Einheiten betrug. Aus den daraus nach Girard abgetrennten Ketonanteilen liessen sich durch fraktionierte Destillation und Kristallisation 55 mg reines Testosteron isolieren, die 38 % der im Konzentrat nachgewiesenen Aktivität repräsentieren. Zumindest ein grosser Teil des im Stierhodenextrakt enthaltenen Testosterons muss daher in freier, nicht veresterter Form vorliegen.

Schafhodenextrakte sind biologisch sehr wenig aktiv. Es war nicht möglich, daraus Testosteron zu isolieren.

Schweinehodenextrakte weisen ebenfalls nur eine sehr geringe androgene Wirkung auf. Ihr Gehalt an Oestrogenen ist jedoch bemerkenswert hoch; er beträgt rund 1700 Ratteneinheiten pro Kilogramm Frischhoden.

8. LEOPOLD RUZICKA (Zürich). — *Zur Kenntnis des Irons.*

Kein Referat eingegangen.

9. PAUL KARRER (Zürich). — *Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete des Vitamins E.*

Kein Referat eingegangen.