Section de chimie

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

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **143 (1963)**

PDF erstellt am: **27.04.2024**

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

4. Section de chimie

Séance de la Société suisse de chimie
Samedi, le 31 août 1963

Président: Prof. Dr E. Giovannini (Fribourg)

Groupe A

1. R. Hümbelin (Reinach) – *Solvatation als Gleichgewichtsprozess*[1].

2. W. Feitknecht, A. Durtschi (Bern) – *Über pyrophores Eisen.*

Feinteiliges Eisen wurde durch Reduktion von verschieden hoch dispersen Formen von Fe_3O_4 und amorphem Eisenhydroxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei 300°, 400° und 500° hergestellt. Die sich relativ langsam bildenden Eisenkeime wachsen schon während der Reduktion auf Kosten von Eisenatomen, die von mehreren Oxidkriställchen herandiffundieren. Längeres Erwärmen nach beendeter Reduktion verursacht vor allem eine Verkleinerung der spezifischen Oberfläche durch Zusammenwachsen der Kriställchen.

Massgebend für das pyrophore Verhalten sind nicht die Grösse der Kriställchen oder deren Fehlordnung, sondern die Grösse der spezifischen Oberfläche. Selbstentzündung in Luft bei Zimmertemperatur tritt ein, wenn die spezifische Oberfläche grösser als zirka 3 m^2/g ist.

Pyrophores Eisen kann inaktiviert werden durch Überleiten einer Mischung von Stickstoff mit wenig ($\sim$2 %) Sauerstoff. Dabei steigert sich die Temperatur der Probe um einen konstanten Betrag. Die Dauer der Erwärmung ist proportional der spezifischen Oberfläche. Die Eisenteilchen überziehen sich mit einer Oxidschicht, deren Dicke, berechnet aus der Dauer der Erwärmung, wie durch Gasheizextraktion bestimmt, 13 Å beträgt. Dies entspricht ungefähr 6 Atomlagen Sauerstoff oder 1 ½ Elementarzellen von Fe_3O_4.

Durch Auflösen des Eisens mit einer Lösung von Jod in Methanol können die Oxidfilme isoliert werden. Sie zeigen unter dem Elektronenmikroskop die Formen der Eisenteilchen. Sie sind röntgenamorph, geben aber ein Elektronenbeugungsdiagramm mit Spinellreflexen.

Werden die inaktivierten Eisenproben sehr rasch erwärmt, so tritt bei einer bestimmten Temperatur Entzündung ein. Diese Entzündungstemperatur liegt um so höher, je kleiner die spezifische Oberfläche ist. Beim Grenzwert der spezifischen Oberfläche für Selbstentzündung, das heisst für $O_s \simeq 3$ m^2/g, beträgt die Entzündungstemperatur der inaktivierten Probe zirka 250°. Die Wärmemenge, die bei der Bildung des schützenden Oxidfilms frei wird, führt bei sehr rascher Reaktion gerade zu einer Erwärmung auf ungefähr diese Temperatur.

[1] Erscheint in den «Helvetica Chimica Acta».

3. K. WIELAND (Basel) – *Bindungsenergie der zweiten Vertikalgruppe*[1].

4. A. WILLI (Bern) – *Lösungsmittel-Isotopeneffekte*[1].

5. H. HUNZIKER (Zürich) – *Strukturbestimmung mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse*[1].

6. M. LARDON (Baden) – *EPR-Spektren von Nioblösungen*[1].

7. R. MÜLLER (Zürich) – *Redoxreaktionen in Saphir*[1].

8. A. RAMEL (Basel) – *Über die makromolekulare Organisation und das aktive Zentrum der Hefe-Hexokinase*[1].

9. P. LERCH (Lausanne) – *Installations de mesure de très faibles radioactivités et application au dosage du strontium-90 dans l'os.* – Pas reçu de manuscrit.

10. P. LERCH (Lausanne) – *Etudes des paramètres d'un compteur proportionnel, 4 π, pour la mesure absolue de la radioactivité.* – Pas reçu de manuscrit.

11. M. COSANDEY (Lausanne) – *Spectrométrie β à l'aide de solutions scintillantes.*

12. C. VUILLEUMIER (Lausanne) – *Préparations microcristallines de dérivés de l'hydroxyapatite.*

13. D. MONNIER (Genève) – *Dosage par activation aux neutrons thermiques d'éléments traces dans les eaux et autres liquides par formations d'isotopes à courte période.* – Pas reçu de manuscrit.

Groupe B

1. C. MOUSSEBOIS (Bruxelles) – *Propriétés chimiques de l'oxadiazole-1,2,4 en relation avec son caractère non aromatique.*

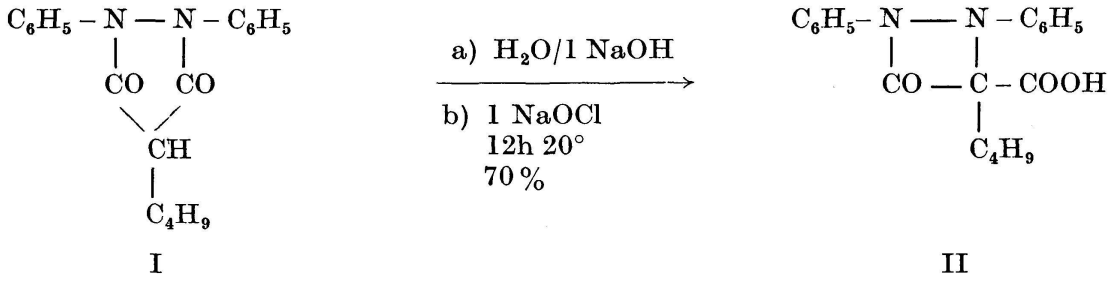
2. C. MOUSSEBOIS (Bruxelles) – *Mise en évidence, par étude spectroscopique, du caractère non aromatique de l'oxadiazole-1,2,4.*

3. H. DETERMANN (Frankfurt a. M.) – *Untersuchungen über die Plasteinreaktion*[1].

[1] Erscheint in den «Helvetica Chimica Acta».

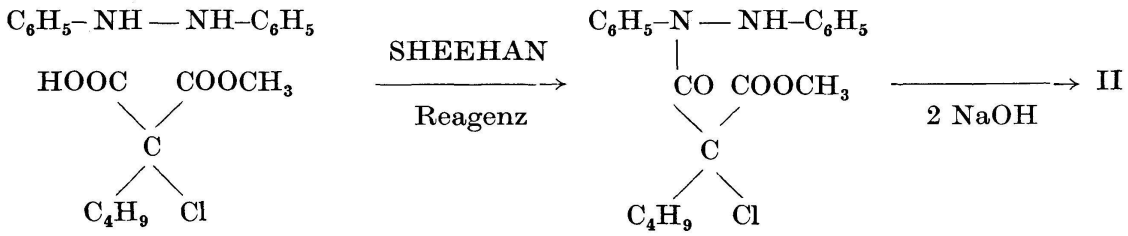
4. R. PFISTER, F. HÄFLIGER (Forschungslaboratorien der J.R. Geigy AG, Basel) – *Über eine Ringverengung von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidinen.*

Der Umsatz von Phenylbutazon (I) mit Chlorlauge führt unter Ringverengung zur 1,2-Diazetidoncarbonsäure II.

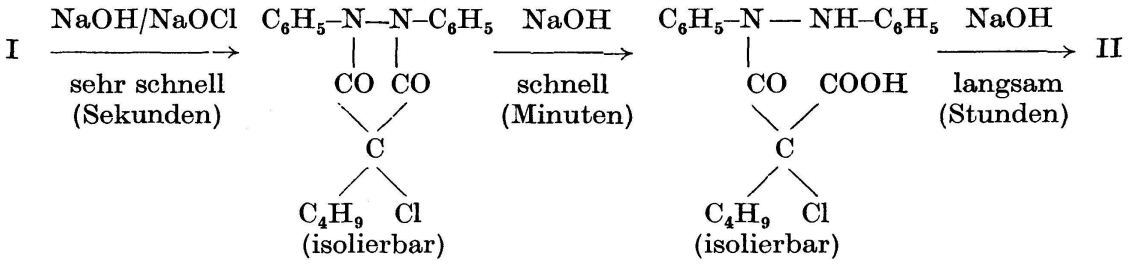


I II

Die Struktur von II wurde durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie durch folgende unabhängige Synthese bewiesen.



Der Reaktionsverlauf der Ringverengung konnte durch vorzeitige Unterbrechung des Umsatzes sowie durch UV-spektroskopische Untersuchungen wie folgt aufgeklärt werden.



Die Variabilität der Substituenten ist beschränkt, hingegen können in Gegenwart von genügend Lauge verschiedene halogenierende Reagenzien verwendet werden. Die Ringkontraktion konnte bisher nur auf die Barbitursäurereihe übertragen werden. Hier fallen nicht die analogen Hydantoincarbonsäuren an, sondern die decarboxylierten Hydantoine. Da diese Reaktion viel schneller abläuft, konnten keine Zwischenprodukte isoliert werden. Die Ringverengung wurde rein formal mit der Perkin-Umlagerung und mit der Quasi-Favorskii-Umlagerung verglichen.

Eine ausführliche Mitteilung wird in den «Helvetica Chimica Acta» erscheinen.

5. R. SCHWYZER (Basel) – *Totalsynthese von ACTH.* – Kein Manuskript erhalten.

6. A. MARXER (Basel) – *Additionen an die C=N-Doppelbindung.* – Kein Manuskript erhalten.

7. O. CEDER (Stockholm) – *Die Struktur des Pimaricins*[1].

8. W. KELLER (Zürich) – *Die Konstitution des Lankamycins*[1].

9. D. STAUFFACHER, A. RÜEGGER (Basel) – *Neue Alkaloide aus Lunasia amara*[1].

10. P. CERUTTI, H. GÖTH (Zürich) – *Photoreaktionen von N-Heterocyclen*[1].

11. E. C. GROB, W. EICHENBERGER (Bern) – *Über die natürlich vorkommenden Luteinmonoester.*

Lutein (3,3′-Dihydroxi-α-carotin) ist in der Natur sehr weit verbreitet und kommt auch in Form seiner Ester vor. Der bekannteste Luteinester ist das Dipalmitat (Helenien). Die Monoester sind infolge der Asymmetrie des Luteinmoleküls in zwei isomeren Formen möglich. Eine davon wurde kürzlich in gelben Herbstblättern von *Acer platanoides* gefunden. Als Carotinoid mit einer freien Hydroxigruppe verhielt sich diese Verbindung im Dünnschichtchromatogramm ähnlich wie Kryptoxanthin. Sie enthält das chromophore System des α-Carotins und besitzt deshalb dasselbe Absorptionsspektrum. Der Sitz der Estergruppe wurde indirekt aus der Stellung der noch freien Hydroxigruppe abgeleitet. Als Folge ihrer Allylstellung wird diese durch HCl-haltiges Äthanol veräthert[2], wobei die Estergruppe erhalten bleibt. Bei deren Abspaltung entsteht der freie Lutein-3′-äthyläther, der nicht mehr zum Di-äther veräthert werden kann, weil seine freie Hydroxigruppe nicht allylständig ist. Die aus dem Lutein-3-ester abgespaltene Säure wurde in Form des Methylesters gaschromatographisch untersucht und bestand zur Hauptsache aus Linolensäure. Daneben lagen in kleineren Mengen eine nicht identifizierte Fettsäure und Palmitinsäure vor. Da die Linolensäure als einzige Komponente in der für die einseitige Veresterung des vorhandenen Luteins erforderlichen Menge vorliegt, besteht das untersuchte Herbstcarotinoid sehr wahrscheinlich nur aus Lutein-3-linolenat. Es bestehen gewisse Hinweise, dass neben diesem auch ein Lutein-3′-ester vorkommt, dessen nähere Untersuchung jedoch noch aussteht.

Über die Arbeit wird demnächst in «Helvetica Chimica Acta» berichtet.

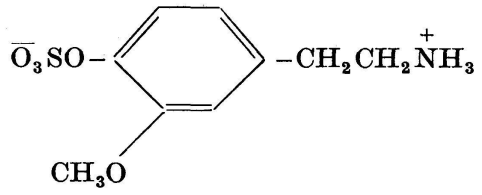
[1] Erscheint in den «Helvetca Chimica Acta».

[2] *E. E. Grob, R. P. Pflugshaupt*: Helv. *45*, 1592 (1962).

12. B. HEGEDÜS (Basel) – *Synthesen von Schwefelsäureestern einiger Produkte des Catecholaminstoffwechsels.*

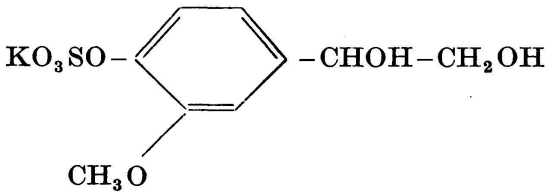
Es wird über Synthesen von folgenden vier Schwefelsäureestern von Produkten des Catecholamin-Stoffwechsels berichtet:

(1)



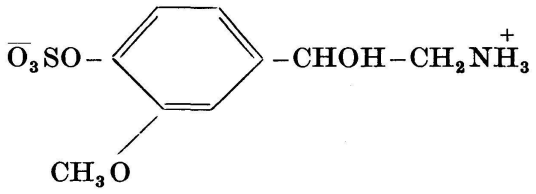
3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy-phenäthylamin

(2)



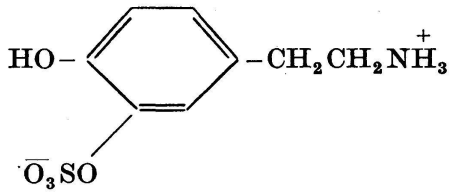
Kaliumsalz des (3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy-phenyl)-1,2-äthandiols

(3)



3-Methoxy-4-hydroxysulfonyloxy-β-hydroxy-phenäthylamin

(4)



3-Hydroxysulfonyloxy-4-hydroxy-phenäthylamin

Die Arbeit wird demnächst in extenso in «Helvetica Chimica Acta» erscheinen.

13. H.-P. SCHLUNKE (Lausanne) – *Wanderung der Carbonester- und Carbonamidgruppen bei der benzilsäureähnlichen Umlagerung.*

14. E.C. GROB (Bern) – *Die pflanzlichen Plastide im Lichte der Chemie und Biochemie.* – Kein Manuskript eingegangen.

15. K. BERNAUER (Basel) – *Pronuciferin, ein Dienon-Alkaloid aus Nelumbo nucifera Gaertn.*