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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 115 (1934)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Sektion für Chemie

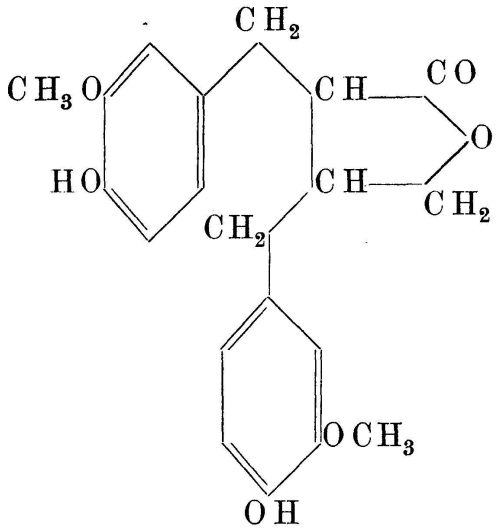
Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Freitag und Samstag, 7. und 8. September 1934

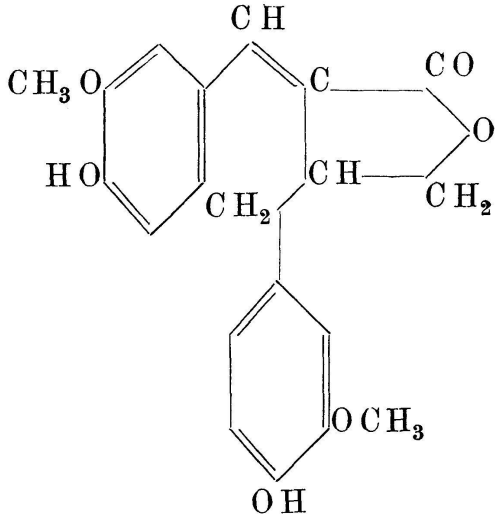
Präsident: Prof. M. DUBOUX (Lausanne)
Aktuar: Dr F. CHASTELLAIN (Lausanne)

1. H. EMDE (Königsberg). — *Sulfitlaugen-Lacton und Tsuga-Resinol.*

Sulfitlaugen-Lacton ($C_{20}H_{20}O_6$ nach *Holmberg),* bisher nur aus Ablaugen der Sulfitzellstoffabriken bekannt, wurde gemeinsam mit *Schartner* als regelmässiger Bestandteil (etwa 0,5 %) des Harzes der Fichte (Rottanne, Picea excelsa) festgestellt. *Tsuga-Resinol (Kawamura),* bisher nur als Bestandteil des Harzes der japanischen Schierlingstanne (Tsuga Sieboldii) bekannt, hat die Bruttoformel $C_{20}H_{22}O_6$ und nicht $C_{19}H_{20}O_6$. Es ist identisch mit Sulfitlaugen-Lacton. Als Name wird *Tsuga-Lacton* vorgeschlagen, also für die zugehörige Oxysäure *Tsuga-Säure* usw. Tsuga-Lacton hat weder die von *Holmberg* für Sulfitlaugen-Lacton vorgeschlagene Konstitutionsformel, noch die von *Kawamura* für Tsuga-Resinol vorgeschlagene, sondern wahrscheinlich folgende mit $C_{20}H_{22}O_6$ (I):



I Tsuga-Lacton



II Dehydro-Tsuga-Lacton

Die Einzelheiten der Isolierung, Reindarstellung und des noch unvollständigen Konstitutionsbeweises wurden mitgeteilt.

Vom biochemischen Standpunkte aus ist bemerkenswert, dass es sich bei dem Tsuga-Lacton um eine Harzsäure mit C_{20} handelt, die nicht nach dem Isoprenprinzip aufgebaut ist. Ferner ist bemerkenswert die Ähnlichkeit im chemischen Aufbau des Tsuga-Lactons mit anderen

Bestandteilen des Fichtenholzes, nämlich Vanillin, Coniferaldehyd und Lignin. Der Weg vom Coniferaldehyd zum Tsuga-Lacton könnte über das Vorprodukt II gehen, entstanden durch Dimerisierung und Cannizzaro-Reaktion des Coniferylaldehyds. Von diesem Dehydroprodukt scheint Tsuga-Lacton in der Pflanze begleitet zu sein, doch gelang die Reindarstellung noch nicht.

2. P. Ruggli (Basel). — *Synthesen in der Gruppe des Benzodipyrrols und Indols.*

Kein Manuskript eingegangen.

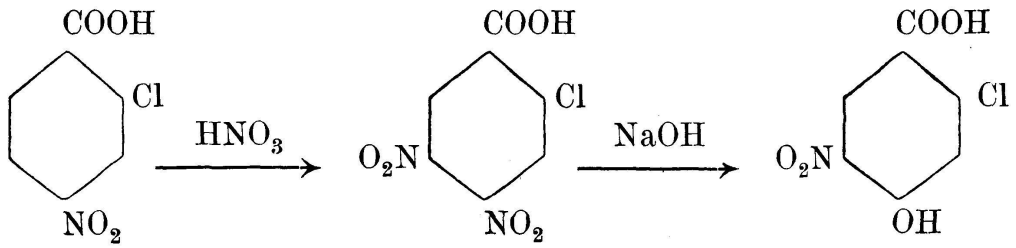
3. R. Signer (Freiburg i. Br.). — *Röntgenographische Untersuchungen an Heteropolysäuren.* (Mitteilung aus dem physikalischen Laboratorium der Universität Manchester.)

Es werden Pulver-Diagramme verschiedener Hydrate der Metawolframsäure, der Borwolframsäure und der Silicowolframsäure aufgenommen. Die Diagramme der Pentahydrate sind vollkommen identisch mit dem Diagramm der Phosphorwolframsäure, deren Struktur von J. F. Keggin röntgenographisch in allen Einzelheiten aufgeklärt wurde.[1] Die Identität der Röntgendiagramme beweist, dass alle diese Verbindungen gleich gebaute Anionen besitzen. Bei allen ist eine zentrale RO_4-Gruppe tetraedischer Konfiguration von 12 WO_6 Oktaedern umgeben.[2] Die formelmässige Darstellung der Säuren erfolgt am zweckmässigsten in folgender Weise:

Metawolframsäure:	$H_6\ [H_2\ (W_3O_{10})_4]$
Borwolframsäure:	$H_5\ [B\ (W_3O_{10})_4]$
Silicowolframsäure:	$H_4\ [Si\ (W_3O_{10})_4]$
Phosphorwolframsäure:	$H_3\ [P\ (W_3O_{10})_4]$

4. H. Goldstein (Lausanne). — *Nitration de l'acide 4-nitro-2-chloro-benzoïque.* En collaboration avec André Studer.

La nitration de l'acide 4-nitro-2-chloro-benzoïque conduit à l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque; sous l'action des alcalis, ce dernier se transforme en acide 5-nitro-4-oxy-2-chloro-benzoïque, identique au composé obtenu par *Villiger*[3] par une voie différente.



Traité par l'aniline, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-anilino-2-chloro-benzoïque.

---

[1] Vgl. Proceedings Royal Soc. A. Vol. *144*, 75 (1934).

[2] Eine genaue Beschreibung des Baues befindet sich in der Arbeit von Keggin, sowie in einer Publikation von R. Signer und H. Gross in den Helvetica Chim. Acta *17*, 1076 (1934).

[3] B. *61*, 2596 (1928).

5. R. Flatt (Mulhouse-Basel). — *Über die potentiometrische Bestimmung kleinster Jodmengen.*

Jodid kann durch potentiometrische Titration mit einem starken Oxydationsmittel in stark salzsaurer Lösung sehr genau bestimmt werden, selbst bei Gegenwart grosser Mengen Bromid (Flatt und Boname, Bull. Soc. Chim. de France, *51,* 761, 1932). Dieses Verfahren, das auf der Oxydation des Jodids zu JCl beruht und noch auf $^1/_{1,000,000}$-normale Jodidlösungen anwendbar ist, eignet sich zur mikroanalytischen Bestimmung kleinster Jodmengen.

Die Mikroapparatur besteht aus einem 1 cm^3 fassenden Titrierbecher, einem Glasrührer, einer Mikrobürette, die $^1/_{2500}$-normale $KBrO_3$-Lösung enthält und eine Ablesegenauigkeit von 0,25 mm^3, entsprechend 0,0063 γ Jod aufweist, einer Indikatorelektrode aus Platin und einer Silber-Silberchlorid-Vergleichselektrode. Die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden wird mit einem Röhrenpotentiometer gemessen.

Die Versuche ergaben, dass Mengen von ca. 1 γ Jod noch mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 γ Jod bestimmt werden können. Es besteht die Möglichkeit, die austitrierte Lösung einer oder mehreren Kontrolltitrationen zu unterwerfen. Hierzu versetzt man die titrierte Lösung mit einem Tröpfchen salzsaurer Chromochloridlösung, wodurch das JCl zu Jodid reduziert wird. Die nachfolgende potentiometrische Titration ergibt zwei Potentialsprünge; der erste erfolgt nach Beendigung der $CrCl_2$-Oxydation, der zweite nach der Oxydation des Jodids zu JCl. Der Jodgehalt wird aus dem Abstand der beiden Potentialsprünge ermittelt.

Gegenüber der gegenwärtig für die Mikrojodbestimmung üblichen v. Fellenberg'schen Methode weist die potentiometrische Titration folgende Vorteile auf:

1. Erhöhte Empfindlichkeit ($\pm$ 0,05 γ Jod).
2. Es wird kein jodhaltiges Reagens eingeführt.
3. Reduzierende und oxydierende Fremdsubstanzen werden leicht erkannt und unschädlich gemacht.
4. Die Titration ein und derselben Probe kann mehrere Male wiederholt werden.

6. G. Schwarzenbach (Zürich). — *Anilin-sulfonphtaleine.*

Eine von Orndorff 1924 entdeckte Reaktion, welche vom Phenolsulfonphtalein zum Diphenylaminsulfonphtalein führt, wird benutzt, um verschiedene Anilinsulfonphtaleine herzustellen. In vielen Fällen kann man zum Ersatz der phenolischen OH-Gruppe durch die Aminogruppe das Phenolsulfonphtalein einfach mit dem betreffenden Amin erhitzen. Manchmal entstehen aber nach dieser Methode die Leukokörper der erwarteten Anilinsulfonphtaleine, welche, reoxydiert, nur schwierig zur Kristallisation gebracht werden können. Man geht besser so vor, dass man die phenolischen Hydroxylgruppen des Phenolsulfonphtaleins durch Cl ersetzt. Das Dichlorid reagiert dann leicht bei niedriger Temperatur mit den verschiedensten Aminen.

Die Anilinsulfonphtaleine sind violette bis reinblaue Farbstoffe, welche in die Gruppe des Erioglaucins von Sandmeyer gehören. Eine ganze Anzahl von ihnen haben Indikatornatur. Die an der Aminogruppe nicht oder aliphatisch substituierten Körper besitzen zwei Umschlagspunkte, sie schlagen sowohl bei Zugabe von Alkali als auch bei Zugabe von Säure in Gelb um. Die Umschlagspunkte liegen bei etwa p_H 2 und 12. Die phenylierten Körper schlagen nicht mehr um mit Säure, sondern nur mehr mit Alkali bei zirka $p_H = 8$.

Beim Studium der Veränderung des Umschlagspunktes bei Zugabe von Alkohol zum wässerigen Lösungsmittel kommt man zum Schluss, dass sowohl der Umschlag des Indikators im sauren wie auch derjenige im alkalischen Gebiet durch Salzbildung einer Ammoniumgruppe der Farbstoffmolekel zustande kommt.

Die Indikatoren füllen deshalb eine gewisse Lücke in der jetzigen Indikatorskala aus, weil sie beim Uebergang von sauer nach alkalisch von blau nach gelb umschlagen, gerade umgekehrt wie die bis heute allein verwendeten Phenolphtaleine und Phenolsulfonphtaleine. Auch sind farbenprächtige Indikatoren für das stark alkalische Gebiet noch wünschenswert.

Die hier beschriebenen Indikatoren lassen sich weiter benutzen zur Endpunktbestimmung von Neutralisationsreaktionen in absolutem Eisessig. Man kann damit mit Perchlorsäure in Eisessig noch äusserst schwache Basen zur Titration bringen.

7. J. Savard (Louvain-Belgique). — *L'électron et la liaison chimique.*

Il a été expérimentalement établi que toute une série de molécules simples vérifie les règles empiriques suivantes:

1° L'énergie de formation d'une molécule A2, à partir des atomes normaux, est égale à la différence des potentiels d'ionisation de la molécule et de l'atome, multipliée par un facteur pair et toujours entier:

$$D = 2n\ (Im - Ia)$$

Exemples: H_2, O_2, N_2, S_2, C_2, Cl_2, Br_2, I_2.

2° L'énergie de formation d'une molécule A Bp est égale à la somme des différences des potentiels d'ionisation de la molécule et de chacun des atomes, chacune de ces différences étant affectée d'un multiple simple et entier:

$$D = 2n.\ Im - \sum (n_a \cdot I_a).$$

avec la condition: $2n = \sum n_a$,

Exemples: CO, CO_2, SO_2, CH_4, H_2O, HCl, HBr, HI, $ZnCl_2$.

Le potentiel d'ionisation étant le travail qu'il faut dépenser pour arracher un électron, on peut traduire ces résultats en disant que la liaison entre les différents atomes des molécules ci-dessus est assurée

par une couche de 2n électrons «équivalents», dont n_a proviennent de l'atome A, n_b de l'atome B, etc.

L'expérience montre en outre que:

1° Le potentiel d'ionisation d'un radical tel que CH_3, CN, est très sensiblement égal à celui de l'atome possédant la valence libre;

2° l'énergie de liaison de deux radicaux ou d'un radical et d'un atome, formant une molécule, est égale à la somme des différences des potentiels d'ionisation de la molécule et de chacun des atomes et radicaux reliés entre eux.

Exemples: CN—CN, CH_3—CH_3, H—CN.

3° L'énergie d'une liaison supplémentaire entre deux radicaux carbonés est égale à la double différence des potentiels d'ionisation de la molécule considérée et de l'atome de carbone;

Exemple: $CH_2{=}CH_2$, CH≡CH.

4° l'énergie d'association (ou d'une réaction de fixation) d'une molécule, dont le potentiel d'ionisation est inférieur à ceux des atomes qui la constituent, est égale à la différence des potentiels d'ionisation de la molécule et de l'atome associé (ou fixé), multipliée par un facteur simple et entier.

Exemples: NO, C_6H_6.

On conclut en attribuant à l'électron le mécanisme de la liaison dans les molécules non polaires.

8. Gertrud Woker (Bern). — *Neue Färbungsmethoden zur Erfassung der autolytischen Vorgänge am Froschlarvenschwanz und verwandter Prozesse.*

Es wurde u. a. versucht, die autolytischen Vorgänge im Froschlarvenschwanz durch eine kombinierte Methode zu erfassen, die sich einerseits auf die schon von Mohr zur Aziditätsbestimmung benutzte Säureempfindlichkeit des Kaliumjodat-Jodidgemisches, andererseits aut das Prinzip von Sörensen zur Aminosäurebestimmung gründet. Die, nach Massgabe der Wasserstoffionenkonzentration frei werdenden Säuren reagieren bekanntlich nach der Gleichung $HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$. Diese Reaktion liess Jodabscheidung in tierischen und pflanzlichen Geweben, nach deren Behandlung mit dem Jodid-Jodatgemisch, in solchen Fällen erwarten, wo Säuren als normale oder pathologische Stoffwechsel- und Ausscheidungsprodukte dauernd oder vorübergehend entstehen. Bei Aminosäuren schien die vorherige Festlegung der den Säurecharakter kompensierenden Aminogruppe, gemäss der bekannten Reaktion:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH_2 \end{array} + H-CH=O = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ N=CH_2 \end{array} + H_2O,$$ durch Behandlung

mit über Kalziumkarbonat gestandenem (neutralem) Formalin, erforderlich.

Dabei ist mit folgenden Fehlerquellen zu rechnen:

Eine schwache Reaktion des nativen Eiweisses, bzw. des Protoplasmas, welche die Anwendung des Jodid-Jodatgemisches in einer Reihe von Verdünnungen notwendig macht.

Löslichkeit der Säuren und der kristallinischen Aminosäuren, sowie der formolbehandelten Aminosäuren. Werden dadurch die Chancen für den örtlichen Nachweis verschlechtert, eventuell sogar verunmöglicht, so ergibt sich andererseits aus dieser Eigentümlichkeit die Möglichkeit, das weitere Schicksal des Abbaumaterials zu verfolgen. Dass das letztere bei den in Metamorphose befindlichen Froschlarven zu den sich entwickelnden Extremitäten transportiert wird, kann schon aus der Gelb- bis Braunfärbung derselben, nach dem Einlegen in die Kaliumjodid-Jodatlösung, insbesondere der mit Formalin vorbehandelten Tiere, geschlossen werden. Von bräunlicher Farbe sind auch der Inhalt der die Schwanzmuskeln durchsetzenden grossen, phagozytären Elemente, denen Aufnahme und Transport des Trümmermaterials der immer durchsichtiger werdenden quergestreiften Muskulatur usw. zukommt, wie auch die Zellkerne und zwar besonders auffallend die zerfallenden Kerne des Flossenepithels.

Eine Fehlerquelle, welche den ständigen Vergleich mit unbehandeltem Kontrollmaterial notwendig macht, bildet das Verhalten des Pigments, das selbst der Mobilisierung unterliegt. Bei den mit dem Jodid-Jodatgemisch behandelten Tieren könnte sich ausserdem, zu der Pigmenteigenfarbe, Jodabscheidung durch die oxydative Wirkung des Pigments gegenüber dem Jodid hinzugesellen und eventuell eine lokale Säurewirkung vortäuschen.

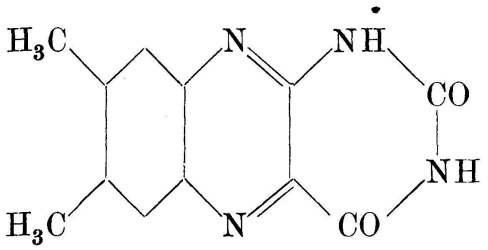
Bei der Anwendung des Kaliumjodid-Jodatgemisches auf formalinvorbehandeltes oder frisches pflanzliches Material (überreife Früchte, keimende Samen, Gewebe, das durch parasitäre Pilze befallen ist, usw.) ist die Empfindlichkeit der Methode durch die Blaufärbung von ausgeschiedenem Jod mit intrazellulär vorhandener Stärke, bzw. durch die entsprechenden Dextrinfärbungen, zwar noch erheblich steigerungsfähig, aber gerade dadurch unbrauchbar, wenn die geringsten Jodspuren im Gemisch der verwendeten Jodid-Jodatlösung allein entstehen (falls das verwendete Formalin nicht säurefrei oder das zur Herstellung der Verdünnungen verwendete Wasser kohlensäurehaltig ist).

Künstliche Kohlensäureimprägnierung, durch Verwendung von mit dem Gefriermikrotom geschnittenen Präparaten, macht die Anwendung des Kaliumjodid-Jodatgemisches, zum Aufsuchen von Säure- und Aminosäureorten, auch im tierischen Gewebe, infolge der diffusen Gelbfärbung, unmöglich. Statt dessen lassen sich hierbei, scharf lokalisiert (farblos inmitten des durch Jodausscheidung gelb gefärbten Protoplasmas), diejenigen Gewebeteile auffinden, welche befähigt sind, Kohlensäure zu binden und die letztere damit gegenüber dem Jodid-Jodatgemisch unwirksam zu machen. Solche, infolge des Gehaltes an normalem Alkali- oder Erdalkalikarbonat oder an Ammoniak, Aminen, Alkaloiden, basischen Hormonen usw., kohlensäurebindenden Orte lassen sich auf diese Weise in Drüsen mit innerer Sekretion (Kolloid der Schilddrüse, Langerhanssche Inseln der Pankreasdrüse) auffinden und dürften mit deren innersekretorischer Funktion irgendwie verknüpft sein: Entziehung von Kohlensäure, β-Oxybuttersäure, Azetessigsäure, Milchsäure, sauren Stoffwechselschlacken

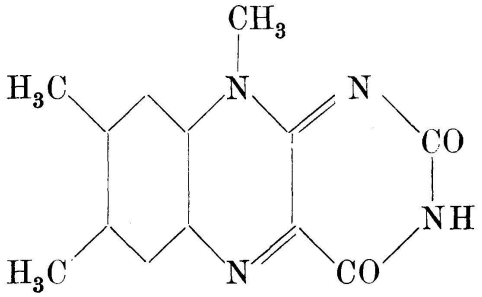
irgendwelcher Art. Die P_H-änderung, durch Säurebindung, muss weiterhin im Gefolge haben: eine Verschiebung des Gleichgewichts der bekannten spaltenden und resynthetisierenden Vorgänge des Zuckerstoffwechsels usw., eine Beeinflussung sämtlicher von Gewebsfermenten dominierten Prozesse und eine Einwirkung auf die Blutzirkulation [infolge der von Prof. Fleisch (s. Referat der mediz.-biologischen Sektion) aufgefundenen Änderung der Gefässlumina durch Milchsäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Adenylsäure und andere saure Intermediärprodukte des Gewebestoffwechsels, sowie der Herabsetzung des Kohlensäurereizes auf die veno- und arteriomotorischen Zentren der Medulla oblongata].

9. P. Karrer (Zürich). — *Über ein neues Bestrahlungsprodukt des Lactoflavins. Zur Konstitution des Lactoflavins.*

Bei der Belichtung von Lactoflavin in neutraler Lösung entsteht neben anderen noch nicht näher untersuchten Verbindungen ein neues Bestrahlungsprodukt, das Lumichrom genannt wird. Dieselbe Substanz bildet sich neben Lumiflavin auch bei Belichtung alkalischer Lactoflavinlösungen. Die Verbindung erwies sich nach Vergleich mit synthetischen Präparaten als identisch mit 6,7-Dimethylalloxazin I

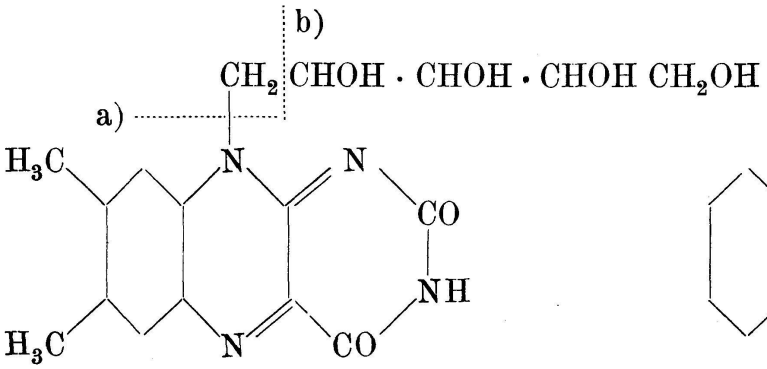


I.

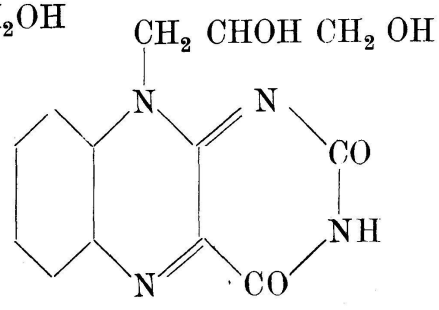


II.

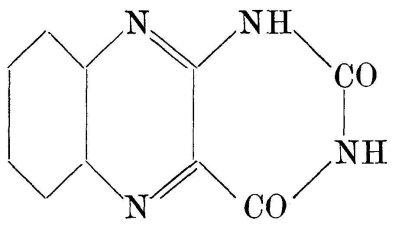
Das von Warburg entdeckte Bestrahlungsprodukt, das Lumiflavin, ist laut einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung von R. Kuhn, Reinemund und Weygand (Ber. *67*, 1460, 1934) mit 6-, 7-, 9-Trimethyl-iso-alloxazin II identisch. Es geht daraus hervor, dass Lactoflavin je nach den Bestrahlungsbedingungen an verschiedenen Orten der Molekel gespalten wird. Für Lactoflavin kommt Formel III in Frage; die Spaltung bei a) kann zu Lumichrom, die Spaltung bei b) zu Lumiflavin führen.



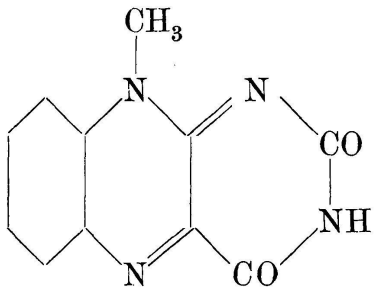
III.



IV.



V.



VI.

Die aliphatische Seitenkette wird bei der Bestrahlung in neutralem Medium nur zum kleinsten Teil als Pentose abgespalten, denn die wasserlösliche Zuckerfraktion aus dem Bestrahlungsversuch gibt sehr schwache Pentosereaktionen.

Wir haben als Vergleichsmodell die Verbindung IV synthetisiert und bestrahlt. Unter Bedingungen, unter denen Lumichrom I aus Lactoflavin gebildet wird, entsteht daraus Alloxan V, bei Bestrahlung in alkalischer Lösung Alloxan und 9-Methyl-iso-alloxazin VI. Die Spaltungen verlaufen somit analog wie beim Lactoflavin. Dagegen entsteht aus Lumiflavin und aus Acetyl-Lactoflavin bei weiterer Belichtung in neutralem Medium kein Lumichrom, woraus der Schluss gezogen werden darf, dass die Lichtreaktion durch die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in der aliphatischen Seitenkette unterstützt wird.

10. Wuest (Basel). — *Alte und moderne Alkaloidindustrie.*

Kein Referat eingegangen.