

Sektion für Chemie

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): **103 (1922)**

PDF erstellt am: **19.04.2024**

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. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag, den 26. August 1922

Präsidenten: PROF. DR. PAUL DUTOIT (Lausanne)

PROF. DR. PAUL KARRER (Zürich)

PROF. DR. FR. FICHTER (Basel)

Sekretär: PROF. DR. P. RUGGLI (Basel)

1. JEAN PICCARD (Lausanne). — *Couleurs de second ordre.*

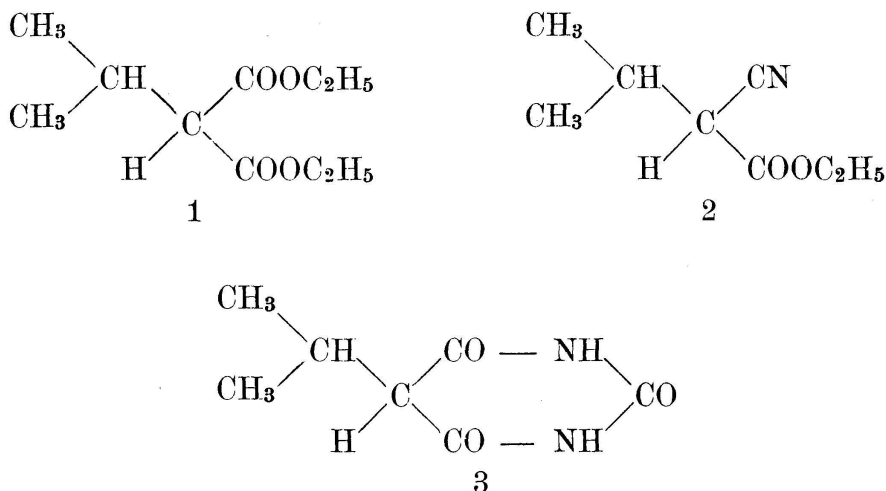
Les matières colorantes les plus simples sont jaunes. Si nous effectuons certains changements dans la molécule — spécialement le remplacement des groupes aminés par des groupes méthylaminés — nous observons que la couleur passe du jaune à l'orange, puis au rouge, au violet, au bleu et enfin au vert (règle de Nietzki). Il y a environ douze ans j'ai fait des recherches pour savoir ce qui arriverait, si l'on pouvait „dépasser“ le vert. J'avais trouvé dans la famille des mériquinoniques un groupe de matières colorantes qui se prêtaient à ces recherches. Le plus simple de ces corps, le bromure de mériquinonediimonium (obtenu par oxydation de la *p*-phénylène diamine) est jaune. Les corps suivants c'est-à-dire les dérivés méthylés et phénylés sont successivement orange, rouge, violet, bleu et vert. Dans la série de la benzidine le dérivé tétraméthylé est déjà vert et pour dépasser le vert j'avais oxydé la tétraphénylbenzidine et obtenu ainsi un jaune auquel j'ai donné le nom de „jaune de second ordre“. Laissons de côté les hypothèses qui expliquent ce phénomène. Le spectroscope en main, il n'est pas difficile de les développer.

J'ai eu plus tard l'occasion — à l'Université de Chicago — de préparer en commun avec mon élève M. Kharasch la *p*-nitrosotriphénylamine, qui est rouge-orange de second ordre.

Pour mieux connaître les couleurs de second ordre nous avons entrepris, Monsieur F. de Montmollin et moi, la préparation des sels mériquinoniques par oxydation de la diphényl-bis-biphényl-benzidine. Il s'agissait tout spécialement de démontrer que dans notre nouveau domaine de matières colorantes les règles qui déterminent la couleur des corps sont les mêmes que celles qui ont été établies pour les matières colorantes ordinaires, donc de démontrer que les nouvelles matières colorantes se suivent aussi dans l'ordre jaune, orange, rouge, violet etc. L'expérience a démontré l'exactitude de nos prévisions: Le produit d'oxydation de la diphényl-bis-biphényl-benzidine, c'est-à-dire l'acétate de méri-diphényl-bis-biphényl-quinonediimonium est un sel rouge.

2. E. PREISWERK (Basel). — Über Isopropylmalonsäurederivate und sterische Hinderung.

Der reaktionserschwerende Einfluss der Isopropylgruppe sollte sich, gemäss der Anschauung, die man als sterische Hinderung bezeichnet, bei der Alkylierung nachstehender drei Verbindungen in analoger Weise geltend machen:



Das ist nicht der Fall. Die Alkylierbarkeit ist im Vergleich zu den entsprechenden *n*-Propylverbindungen bei 1 sehr stark erschwert, bei 2 unverändert und bei 3 begünstigt. Eine einheitliche Erklärung wird bei Berücksichtigung der Acidität gefunden, die bei den Barbitursäuren leicht messbar ist. Die Wasserstoffionenkonzentration¹ beträgt für:

Barbitursäure:	$P_H = 2,4$
<i>n</i> -Propylbarbitursäure:	$P_H = 2,7$
Isopropylbarbitursäure:	$P_H = 3,2$
(Essigsäure: $P_H = 3,05$)	

Bei der extrem sauren Barbitursäure ist die Alkylierung durch zu grosse Acidität erschwert (Stabilität der Enoldoppelbindung in ihren Salzen). Durch Eintritt einer Alkylgruppe sinkt die Acidität, wodurch die Alkylierbarkeit in diesem Fall begünstigt wird. Die Isopropylgruppe hat den stärksten Einfluss. Die Isopropylbarbitursäure ist deshalb leichter alkylierbar als die andern Monoalkylbarbitursäuren, die ihrerseits leichter alkylierbar sind als die Barbitursäure selbst. Beim weniger, aber doch kräftig sauren Cyanessigester ist die analoge Aciditätsabschwächung durch Eintritt der Isopropylgruppe bedeutungslos. Beim sehr schwach sauren Malonester sinkt die Acidität dadurch unter das zur Alkylierbarkeit erforderliche Minimum. Isopropylmalonester ist deshalb nicht alkylierbar.

Die Annahme von sterischer Hinderung ist in allen drei Fällen auszuschliessen.

¹ In 1/50 *n*-Lösung kolorimetrisch bestimmt.

3. K. SCHWEIZER und H. GEILINGER (Bern). — Beitrag zur Koli-gärung.

Die Verfasser haben versucht, den Chemismus der sog. Neutralrotreaktion aufzuklären, welche bekanntlich bei der Kolidiagnostik und der hygienischen Wasserbegutachtung eine wichtige Rolle spielt. Rochaix und Dufourt haben die Ansicht ausgesprochen, dass der typische Neutralrotumschlag Alkalibildung benötige, während Bulíř beobachtet hat, dass beim Umschlag saure Reaktion vorhanden war. Mit Säure wird nun aber die rote Farbe des Neutralrotes nur etwas bläulich und mit Alkali wird sie orangegelb. Der typische Umschlag in kanariengelb mit grüner Fluoreszenz konnte nur durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in saurer Lösung erhalten werden, welche Versuche unter zuvorkommender Mitwirkung von Th. v. Fellenberg ausgeführt wurden. Während die Fluoreszenz ohne weiteres sichtbar wurde, wie auch Guerbet schon beobachtete, zeigte sich die kanariengelbe Färbung erst nach Trennung des reduzierten vom nicht reduzierten Farbstoff mittels Amylalkohol. Daraus lässt sich wohl mit grösster Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die typische Neutralrotreaktion ausschliesslich auf einen Reduktionsvorgang zurückzuführen ist, was die Verfasser noch weiter zu verfolgen gedenken.

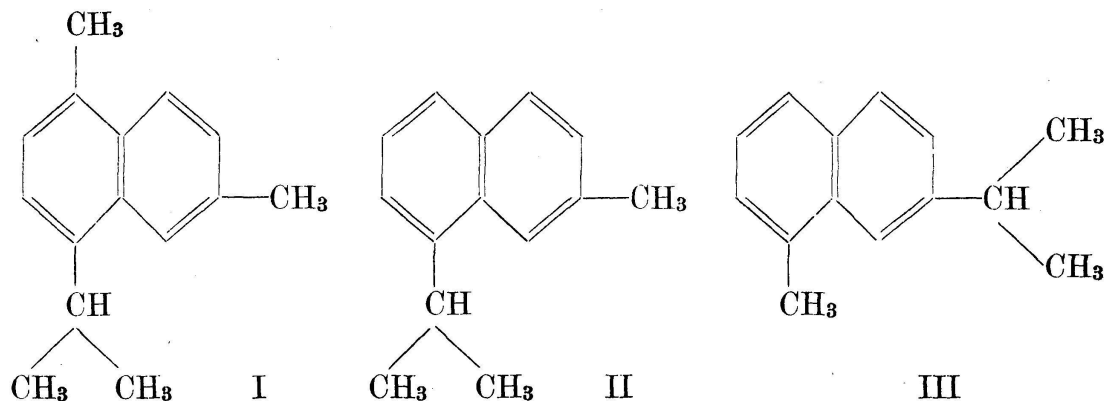
Bei den kulturellen Versuchen hat sich ergeben, dass das Wachstum des *Bacterium coli*, wenigstens in Abwesenheit von Kohlehydrat, durch die Anwesenheit von Luft ganz bedeutend gefördert wird. Bei Luftüberschuss (Kultur in dünner Flüssigkeitsschicht im Erlenmeyer) tritt die typische Neutralrotreaktion nicht mehr auf, was also wiederum darauf hinweisen kann, dass es sich um ein Reduktionsphänomen handelt. Unter diesen stark aeroben Verhältnissen fand nun zwar eine Alkalibildung statt, die zum Umschlag in orangegelb geführt hat (bis $pH = 9,1$).

Die typische Reaktion mit Fluoreszenz benötigt aber anaerobe Verhältnisse. Unter diesen Bedingungen trat immer Säurebildung ein. Dieselbe wurde auch bei Abwesenheit von Dextrose beobachtet (von $pH = 6,5$ bis auf $pH = 6,3$) und einige orientierende Versuche ergaben, dass wahrscheinlich der Fleischextrakt Spuren gärbarer Substanz enthält, die chemisch nicht nachweisbar sind. Sie scheinen sich also nicht im Agar zu befinden, wie Bornand vermutet hatte, sondern die begünstigende Wirkung eines Agarzusatzes beruht nach den vorstehenden Resultaten wohl eher auf der Verhinderung des Eindringens der Luft in das Nährmedium.

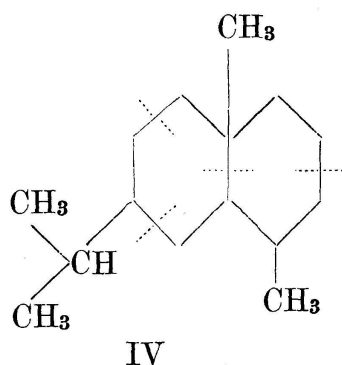
4. L. RUZICKA (Zürich). — Über höhere Terpenverbindungen.

Durch Dehydrierung von Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ mit Schwefel wurden zwei Naphthalin-Kohlenwasserstoffe erhalten: das Cadalin $C_{15}H_{18}$ und das Eudalin $C_{14}H_{16}$. Dem ersteren kommt auf Grund der Synthese und des Abbaus die Formel I zu. Die Konstitution des Eudalins konnte nun durch folgende Zusammenhänge aufgeklärt werden: Aus dem Cadalin wurde der Kohlenwasserstoff II gewonnen, der mit Eudalin nicht identisch ist; bei der Oxydation dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit

Salpetersäure wurde die gleiche (bisher unbekannte) 1,7-Naphthalindicarbonsäure erhalten, woraus sich für Eudalin die Formel III ergibt, wobei auf Grund gewisser von Semmler durchgeführten Abbaureaktionen des Selines — eines Sesquiterpens, aus dem das Eudalin gewonnen werden kann — im Eudalin die Anwesenheit einer Isopropylgruppe angenommen wird.



Legt man auch den Sesquiterpenen der Eudalingruppe die allgemeine Aufbauregelmässigkeit der Terpenverbindungen — Zusammensetzung aus Isopren — zugrunde, so kommt man zu folgendem Gerüst (IV) für diese Gruppe, das gleich dem Cadalin durch regelmässige Aneinanderlagerung von drei Isoprenresten entstanden ist.



5. H. MÜLLER (Basel). — *Zur Kenntnis der Gärungsprobleme.*

Kein Autoreferat eingegangen.

6. FRITZ EPHRAIM (Bern). — *Ueber Komplexe mit Schwefeldioxyd.*

Komplexe mit SO_2 sind viel seltener, als solche mit NH_3 oder H_2O . Alkalisalze der Fettsäuren bilden bei Behandlung mit gasförmigem oder flüssigem SO_2 Komplexe, die meist ein Mol. SO_2 enthalten. Von diesen sind die Natriumsalze am wenigsten, die Kaliumsalze mehr, die Rubidiumsalze am meisten, die Cäsiumsalze jedenfalls nicht mehr als die Rubidiumsalze zum Festhalten des SO_2 befähigt. Die Haftfestigkeit an den Formiaten ist gering, von den Azetaten bis zu den Valerianaten besteht kein grosser Unterschied in der Haftfestigkeit des SO_2 . Genaue Dissociationspunkte der Verbindungen sind kaum festzustellen, doch dissociieren die

Natriumsalze schon unter Zimmertemperatur, die andern ungefähr zwischen 80 bis 100°. Bemerkenswert ist der sehr langsame Verlauf der thermischen Dissoziation beim Additionsprodukt des Natriumazetats.

Versuche, die Aufnahmefähigkeit der Salze für SO₂ in wässriger Lösung festzustellen, führten zunächst zum Studium der SO₂-Absorption durch Alkalihydroxydlösungen. Nimmt man an, dass in diesen das Wasser seine gewöhnliche Aufnahmefähigkeit für SO₂ behält, so findet man in einem weiten Konzentrationsintervall Addition von etwa 3/4 Mol. SO₂ an 1 Mol. Hydroxyd. Nimmt man umgekehrt an, dass das Wasser seine Aufnahmefähigkeit für SO₂ ganz eingebüsst hat, so findet man in konzentrierten Lösungen 1 Mol., in verdünnten 2 Mol. SO₂ auf 1 Mol. Hydroxyd. Verteilungsversuche des SO₂ zwischen wässriger Hydroxydlösung und Benzol zeigten bei Konzentration des Alkali von mehr als doppelter Normalität ziemlich unabhängig von der Konzentration und der Natur des Alkalis, dass 1 Mol. Hydroxyd im Durchschnitt 0,84 Mol. SO₂ gebunden hat; in verdünnterer Lösung ist weniger SO₂ gebunden. Die konzentrierten Lösungen zeichnen sich durch intensiv zitronengelbe Farbe aus, die auch bei der käuflichen Natriumbisulfitlösung sichtbar ist, aber bisher keine Beachtung gefunden zu haben scheint. Dass diese Farbe einer mit der Verdünnung zerfallenden Verbindung zukommt, geht daraus hervor, dass die Lösung bei der Verdünnung dem Beerschen Gesetz nicht folgt. Die Farbe ist die gleiche wie diejenige, welche verdünnte Lösungen der bereits bekannten Verbindung KJ, 4SO₂ zeigen. Man muss aber eine konzentrierte KJ-Lösung auf das 250fache verdünnen, um bei Behandlung mit SO₂ den gleichen Farbton zu erhalten, wie mit einer konzentrierten Lösung von KOH, NaOH oder NH₄OH. In letzteren ist also offenbar nur eine sehr geringe Menge der färbenden Verbindung vorhanden.

7. VICTOR HENRI (Zurich). — *Sur les spectres d'absorption des corps organiques à l'état de vapeur et la structure de leurs molécules (avec projections).*

Kein Autoreferat eingegangen.

8. H. STAUDINGER (Zürich). — *Bericht über einige Explosionen.*

Es wird über eine starke Explosion berichtet, die sich ereignete, als in einer Stahlbombe 10 gr asymmetrisches Diphenyl-äthylen mit Sauerstoff unter hohem Druck (100 Atm.) bei zirka 40—50° stehen gelassen wurde. Diese Explosion kann nicht von der Zersetzung eines normalen Peroxydes herrühren, denn das Peroxyd ist hier bekannt; es ist zwar ein zersetzlicher Körper, der aber nicht Anlass zu solcher Explosion geben kann. Es wird deshalb die Vermutung ausgesprochen, dass hier, wie in andern Fällen, ein stark endothermes Moloxyd entsteht, das die Explosion einleitet.

Ähnliche Mol.-Verbindungen, deren Konstitution nicht anzugeben ist, bilden sich möglicherweise auch aus Alkalimetallen und Halogenverbindungen, die keinen salzartigen Charakter haben, speziell orga-

nischen Halogenverbindungen. Es wird an einem Versuch gezeigt, dass z. B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in Berührung mit Kalium, resp. Kalium-Natrium beim Aufschlagen ausserordentlich stark detonieren kann. Es wird weiter demonstriert, dass Pentachloräthan mit Kalium nicht sofort reagiert, sondern erst nach einiger Zeit die explosive Verbindung entsteht. Über die Zusammensetzung dieser sehr unbeständigen endothermen Körper kann bis jetzt nichts gesagt werden. Wichtig ist nur für die Praxis, dass Alkalimetalle mit organischen Halogenverbindungen nicht zusammengebracht werden dürfen, da solche endothermen Systeme überaus stoss- und schlagempfindlich sind.

9. G. WOKER (Bern). — *Über das erste Assimilationsprodukt.*

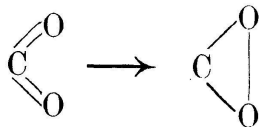
A. Die Hypothese v. Baeyers, dass der Formaldehyd als erstes Assimilationsprodukt anzusprechen sei, begegnet folgenden Schwierigkeiten:

Negativer Ausfall der Versuche, Formaldehyd in Pflanzen nachzuweisen; bestrittene Verwertbarkeit des den Pflanzen in irgendwelcher Form dargebotenen Formaldehyds; Zweifel, ob im Falle einer Verwertung statt der Kohlensäureassimilation die Nitrat-Nitritassimilation verantwortlich zu machen ist, da Formaldehyd mit dem lichtchemisch aus Nitraten und Nitriten entstehenden Nitrosylkalium unter Bildung von formhydroxamsaurem Kalium $\text{KO}-\text{N}=\text{CH}-\text{OH}$ zu reagieren vermag (Das letztere stellt ein wichtiges Zwischenprodukt im Nitrat-Nitritverwertungsprozess durch die Pflanze dar.). (Baudisch); Verbrauch des Formaldehyds durch eine seine Giftigkeit bedingende Nebenreaktion mit den Aminogruppen der Eiweisskörper.

B. Aus den unter A genannten Gründen wird nicht der Formaldehyd selbst, sondern sein Tautomeres, die ungesättigte Gruppe $\text{CH}-\text{OH}$, als erstes, sofort der weiteren Kondensation unterliegendes, Assimilationsprodukt eingeführt und geprüft: ob sich dasselbe in einem einfachen Reaktionsverlauf aus der Kohlensäure zu bilden vermag; ob diese Bildungsreaktion der Ausscheidung von Sauerstoff beim Assimilationsprozess gerecht wird; ob die Kondensationsreaktion der $\text{CH}-\text{OH}$ -gruppe zwanglos die primäre Bildung von Stärke in den Chloroplasten erklärt.

Dabei ergibt sich das folgende Reaktionsbild für den Assimilationsprozess der Kohlensäure:

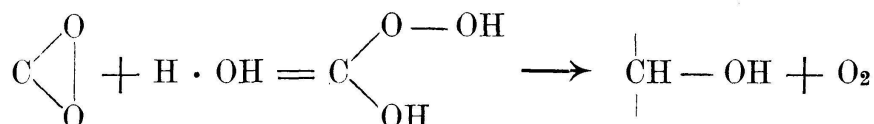
Das stabile, energiearme, daher wenig reaktionsfähige Kohlensäureanhydrid lagert sich zu einem labilen, energiereichen, reaktionsfähigen Stereoisomeren um:



Hierbei wird die Energiedifferenz durch das Sonnenlicht gedeckt. Das Chlorophyll wirkt als Sensibilisator für die Kohlensäure analog

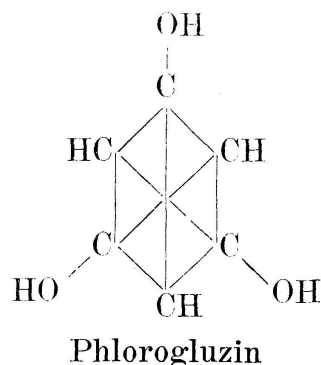
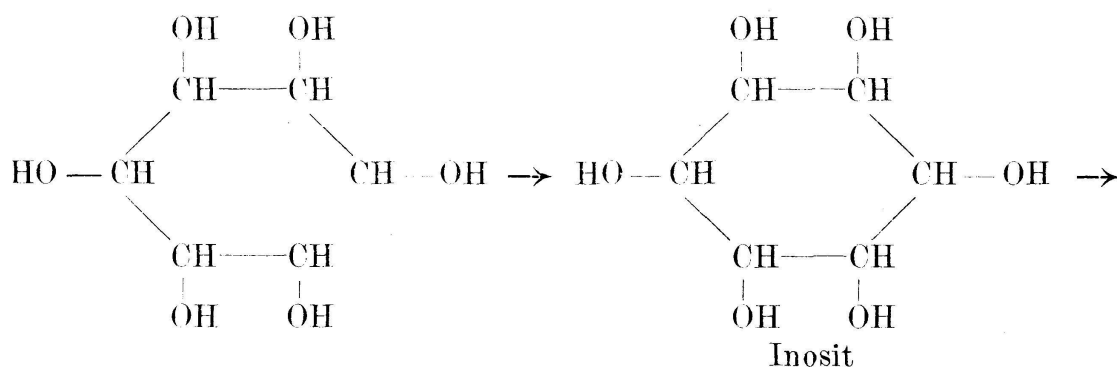
denjenigen fluoreszierenden Farbstoffen, welche der photographischen Platte Rot- und Gelbempfindlichkeit verleihen.

Das Umlagerungsprodukt addiert Wasser, nach der Eigenart peroxydisch konstituierter Verbindungen unter Bildung eines sekundären Peroxyds (Engler), dessen Zerfall direkt die ungesättigte Gruppe $\text{CH}=\text{OH}$, neben dem bei der Assimilation frei werdenden Sauerstoff liefert:

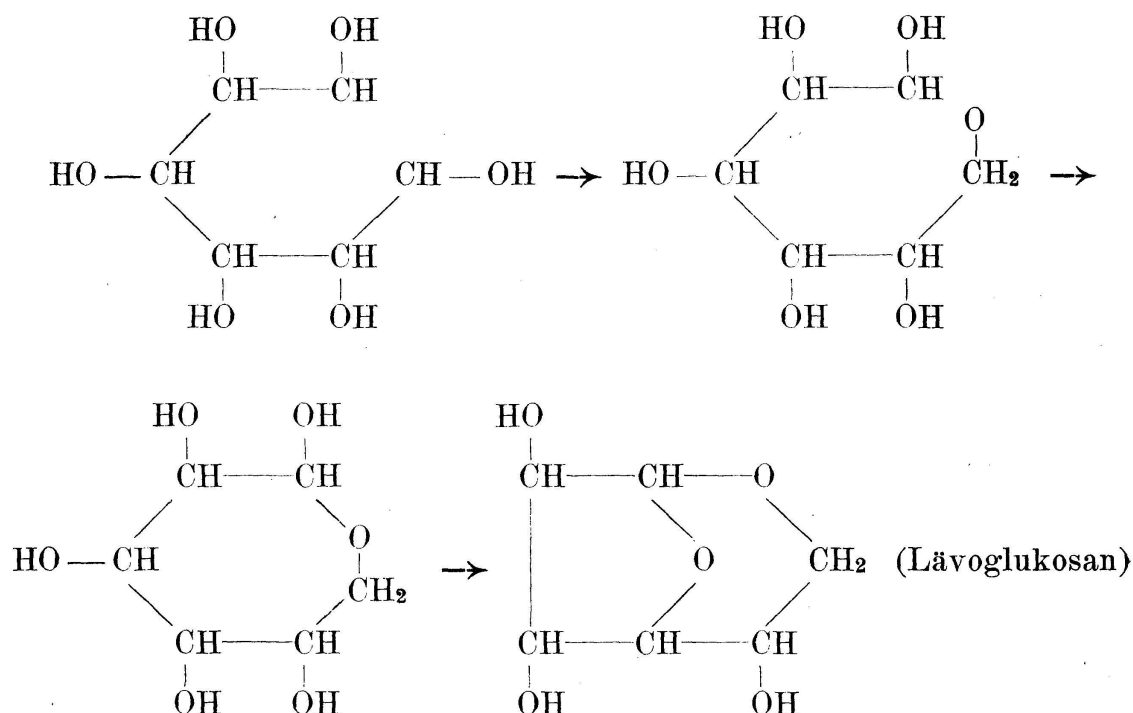


Nach der Baeyerschen Spannungstheorie müssen sich bei der Aneinanderreihung von 6 $\text{CH}-\text{OH}$ die Endglieder so nahe stehen, dass es leicht zu einem Ringschluss kommt, wobei eine Verknüpfung der $\text{CH}-\text{OH}$ -Gruppen 1. direkt oder 2. unter Vermittlung des Sauerstoffs einer endständigen $\text{CH}-\text{OH}$ (bzw. tautomerisiert $-\text{CH}_2-\text{O}$)-Gruppe stattfinden kann.

Nach 1 entsteht der im Pflanzenreich verbreitete Inosit, der durch Wasserabspaltung in verschiedener Richtung Polyphenole, z. B. Phlorogluzin, zu liefern vermag:

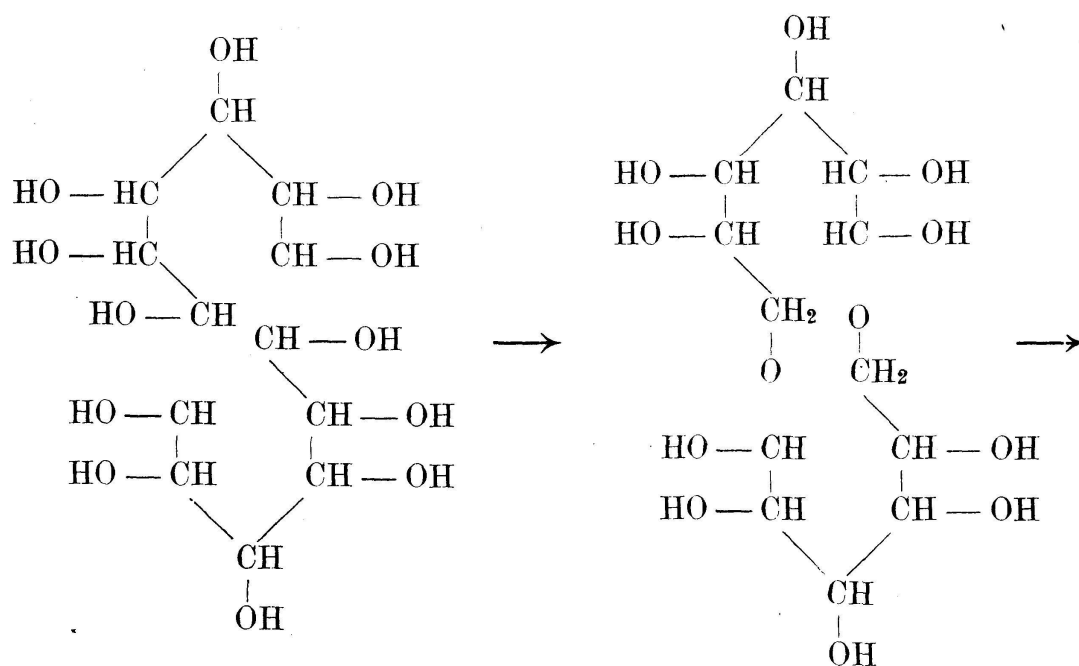


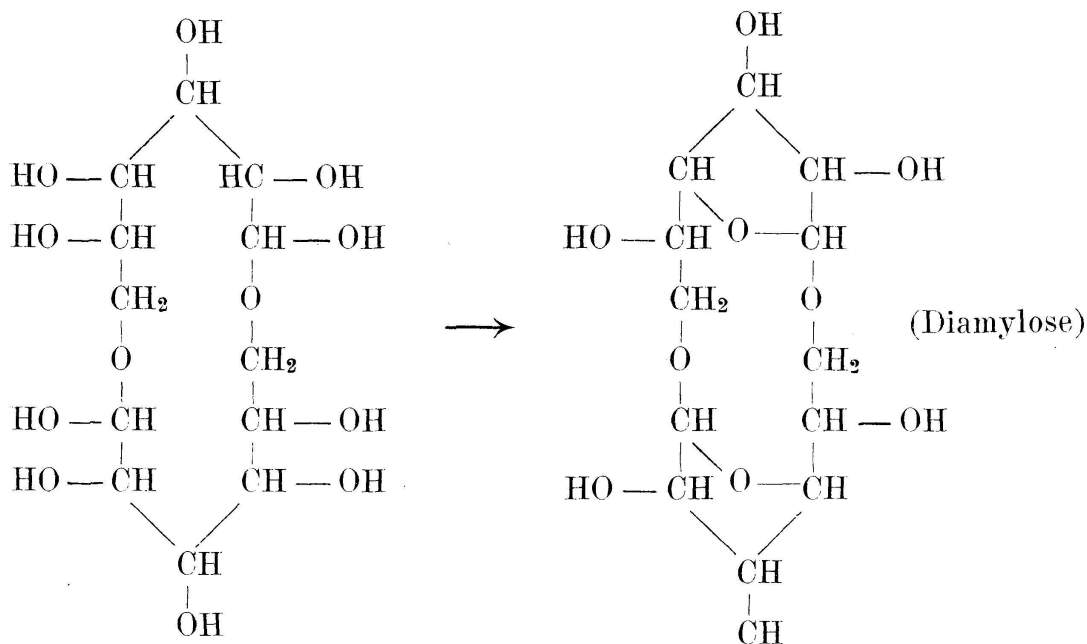
Nach 2 entsteht ein heterozyklischer Siebenerring, der dem äusseren Ringsystem des Lävoglukosans (Pictet) entspricht und das letztere durch Wasserabspaltung zu liefern vermag, im Sinne der Formeln:



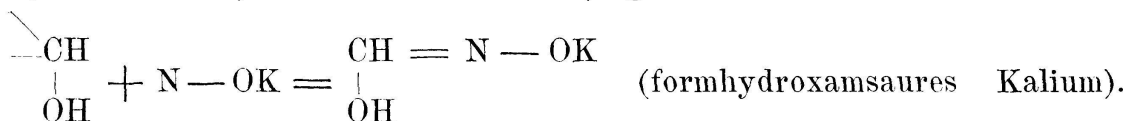
Verlaufen die Reaktionstypen 1 und 2 nebeneinander, so resultieren durch Verbindung ihrer Produkte im Entstehungszustand Glykoside.

Zu den reinen Kohlehydraten gelangt man durch Zusammenschweissen zweier offener Ringe von 6 CH—OH nach dem Typus 2, also unter Tautomerisation je eines endständigen CH—OH, sowie Wasserabspaltung in jedem Ring, wobei direkt die Diamylose Karrers und damit die dieser di- oder trimere Stärke entsteht, entsprechend den Formeln:





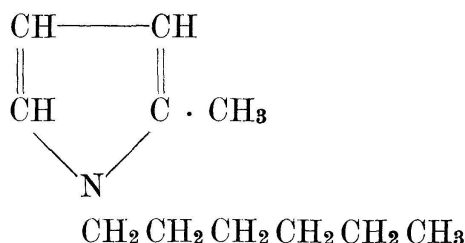
Ausserdem ist die $\text{CH}-\text{OH}$ -Gruppe ein noch direkterer Ausgangspunkt als der Formaldehyd für die Bildung der schon erwähnten Formhydroxamsäure, bzw. deren Salze, gemäss der Additionsreaktion:



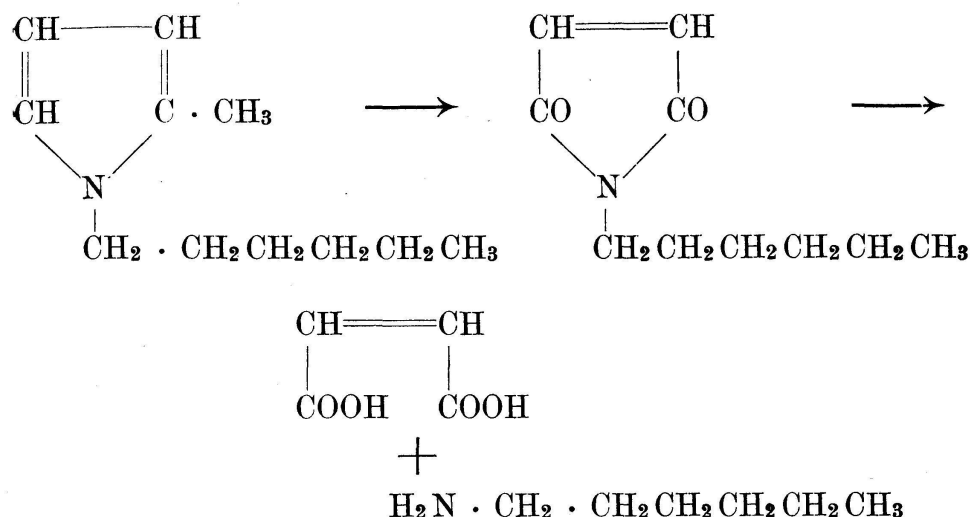
Kohlensäureassimilation und Nitrat-Nitritassimilation wären also durch den tautomeren Formaldehyd — die ungesättigte Gruppe $\text{CH}-\text{OH}$ — als wichtigstes Zwischenprodukt verknüpft.

10. P. KARRER (Zürich). — *Über Chitin.*

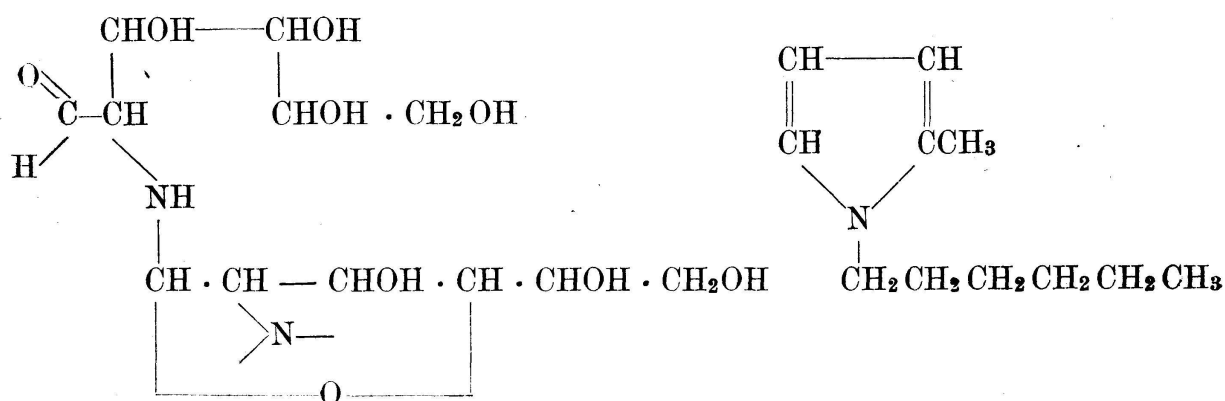
Wenn Chitin mit Zinkstaub destilliert wird, so erhält man eine Mischung flüssiger Substanzen, unter denen sich, neben etwas Pyridin und α -Picolin hauptsächlich 2-Methyl-N-normal-hexylpyrrol vorfindet:



Die Konstitution dieser Verbindung wurde bewiesen *a)* durch Vergleich mit einem zu diesem Zweck hergestellten Präparat von α -Methyl-N-normal-hexylpyrrol und *b)* durch den oxydativen Abbau. Dieser führt über N-normal-hexyl-maleinimid zu Maleinsäure und n-Hexylamin:



Der Normal-Hexylrest, der im α -Methyl-N-n-hexylpyrrol am Stickstoff haftet, kann sich bei der Zinkstaubdestillation des Chitins nur aus einer Glucosaminmolekel gebildet haben, die Kohlenstoffatome des Pyrrolringes müssen aus einem zweiten Glucosaminrest stammen. Die beiden Kohlenstoffketten sind durch Stickstoff verbunden. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass schon die Verkettung der Glucosaminreste im Chitin durch die Stickstoffatome erfolgt. Diese Auffassung findet eine weitere Stütze in der Chitosanspaltung mit salpetriger Säure. Der durch die Zinkstaubdestillation bewirkte Ringschluss der Glucosaminreste des Chitins zum α -Methyl-N-n-hexylpyrrol (Chitopyrrol) lässt sich durch folgendes Bild wiedergeben:



11. E. BRINER et G. MALET (Genève). — *Sur le mécanisme de la peroxydation de l'oxyde d'azote.*

Les expérimentateurs qui se sont occupés de cette question ne sont pas d'accord sur l'allure des courbes représentant la marche de la peroxydation. Les uns (avec Raschig) admettent l'existence d'un changement de direction à la hauteur de la peroxydation 50 % (formation d'anhydride nitreux); les autres (avec Lunge) admettent une régularité absolue de la courbe.

La réaction étant très rapide au début, aucun des chercheurs, qui ont suivi la réaction en absorbant la partie peroxydée, n'a jusqu'ici

obtenu de points dans la région de peroxydation inférieure à 50 %, ce qui explique les divergences d'interprétation. Pour explorer cette région, les auteurs ont eu recours à des mélanges relativement très dilués en oxyde d'azote, titrant par exemple 1 à 2 % de NO comme les gaz nitreux provenant de la fixation de l'azote au moyen de l'arc électrique. Mais dans ces conditions opératoires une difficulté a surgi : l'absorption incomplète des gaz à l'état dilué. Cette difficulté a été surmontée en établissant au préalable des courbes de correction pour un dispositif d'absorption déterminé, courbes qui ont permis ensuite d'apporter aux indications erronées des absorbeurs les corrections nécessaires. Les nombreux résultats obtenus ont confirmé de tous points la régularité absolue du phénomène, car nulle part les courbes tracées sur ces résultats n'ont accusé de changement de direction. Ce point si controversé peut donc être considéré comme tranché et les formules, tirées des mesures par les procédés de la cinétique chimique, permettront de soumettre à un calcul exact la marche de la peroxydation de l'oxyde d'azote, dont dépend tout le problème de la récupération des gaz nitreux.

12. H. STAUDINGER (Zürich). — *Über die Konstitution des Kautschuks.*

Die Konstitution des Kautschuks war durch frühere Arbeiten, speziell diejenigen von Harries soweit bekannt, dass man über die Bindungsart der Isoprenmoleküle genau orientiert war; nur fehlten die Kenntnisse über die Molekülgrösse. Versuche, auf den üblichen Wegen Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, sind bei kolloidalen Körpern nicht angängig.

Harries und eine Reihe anderer Forscher nahmen an, dass sich ein kleines Molekül, ein 2-, 4- oder 8-fachpolymeres Isopren, durch Nebenvalenzen bindet und so den polymeren Kautschuk aufbaut. Dem gegenüber wird hier die Anschauung vertreten, dass sich das Isopren direkt zu dem hochmolekularen Kautschuk polymerisiert, indem hunderte von Isoprenmoleküle sich gleichartig aneinander reihen. Zum Beweis wurde Kautschuk reduziert und aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff ein gesättigter Hydrokautschuk hergestellt, der ebenfalls die Eigenschaften eines Kolloids besitzt, aber zugleich auch als hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff betrachtet werden kann. Die pyrogene Zersetzung von Kautschuk und Hydrokautschuk bringt dann weitere Beweise für die neue Auffassung über die Bildung des Kautschukmoleküls.

13. FR. FICHTER und ALBERT FRITSCH (Basel). — *Beitrag zur elektrochemischen Kohlenwasserstoff-Synthese.*

Die vor einigen Jahren mit Ed. Krummenacher aufgestellte Hypothese,¹ dass die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese bei der Elektrolyse der Salze organischer Säuren auf der intermediären Bildung und dem sofort eintretenden Zerfall von Peroxyden und Persäuren beruhe, wird in Fortsetzung der damals hauptsächlich mit Propionaten unternommenen Versuche an einigen weiteren Beispielen geprüft.

¹ Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1917. II. 178.

Das chemisch leicht, wenn auch nicht völlig rein darstellbare Succinylperoxyd $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COO} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COO} \end{array}$ zerfällt bei höherer Temperatur in Äthylen und Kohlendioxyd; dieselben Produkte liefern Alkalisuccinate bei der Elektrolyse.

Das analog dargestellte Fumaroylperoxyd zerfällt in weniger glatter Reaktion in Acetylen und Kohlendioxyd



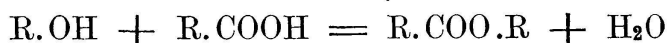
ebenfalls ein treues Abbild der Elektrolyse der Fumarate.

Das Benzoylperoxyd gibt bei der thermischen Zersetzung zirka 40 % des nach der Gleichung



zu erwartenden synthetisch entstehenden Kohlenwasserstoffs Diphenyl, ein ausgezeichneter Beleg dafür, dass die Peroxyde die Träger der Kolbeschen Reaktion sind; denn im Falle der Benzoësäure versagt die elektrolytische Synthese wegen Angriffs im Benzolkern.

Die Bildung von Estern bei der Kolbeschen Synthese, die fast regelmässig in kleinerem oder grösserem Betrag beobachtet wird, ist eine Folge des Zerfalls der Persäuren, die unter Kohlendioxydabspaltung Alkohole liefern, die sich in statu nascendi mit der in der Umgebung der Anode befindlichen freien Säure zu Estern kombinieren, nach dem allgemeinen Schema



Diese Auffassung wird gestützt durch Versuche mit Trichloressigsäure, deren Salze nach Elbs bei der Elektrolyse ausschliesslich Ester geben, und die rein chemisch kein Peroxyd, sondern nur eine leicht zersetzliche Persäure liefert.

14. K. WIDMER (Zürich). — *Über die Nitrierung des β -Methylanthrachinons.*

Kein Autoreferat eingegangen.

15. P. DUTOIT (Lausanne). — *Sur les entraînements par les précipités.*

Kein Autoreferat eingegangen.

16. H. DECKER (Lausanne). — *Das System der Arene.*

Kein Autoreferat eingegangen.