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): **108 (1927)**

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. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Freitag und Samstag, 2. und 3. September 1927

Präsident: Prof. H. RIVIER (Neuchâtel)
Aktuar: Dr. PH. SJÖSTEDT (Neuchâtel)

1. R. SCHWARZ (Freiburg i. Br.). — *Kieselsäuren und Alkalisilikate.*
Kein Referat eingegangen.

2. M. BATTEGAY (Mulhouse). — *Hypoazotide et Acylanilides.*

L'action de l'hypoazotide sur les dérivés acylés d'amines aromatiques primaires a été étudiée par H. Wieland,[1] en opérant sur l'acétanilide, en solution d'éther anhydre. Les produits de cette réaction sont le nitrate de phényldiazonium et l'acide acétique.

H. Wieland en explique le mécanisme par une intervention intermédiaire de l'éther qui réagit déjà à froid avec l'hypoazotide, pour donner, au préalable, des nitrite et nitrate d'éthyle. Cette interprétation cadre, d'ailleurs, avec la conception du même auteur, sur la constitution de l'hypoazotide dimère (N_2O_4), pour laquelle il préconise la structure symétrique ($O_2N—NO_2$).

Cette structure ne serait toutefois guère admissible, si l'obtention du composé diazoique était le résultat d'une action directe du N_2O_4, sur la molécule de l'acétanilide.

Par contre, en admettant, pour l'hypoazotide, la structure d'un nitrate de nitrosyle, l'action directe s'explique aisément; l'acétanilide donnerait naissance à une nitrosoacétanilide et à de l'acide nitrique, et ces derniers conduiraient, avec séparation de l'acide acétique, au nitrate de diazonium.

Or, en substituant à l'éther précité, les milieux rigoureusement anhydres de benzène ou mieux encore de tétrachlorure de carbone, nous supprimons toute réaction primaire avec le N_2O_4. (Ce dernier ne réagit en effet guère avec le benzène et pas du tout avec le tétrachlorure de carbone.) Nous nous trouvons, par conséquent, dans des conditions qui, d'après l'interprétation de Wieland, excluraient la formation d'un composé diazoique. Cette prévision se vérifie, en apparence du moins, lorsque nous opérons avec un excès de N_2O_4 et abandonnons la liqueur de réaction quelque temps à elle-même, à la tem-

[1] D. Chem. Ges. t. 54 (1921), p. 1776.

pérature ambiante. Dans ces conditions, il n'y a pas trace de composé diazoique, il y a formation de para- et orthonitrophénols, à côté de produits résineux.[1] Nous devons attribuer, en réalité, cette absence de composé diazoique, à sa décomposition prématurée.

Nous trouvons, par ailleurs, un appui à notre conception, dans l'étude de l'action de l'hypoazotide sur les p-toluènesulfonylanilides, où, dans certains cas, l'intervention de l'hypoazotide à l'état de nitrate de nitrosyle, n'est pas douteuse. Celui-ci se trouve en état d'équilibre avec la modification symétrique et doit également pouvoir intervenir dans la réaction avec l'acétanilide. La répétition de l'expérience exécutée avec certaines précautions, en donne la confirmation.

Nous opérons sur des quantités équimoléculaires, en milieu de CCl_4, entre 10° et 20°. La formation du composé diazoique est très nette. Les mêmes phénomènes se produisent avec les différentes acylanilides essayées.

Les dérivés p-toluènesulfonylés font toutefois exception; ils ne donnent pour ainsi dire pas de composé diazoique, mais fournissent nettement des dérivés nitrés dans le noyau aminé.[2]

L'emploi de quantités équimoléculaires de N_2O_4, et de paratoluènesulfonylanilide, conduit aux deux dérivés mononitrés en ortho et para. Un excès de l'hypoazotide provoque la formation du composé p-o-binitré. L'introduction d'un troisième groupe nitro n'a pu être réalisée jusqu'à présent que dans le cas de la métatoluidine.

L'action nitrante de l'hypoazotide semble être empêchée, d'une façon générale, dans les anilides correspondantes, où les positions para et ortho, par rapport au groupe anilido, sont occupées.

Elles subissent, par contre, facilement, une action nitrosante. La mésidide (p. de f. 169—170°), par exemple, conduit ainsi, en milieu rigoureusement anhydre de CCl_4, à la N-nitrosamine correspondante, avec un rendement de 90%.

Ce résultat remarquable ne s'explique qu'en assignant à l'hypoazotide, la structure d'un nitrate de nitrosyle ($NO_2 \cdot O \cdot NO$).

Les résultats obtenus ont été confirmés en expérimentant sur toute une série de dérivés toluènesulfonylés d'amines aromatiques primaires.

L'action de l'hypoazotide sur les dérivés correspondants d'amines secondaires donne également naissance à des produits de nitration similaires. La nitration semble y être cependant plus difficile.[3] Nous n'avons pu réaliser, jusqu'à présent, que l'obtention de produits mononitrés. Le dérivé de la monométhylorthotoluidine demeure même complètement réfractaire, tout en employant, à froid, un excès d'hypoazotide.

3. P. Karrer (Zürich). — *Über Blütenfarbstoffe.*

Kein Referat eingegangen.

---

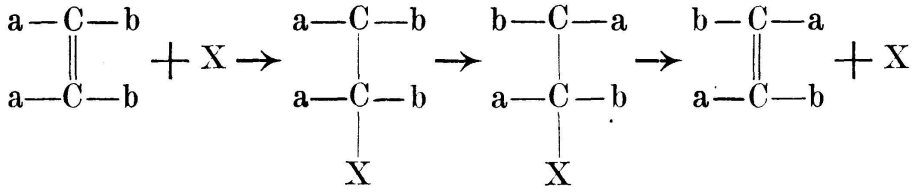
[1] Bull. Soc. Chim. t. 41 (1927), p. 146.

[2] En collaboration avec MM. W. Kern et Ch. Devillers.

[3] En collaboration avec MM. W. Kern et J. Woringer.

4. A. Berthoud et Chs. Urech (Neuchâtel). — *Transformation photochimique de l'acide allocinnamique en acide cinnamique, en présence de l'iode.*

La lumière produit souvent et spécialement en présence du brome ou de l'iode, une transformation des composés organiques à double liaison éthylénique. La modification cis se transforme en modification trans ou vice versa. Ce phénomène est resté longtemps inexpliqué. Les recherches faites dans notre laboratoire sur l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène ont mis sur la voie d'une solution. Ces recherches ont montré que la lumière a pour effet de dissocier les molécules de brome et que les atomes Br s'unissent au composé organique pour former un dérivé monobromé qui doit contenir un atome de carbone trivalent. Ce composé est instable et tant que la lumière agit, il se forme et se décompose alternativement. Ces faits induisent à penser que les transformations isomériques s'effectuent selon le schema suivant où X représente l'halogène.



Nos recherches sur la vitesse de la transposition photochimique de l'acide allocinnamique, en solution benzénique et en présence de l'iode, ont confirmé ces prévisions.

Quand l'absorption de la lumière est faible, cette vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide allo, à la racine carrée de celle de l'iode et à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Ces résultats s'expliquent si on admet le processus représenté par les équations :

$$1)\ I_2 + h\nu \rightarrow 2\,I \qquad 2)\ A + I \rightarrow A\,I \qquad 3)\ A\,I \rightarrow A'\,I$$

$$4)\ A'\,I \rightarrow A' + I \qquad 5)\ 2\,I \rightarrow I_2$$

dans lesquelles A et A′ représentent les deux formes de l'acide cinnamique.

La formation d'un dérivé intermédiaire monohalogéné dans l'addition des halogènes aux composés non saturés (ou dans la décomposition des dérivés dihalogénés), fournit sans doute aussi l'explication des phénomènes de racémisation de composés halogénés actifs, en présence des halogènes, ainsi que du fait que l'addition du brome ou du chlore aux composés non saturés à liaison double ou triple se fait souvent en position trans.

5. R. Kuhn (Zürich). — *Über Haenin.*

Kein Referat eingegangen.

6. Ch. Schweizer (Bern). — *Über die antiseptische Wirkung von künstlichen Lebensmittelfarbstoffen.*

Die antiseptische Wirkung gewisser Farbstoffe ist schon seit langem bekannt. Deshalb lag es nahe, auch die von der neuen Lebensmittelverordnung zugelassenen künstlichen Farbstoffe auf ihr Verhalten gegenüber Mikroorganismen zu prüfen.

Die Wirkung von Farbstoffen auf Mikroorganismen ist bekanntlich grundverschieden, je nachdem es sich um tote oder lebende Zellen handelt. In ersterem Falle scheint die Permeabilität der Zellmembran ganz bedeutend erhöht zu sein, da viele Farbstoffe aufgenommen werden, die nicht in die lebende Zelle eindringen. Für die antiseptische Wirkung kommt aber selbstverständlich das Eindringungsvermögen in die lebende Zelle in Betracht.

Für die Permeabilität der Membran lebender Zellen können wir eine physikalische und eine physiologische Permeabilität unterscheiden. Eine vollständig befriedigende Theorie für die physikalische Permeabilität ist noch nicht gefunden worden; es scheint aber, dass sich die Porentheorie (Plasmahaut als Molekülsieb), Lipoidtheorie (Plasmahaut als lipoides Lösungsmittel) und Absorptionstheorie (Plasmahaut als Absorptionsmittel) teilweise decken. Sobald die Zelle aus dem Ruhezustand in denjenigen der Stoffaufnahme tritt, so kommt auch die physiologische Permeabilität zur Geltung, denn wir wissen, dass bei der Assimilation Stoffe aufgenommen werden können, die sonst nicht ins Zellinnere einzudringen vermögen. Bei Desinfektionsversuchen ist meistens nur die physikalische Permeabilität von Interesse.

Auch für die Hemmung der Lebenstätigkeiten ist man sich noch nicht im klaren, ob man der Theorie der Löslichkeit in Lipoiden oder der Absorptionstheorie den Vorzug geben soll. Man hat auch versucht, die Hemmungen auf eine Veränderung der Membranpermeabilität zurückzuführen.

Für die antiseptische Wirkung können wir wohl annehmen, dass ein Antiseptikum dadurch charakterisiert ist, dass es erstens in der Zelle stärker löslich ist als in der Aussenlösung. Man hat bisher angenommen, dass der Verteilungsquotient Wasser: Zelle identisch sei mit dem Verteilungsquotienten Wasser: Lipoid. Hemmung und Abtötung stimmten aber bei unsern Versuchen nur mit ersterem überein. Neben dieser elektiven Speicherung des Antiseptikums soll in der Zelle sekundär eine Salzbildung mit den Zellinhaltsstoffen stattfinden. Mit Farbstoffen scheint diese Bindung aber nur sehr locker zu sein, da die erhaltenen Anfärbungen mit Leichtigkeit wieder ausgewaschen werden konnten.

Die praktischen Resultate der angestellten Versuche zeigten Abtötung mit den basischen Triphenylmethanfarbstoffen Fuchsin, Methylviolett B und Malachitgrün, in geringerem Grade auch mit dem basischen Monoazofarbstoff Chrysoidin. Nur Hemmung, aber nicht Abtötung, wurde mit den sauren Pyroninfarbstoffen Eossin, spritlösliches Eosin und Phloxin P erzielt. Diese Farbstoffe könnten also vielleicht als Konservierungs-

mittel in Betracht kommen, anderseits ist es aber fraglich, ob sie nicht auch auf den menschlichen Organismus schädlich wirken.

7. E. GEIGER (Mailand). — *Nitrone des Iso- und Hydrokautschuks und der Iso- und Hydroguttapercha.*

In benzolischer Lösung lagern sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze Nitrosobenzol, o-, m-, p-Nitrosotoluol, o Nitrosoanisol, o Nitrosobenzoesäureester, p Nitrosodimethylanilin, p Nitrosomonomethylanilin, p Nitrosodiphenylamin und p Nitroso-o-toluidin an die Doppelbindung von Kautschuk und Guttapercha an. Bei den Nitrosoderivaten, die als Substituent eine Aminogruppe oder substituierte Aminogruppe enthalten, reagiert nur 1 Molekül der Nitrosoverbindung pro Doppelbindung, während es bei den andern deren 3 sind. Bei der ersten Gruppe lagert sich das primäre Additionsprodukt in das stabile Nitron um, während dasselbe der 2. Gruppe ein weiteres Molekül Nitrosoderivat zu dem entsprechenden Hydroxylamin zu reduzieren vermag, das sich dann mit einem 3. Molekül zu einem Azoxylbenzolderivat umsetzt. Die Derivate der ersten Gruppe enthalten keine Doppelbindung mehr in dem Isoprenrest, während die der 2. eine solche in verschobener Stellung zur ursprünglichen des Kautschuks enthalten. Die Anlagerungsfähigkeit ist nur auf reine Nitrosoderivate beschränkt, Nitrosophenole und Nitrosonaphtylamine reagieren nicht. Die Anlagerungsprodukte von substituierten p Nitrosoanilinen geben mit Säuren wasserlösliche Ammoniumsalze. Die Derivate der ersten Grüppe wirken katalytisch auf die S. Vulkanisation und sofern ihre Zersetzungspunkte oberhalb 140° liegen, verändern sie sich nicht während des Vulkanisationsprozesses. Die Produkte haben die Konstitution von Nitronen. Sie setzen sich mit Phenylhydrazin zu den Hydrazonen des Keto-iso- und Keto-hydro-Kautschuks um. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen und röntgenographischen Aufnahmen sind diese Verbindungen hochmolekular.

8. HANS HURTER (Basel). — *Die Elektrolyse von bleihaltigem Glas.*

A. Heydweiller [1] und ebenso Ch. A. Kraus [2] beobachteten bei der Elektrolyse von Glas in Bleisalzschmelzen, dass das Glas ein milchiges Aussehen erhält und zugleich porös und brüchig wird. Sie schlossen daraus, dass bei der Elektrolyse als Ersatz des ausgeschiedenen Natriums Blei in das Glas hineinwandere. Vorliegende Untersuchung verfolgte den Zweck, diese Angaben quantitativ nachzuprüfen. Die sowohl an bleihaltigen als auch an bleifreien Glühlampengläsern nach der Burt-Warburg'schen Methode [3] in einer Schmelze von Bleibromid-jodid vorgenommenen Messungen bestätigen zwar die früher gemachten Beobachtungen, ergeben jedoch, dass nur minimale Mengen Blei in Glas hineinelektrolysiert werden können, und dass die Umsetzungen dem Faraday'schen Gesetz nicht entsprechen. (Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.)

---

[1] A. Heydweiller und F. Kopfermann, Ann. Physik 32, 739 (1910).
[2] Charles A. Kraus and Edward H. Darby, J. Am. Chem. Soc. 44 II, 2783 (1922).
[3] H. Hurter, Helv. Chimica Acta 9, 1069 (1926).

9. F. G. MÜLLER (Winterthur). — *Diacetylen als Produkt pyrogener Zersetzungen.*

Das Diacetylen (Butadiin), C_4H_2 bzw. $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$, war bis vor kurzem ein nur wenig beschriebener Körper. Es ist schwer zugänglich, es wurde 1885 erstmals von Baeyer beobachtet. In neuerer Zeit ist Diacetylen fast gleichzeitig von verschiedenen Chemikern untersucht worden (1925 von Lespieau und Prévost, Paris, 1925 vom Vortragenden, 1926 von Straus und Kollek, Breslau).

Nach den Untersuchungen des Vortragenden schmilzt das Diacetylen bei —37 bis —36°, es kann nur bei tiefer Temperatur unverändert aufbewahrt werden, es polymerisiert ausserordentlich leicht zu einer schwarzbraunen amorphen Masse.

Der Vortragende erhielt das Diacetylen durch elektropyrogene Zersetzung des Aethylalkohols: ein elektrischer Lichtbogen brennt in flüssigem Alkohol, die Zersetzungsprodukte werden durch den siedenden Alkohol abgeschreckt und der weiteren Einwirkung der hohen Temperatur entzogen. Es gelingt so empfindliche Reaktionsprodukte, wie Diacetylen, zu isolieren. Zur Abscheidung des Diacetylens werden die gasförmigen Zersetzungsprodukte durch einen auf —40° gehaltenen Kühler geleitet, aus dem Kondensat wird mit ammoniakalischer Silberlösung gelbes Silbersalz ausgefällt und aus diesem durch Salzsäure ein gasförmiges Gemisch verschiedener Acetylene erhalten. Die Isolierung des Diacetylens aus diesem Gemisch geschieht in einer Hochvakuumapparatur durch fraktionierte Kondensation unter Anwendung von flüssiger Luft und CO_2-Aethermischungen.

Auch bei der Zersetzung von Aceton war Diacetylen nachweisbar, ebenso ergab Terpentinöl etwas Diacetylen, allerdings verunreinigt durch Pentin und Propin. Benzol elektropyrogen zersetzt lieferte 0,03 % reines Diacetylen, daneben wurden auch Diphenyl und Phenylacetylen beobachtet. Aus Benzol wird durch Abspaltung von Wasserstoff freies Phenyl gebildet, durch Zertrümmerung des Moleküls entsteht ferner Acetylen und aus diesem durch Abspaltung von Wasserstoff freies Acetylenyl. Die freien Radikale kombinieren sich zu den drei Verbindungen Diacetylen, Diphenyl und Phenylacetylen:

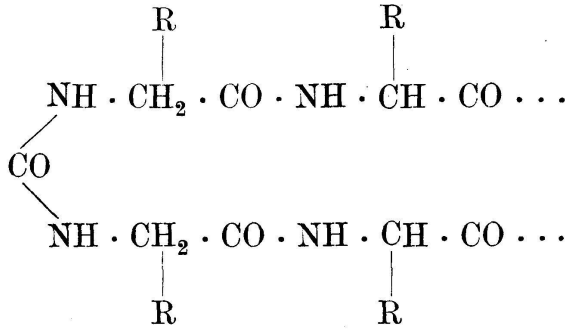
$$C_6H_6 \longrightarrow {-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$$
$$\searrow \longrightarrow C_6H_5{-}C{\equiv}CH$$
$$C_6H_6 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow {-}C{\equiv}CH \longrightarrow CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Wird Benzol bei Rotglut pyrogen zersetzt, so ist kein Diacetylen nachweisbar, auch die pyrogene Acetylenkondensation liefert kein Diacetylen; aus Leuchtgas kann kein Diacetylen abgeschieden werden. Das Diacetylen ist gegen hohe Temperaturen viel zu empfindlich, als dass es bei der gewöhnlichen Art der pyrogenen Zersetzung entstehen könnte. Wird die Zersetzung durch einen in flüssigem organischem Material brennenden elektrischen Lichtbogen bewirkt, so werden die Zersetzungsprodukte abgeschreckt und es gelingt, das Diacetylen zu fassen. Bei

der elektropyrogenen Zersetzung organischer Verbindungen dürfte die Bildung von Diacetylen eine ganz allgemeine Reaktion sein.

10. Ch. Gränacher (Zürich). — *Über Carbonyl-aminosäure-anhydride.*

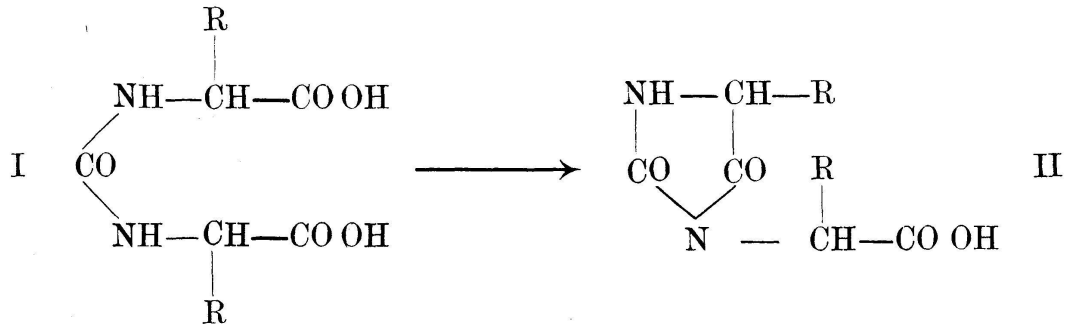
In den neueren Arbeiten, die sich mit dem Konstitutionsproblem der Proteine befassen, ist u. a. die Frage über das Vorkommen von Polypeptid-diureiden in den Eiweisstoffen, etwa vom Typus



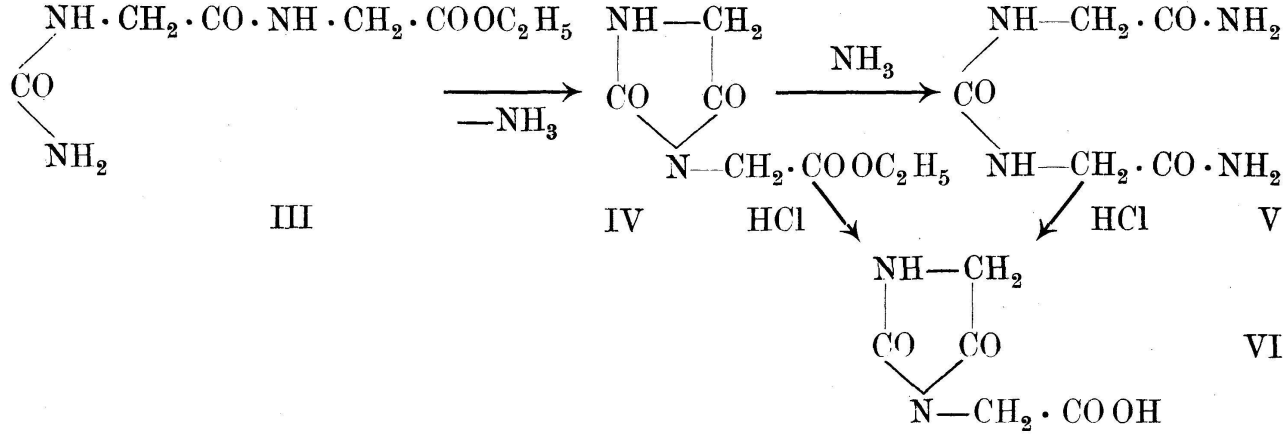
in den Vordergrund des Interesses getreten. (P. Brigl, St. Goldschmidt, E. Abderhalden.)

Folgende Untersuchungen hatten als Ziel, einen experimentellen Weg zu finden, um die An- oder Abwesenheit von Carbonyl-aminosäurederivaten in Proteinstoffen festzustellen.

Bei Aminosäure-diureiden ist die Möglichkeit zur Bildung einer Anhydridform gegeben, nach folgendem Schema:



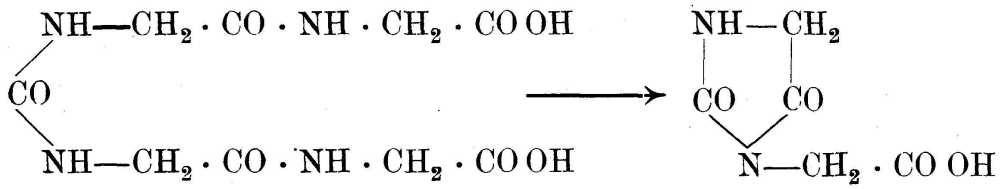
wobei 3,5-Hydantoinderivate resultieren müssen. Typen derartiger Hydantoinverbindungen sind bisher keine bekannt gewesen, es wurde daher zunächst der 3-Hydantoinessigsäureæthylester IV durch Ammoniakabspaltung aus dem Carbamidoglycylglycinester III gewonnen:



Durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester IV wird das Carbamidodiessigsäurediamid V erhalten, das seinerseits durch saure Hydrolyse wieder in die Hydantoin-3-essigsäure VI übergeht. Dieselbe zeichnet sich durch grosse Säurebeständigkeit aus. Durch Kondensation derselben mit Benzaldehyd und nachherige Hydrierung gelingt es, das Hydantoinderivat zu gewinnen, das dem Anhydrid des Carbonyl-phenylalaninglycins entspricht, das ebenfalls ausserordentlich säurebeständig ist.

Der leichte Ringschluss zu Hydantoinderivaten bei der sauren Hydrolyse ist nicht nur auf die Derivate der Carbamidoessigsäure beschränkt, auch die entsprechenden Alanin- und Leucinverbindungen geben die entsprechenden Hydantointypen II.

Schliesslich führen nicht nur einfache Diureido-aminosäurekörper bei der sauren Hydrolyse zum Hydantoinring, sondern auch Carbonyl-bis-peptide, z. B.



Daraus ergibt sich, dass, wenn in den Proteinstoffen Carbonyl-polypeptidderivate vorkommen, in den entsprechend gewonnenen Säurehydrolysaten derselben Hydantoinderivate vom obigen Typus gefunden werden müssen, deren Auffindung nicht allzu grosse Schwierigkeiten bereiten sollte, da sie sich in ihren chemischen Eigenschaften wesentlich von den übrigen Hydrolysenprodukten unterscheiden.

Systematische Untersuchungen an Proteinstoffen sind im Gange.

Schliesslich wurden die Hydantoinderivate vom besprochenen Typus auch der Hypobromittitration nach St. Goldschmidt unterworfen, wobei sich Kurven ergeben, die denjenigen des Diketopiperazins ähnlich sind. Auch die von Karrer und Gränacher früher beschriebenen als Anhydridform von Peptidmodellen auffassbaren Oxazolderivate, und ein von Gränacher hergestelltes Imidazolidonderivat ergeben einen raschen Anfangsverbrauch an Hypobromit.

11. GULBRAND LUNDE (Oslo). — 1. *Über die Jodausscheidung durch den Harn von Bewohnern eines norwegischen Kropfgebietes.*

Es wurde die Jodausscheidung durch den Harn von Bewohnern des Kropfgebietes Sandsvaer in Norwegen bestimmt. Die Ermittlung des Jods geschah nach der Methode Th. von Fellenbergs. Aus der im Nachtharn gefundenen Jodmenge wurde die Jodausscheidung in 24 Stunden berechnet, unter der Voraussetzung, dass in jeder Stunde gleichviel Jod ausgeschieden wurde.

Der Zweck der Untersuchung war der, ein Bild darüber zu gewinnen, wie gross die Jodmenge sei, die in diesem Gebiet mit der Nahrung täglich aufgenommen wird. Es wurden deshalb erwachsene, gesunde Männer untersucht, also keine Kropfträger. Die Personen

wurden von Herrn Prof. Nicolaysen, Oslo, und den Ärzten der Ortschaften ausgewählt. Es wurden im ganzen 65 Personen aus 10 verschiedenen Ortschaften untersucht. Es wird die gefundene mittlere Jodausscheidung in 24 Stunden für jede Ortschaft unten angegeben, wobei die Zahl der Schulkinder mit Vergrösserung der Schilddrüse (nach den Untersuchungen von Nicolaysen) in Prozenten beigefügt ist:

γ Jod in 24 Stunden	40, 48, 29, 39, 64, 48, 56, 65, 87, 61
Kropf in % bei Schulkindern	60, 55, 54, 54, 43, 40, 39, 37, 36, 30

Nach von Fellenberg beträgt die Jodausscheidung bei Bewohnern des kropffreien Vik i Sogn am Sognefjord 173 γ in 24 Stunden.

Zum Vergleich sei angeführt, dass von Fellenberg bei Bewohnern des nahezu kropffreien Dorfes Effingen 64 γ Jod in 24 Stunden fand, und für die stark verkropften Dörfer Kaisten und Hunzenschwil 19 bzw. 17 γ. Ferner fand er bei der Ligurischen Küste (kropffrei) 112 γ.

Die gefundenen Zahlen für die Jodausscheidung im norwegischen Kropfgebiet stehen im schönsten Einklang mit den für die Schweiz ermittelten Werten. Auch für Sandsvaer in Norwegen sind nämlich die Zahlen kleiner als für kropffreie Ortschaften.

Es zeigte sich allgemein, dass diejenigen Personen, die auch Meerfische essen, bedeutend grössere Jodmengen ausscheiden als diejenigen, die nicht oder kaum Fische essen. Dabei ist zu bemerken, dass die Versuchspersonen am Tage, bevor die Harnprobe genommen wurde, meistens keine Fische gegessen hatten, woraus wir schliessen können, dass es sich bei denjenigen, die Fische essen, nicht um eine gelegentliche hohe Jodausscheidung, bedingt durch jodreiche Nahrungsmittel, handelt, sondern um einen regeren Jodstoffwechsel überhaupt.

2. *Über den Jodgehalt von Nahrungsmitteln.* Es ist von mehreren Forschern bereits festgestellt worden, dass die Konzentration des Jods in der ganzen Natur in Kropfgegenden eine viel geringere ist als in den kropffreien Zonen (Chatin). Es ist später mit einwandfreien, analytischen Methoden festgestellt, dass ganz besonders die Nahrungsmittel der Kropfzonen jodärmer sind als die der kropffreien Gegenden (Th. von Fellenberg, J. F. McClendon, Hercus, Benson, Carter und Roberts).

Es ist ferner bekannt, dass Meerfische besonders jodreich sind (Bourcet, Tressler und Wells). Es kommt auch der endemische Kropf in Küstengegenden, wo allgemein Meerfische regelmässig gegessen werden, fast ausnahmslos nicht vor. Auf die erhöhte Jodausscheidung durch den Harn beim Genuss von Fischen vergl. vorstehendes Referat.

Es wird gezeigt, dass der Jodgehalt der Fische bei der Herstellung von Stockfisch und Klippfisch sowohl als von Fischkonserven nicht verloren geht. Stockfisch und Klippfisch sind vielmehr besonders jodreich. Der Klippfisch enthält von 1,2—2,0 mg Jod im kg (2,0—3,6 mg/kg Trockensubstanz), der Stockfisch 2,4—19 mg Jod im kg (2,9—24 mg/kg Trockensubstanz).

Beim Auswässern des Klippfisches, wie es bei der Zubereitung geschieht, werden etwa 70 % des Gesamtjods ausgelaugt; es bleiben also 30 % des Gesamtjods im Rückstand oder 0,4—0,6 mg/kg roher Fisch. — Der Stockfisch verliert beim Auswässern etwas unregelmässigere Mengen, die sich nach dem ursprünglichen Jodgehalt zu richten scheinen. Es bleibt 0,6—1,2 mg Jod im kg im ausgelaugten Fisch.

Verschiedene Fischkonserven enthielten: „Brisling“ (norwegische Sardinen) 0,2—0,3 mg/kg (0,4—0,9 mg/kg Trockensubstanz), „Kippers“ (geräucherte Heringe) 0,3—0,5 mg/kg (0,9—1,4 mg/kg Trockensubstanz), „Fiskeboller“ (Fischklösse), Gesamtinhalt 0,8 mg/kg (7,7 mg/kg Trockensubstanz), Fischklössen ohne den Fischkraft 1,1 mg/kg (6,6 mg/kg Trockensubstanz).

Es können sowohl frische als konservierte Fische für die Kropfprophylaxe empfohlen werden. In Norwegen wird für einen erhöhten Verbrauch von Fischen und Fischprodukten von der Bevölkerung der endemischen Kropfgebiete gearbeitet.

12. L. Ruzicka (Utrecht), (mitbearbeitet von W. Brugger, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Stoll). — *Über die Bildung hochgliedriger Kohlenstoffringe.*

Im Anschluss an frühere Untersuchungen wurden die Monoketone des 19-, 20-, 21- und 29-Ringes synthetisch aus den Yttrium- oder Thoriumsalzen der betreffenden Polymethylendicarbonsäuren gewonnen. Es wurden ferner das Cyclo-decanon und das Cyclo-undecanon in reinem Zustande hergestellt. Von folgenden Ketonen wurden die Dichten [1] bestimmt: 10-R. 0,958, 11-R. 0,948, 21-R. 0,896, 29-R. 0,889. Das Maximum der Dichte in der Reihe der cyclischen Ketone liegt also beim 8,9 und 10-R., deren Dichte nahezu übereinstimmt. Bei den höheren Ketonen nimmt dann die Dichte kontinuierlich ab. Die Ursachen dieser Abnahme können nicht rein dynamische sein, sondern es muss auch der räumliche Bau der Ringsysteme eine Rolle spielen.

Die Bildung der cyclischen Ketone aus den dicarbonsauren Salzen wird durch die Annahme des ursprünglichen Vorliegens von cyclischen Metallsalzen der Dicarbonsäuren erklärt. Die Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems müssten dann besonders zur Bildung solcher cyclischen Metallsalze neigen. Das relativ grosse Atomvolumen bei relativ kleinem Molekularvolumen der Salze dieser Metalle mag für diese Erscheinung massgebend sein. Es müssen in den Metallsalzen der Dicarbonsäuren auch solche Anteile vorhanden sein, die Ringe aus 2 Molekülen Dicarbonsäure mit 2 Metallatomen enthalten, denn es konnten in einer Reihe von daraufhin untersuchten Fällen neben den Monoketonen die betreffenden dimolekularen cyclischen Polymethylendiketone beobachtet werden: neben den Ketonen des 8-, 9-, 10-, 11- und 15-R. die Diketone des 16- bis 30-R. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde durch Abbau bewiesen. Das Diketon und der Kohlenwasserstoff des 30-R. sind krystallisiert.

[1] Es sind hier die auf 20° umgerechneten Werte angegeben.

Es wurde beobachtet, dass der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen analogen cyclischen und aliphatischen Ketonen mit steigender Zahl der Ring- bezw. Kettenglieder immer ausgeprägter wird, so dass z. B. das Cyclo-nonakosanon in kurzer Zeit eine quantitative Semicarbazonbildung zeigt, während das Di-tetradecylketon unter denselben Bedingungen praktisch überhaupt kein Semicarbazon liefert.

13. A. Stoll, E. Suter und W. Kreis (Basel). — *Zur Kenntnis von Scillaren.*

Mit Scillaren haben wir vor etwa 6 Jahren den von unwirksamen Substanzen befreiten, am Herzen wirksamen Stoff der Meerzwiebel, Bulbus Scillae, bezeichnet. Obschon die Meerzwiebel seit dem frühen Altertum als Heilmittel geschätzt war und obschon es in den letzten 100 Jahren nicht an Versuchen gefehlt hat, den wirksamen Stoff in reiner Form darzustellen und seine Eigenschaften kennenzulernen, so waren wir bisher über die chemische Natur der wirksamen Scillasubstanz völlig im ungewissen, während die Digitalisglykoside in jahrzehntelangen Arbeiten rein dargestellt, kristallisiert und näher untersucht worden waren. Die zahlreichen Versuche, den herzwirksamen Stoff der Scilla in reiner Form zu gewinnen, hatten alle fehlgeschlagen.

Unter Anwendung der schonenden Methoden zur Isolierung von empfindlichen Naturstoffen ist es uns zum erstenmal gelungen, die natürliche aktive Substanz der Meerzwiebel frei von inaktiven Begleitern herzustellen und in ihrer Gesamtheit zu fassen. Ein Abfall in der Gesamtwirksamkeit, gemessen durch die physiologische Bestimmung in sogenannten Froschdosen (F. D.), ist nur eingetreten, als der aus sorgfältig getrockneter Droge hergestellte Extrakt mit gerbstoffällenden Mitteln behandelt wurde. Durch die Beseitigung der Gerbstoffe geht die Wirksamkeit der aktiven Substanz um etwa $^1/_3$ zurück; durch erneuten Zusatz von Gerbstoffen erreicht man wieder die ursprüngliche Wirksamkeit; eine Veränderung der wirksamen Substanz selbst hat also auch bei der Gerbstoffreinigung nicht stattgefunden. Die Isolierungsverfahren sind im einzelnen in bereits veröffentlichten Patenten beschrieben. Die von E. Suter auf die wirksame Substanz der Scilla übertragene Liebermannsche Farbreaktion mit Essigsäure-Anhydrid und konz. Schwefelsäure hat uns bei dem Versuch zur Reindarstellung des aktiven Stoffes wertvolle Dienste geleistet und die relativ umständliche physiologische Wertigkeitsbestimmung am Frosch weitgehend ersetzt. Sorgfältige Auswahl unverdorbenen Ausgangsmaterials, Vermeidung höherer Temperaturen und schädlicher chemischer Einflüsse sind wichtige Faktoren bei den Isolierungsmethoden.

Die Untersuchung des reinen Stoffes hat die früher schon vermutete, aber nicht bewiesene Annahme der Glykosidnatur der aktiven Meerzwiebel-Substanz bestätigt. Das reine Glykosid ist aber kein einheitlicher Stoff, es besteht zum mindesten aus zwei einander hartnäckig begleitenden, in getrennter Form, aber doch von einander stark verschiedenen Komponenten, deren Trennung anfangs weniger vollständig,

mit sorgfältig ausgearbeiteten Methoden schliesslich säuberlich gelungen ist. Die Liebermannsche Farbreaktion hat auch bei der Komponententrennung beste Dienste geleistet. Der schwerer lösliche Anteil, der etwa $^2/_3$ des Gemisches ausmacht, das Scillaren A gibt mit Essigsäure-Anhydrid und konz. Schwefelsäure eine anfangs karminrote, dann smaragdgrüne Farbe, während die leichter lösliche Komponente, das Scillaren B, mit demselben Reagens eine rein blaue Färbung gibt.

Das Scillaren A kristallisiert aus Holzgeist mit $6^1/_2$ % CH_3OH in glänzenden 4- und 6-eckigen Tafeln. Es ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Wasser, schwer löslich bis unlöslich; am leichtesten löst es sich in wasserhaltigem Alkohol. Eine 5%ige Lösung in Wasser — Alkohol 1 : 3 zeigt für $[\alpha]_{20}^{D} = -78°$. Das Glykosid A unterliegt leicht einer Hydrolyse, schon in rein wässriger Lösung beim Erwärmen und verliert dabei stark an Wirksamkeit. Die planmässige hydrolytische Spaltung in alkoholisch-wässriger Lösung führt in erster Stufe zu einem schön kristallisierenden Aglykon — Scillaridin A und einer Biose, die bei weiterer Spaltung in wässriger Lösung mit verd. H_2SO_4 in Rhamnose und Glykose zerfällt. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichts-Bestimmung des Glykosids und seines Aglykons und die quantitative Bestimmung und Identifizierung der Spaltprodukte führten zu folgender Spaltungsgleichung:

$C_{36}H_{52}O_{13}$ Scillaren A
$\downarrow + H_2O$
$[C_{24}H_{32}O_4] + C_{12}H_{22}O_{10}$
$\downarrow - H_2O$ $\quad\quad \downarrow + H_2O$
$C_{24}H_{30}O_3 \quad\quad C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$
Scillaridin A Glykose Rhamnose
Subl. $\downarrow - H_2O$
$C_{24}H_{28}O_2$ Anhydroscillaridin A

Der Körper $C_{24}H_{32}O_4$ ist nicht gefasst, er entsteht wohl nur intermediär, verliert aber sogleich 1 Molekül Wasser und geht in $C_{24}H_{30}O_3$, das Scillaridin A über, das beim Erhitzen im Hochvakuum auf 180—200° ein Sublimat liefert und dabei unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser in $C_{24}H_{28}O_2$, Anhydroscillaridin A übergeht.

Mit verdünntem Natriummethylat liefert Scillaridin A eine Methoxylverbindung, doch scheint dieser Vorgang von einer weiter eingreifenden Reaktion begleitet zu werden; bei der Entmethylierung wird kein unverändertes Scillaridin A zurückerhalten; die Liebermannsche Farbreaktion fällt verschieden aus. Scillaridin A und sein Anhydrid sind im ganzen träge reagierende Substanzen; die grosse Beständigkeit der Anhydridgruppen lässt die Bildung von Oxydringen zwischen je zwei Oxydgruppen in γ- oder δ-Stellung zueinander vermuten. Ungesättigte Bindungen scheinen dem Scillaridin A zu fehlen. Es ist in den

meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Wasser praktisch unlöslich; es ist beinahe unwirksam. — Die leichte Spaltbarkeit des Glykosids unter Bildung eines fast unwirksamen Aglykons gibt einen wichtigen Grund an für die geringe Wirksamkeit schlecht getrockneter Meerzwiebel und unsorgfältig daraus bereiteter Präparate.

Der in Wasser und den Alkoholen leicht lösliche Anteil, den wir vorläufig mit Scillaren B bezeichnen, macht gewichtsmässig etwa $^1/_3$ des Scillagesamtglykosids aus; doch zeigt B gegenüber A eine um etwa 60% gesteigerte Toxizität am Frosch und an der Katze. Die Krystallisation der Komponente B gelang bisher nicht. Wahrscheinlich ist dieselbe kein einheitlicher Körper. W. Kreis konnte daraus zwei chemisch und physikalisch voneinander verschiedene Fraktionen von ungefähr gleicher Wirksamkeit gewinnen. Die Untersuchung darüber wird fortgeführt.

Das Scillaren B ist gegenüber hydrolytischen Agentien viel resistenter als A; es liefert bei der Spaltung, wenn auch in geringer Ausbeute, ein schön krystallisierendes Aglykon, das Scillaridin B von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$, das im Gegensatz zum Aglykon A leichter löslich ist und eine ziemlich starke Wirksamkeit aufweist.

Die an den reinen Substanzen gewonnenen Erkenntnisse erklären manchen Misserfolg früherer Versuche zur Isolierung des reinen herzwirksamen Stoffes aus der Meerzwiebel und die geringe Wirksamkeit mancher galenischer Präparate. Sie geben uns die Mittel in die Hand, bei der technischen Herstellung, der Dosierung und der Lagerung des Scillarens für medizinische Zwecke eine weitgehende Kontrolle auszuüben. Neben diesem praktischen Zweck, den unsere Untersuchungen verfolgten, liefern sie einen wissenschaftlichen Beitrag zur Kenntnis der für die Medizin so ausserordentlich wichtigen Herzglykoside.

14. E. Briner, G. Lunge et A. Mirimanoff (Genève). — *Sur la réaction du peroxyde d'azote avec l'anhydride sulfureux.*

En se servant des méthodes de travail élaborées au Laboratoire de Chimie technique et théorique pour l'étude des gaz liquéfiés et corrosifs, les auteurs ont repris l'examen du système SO_2 — NO_2 (N_2O_4). Contrairement à ce que d'autres auteurs indiquent, ils ont constaté que NO_2 et SO_2 réagissent déjà à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, si l'on attend suffisamment longtemps, en donnant un corps blanc; la pression contribue seulement à accélérer fortement la réaction. Celle-ci, selon la loi d'action des masses, doit devenir et devient effectivement très rapide si les deux corps sont en présence à l'état liquide, par suite des très fortes concentrations réalisées. La marche de la réaction a été alors mesurée par l'accroissement des pressions. La pression peut atteindre 100 atm. et plus, si l'ampoule contenant le système est bien remplie, et surtout s'il y a excès de SO_2. En raison de la forte pression produite, le corps gazeux dégagé par la réaction ne peut être de l'anhydride nitreux, N_2O_3, car celui-ci se condense déjà vers 0^0 à la pression atmosphérique. Il ne peut s'agir

que d'un gaz permanent, c'est-à-dire non liquéfiable à la température ordinaire. En fait il a été reconnu par les propriétés chimiques et physiques que le gaz dégagé était de l'oxyde d'azote NO.

En ce qui concerne le solide blanc formé, l'analyse a démontré qu'il répondait à la formule brute $S_2 N_2 O_9$, en sorte que l'équation de sa formation est:

$$2\ SO_2 + 3\ NO_2 = S_2 N_2 O_9 + NO$$

On a trouvé que la tonalité thermique de cette réaction a la valeur 93 Cal. Cette forte exothermicité explique l'allure explosive que peut prendre la réaction.

Quant à la constitution du corps $S_2 O_9 N_2$, la valeur et la nature de l'acidité de sa solution aqueuse conduisent à l'assimiler à un anhydride de l'acide nitrosylsulfurique. Les auteurs poursuivent l'étude des propriétés physiques et chimiques de ce corps, ainsi que celles de ses réactions avec divers corps inorganiques et organiques.

15. E. Briner et O. Agathon (Genève). — *Sur l'ammoniacation des phénols.*

En complément de leur communication sur ce sujet, présentée l'année dernière, les auteurs annoncent que divers phénols mis en présence de l'ammoniac à des pressions croissantes sont susceptibles de s'adjoindre successivement plusieurs molécules d'ammoniac. Par exemple, l'ortho-nitrophénol forme tout d'abord un mono-ammoniacate rouge, puis un tri-ammoniacate jaune. A ce point de vue, les ammoniacates des phénols sont donc comparables aux ammoniacatés inorganiques.

16. E. Cherbuliez (Genève). — *Sur la séparation des acides mono-aminés résultant de l'hydrolyse des protides.*

Par étherification et acétylation successives, les acides α-mono-aminés, qui jouent un rôle si important parmi les produits d'hydrolyse des matières protéiques, sont transformés en dérivés du type suivant:

$$R - \underset{\displaystyle COO\,C_2 H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H - NH - CO\,CH_3$$

Ces éthers acétylés sont très stables et se laissent notamment distiller dans un vide de 1 mm, sans décomposition aucune même pour des dérivés de poids moléculaire élevé. Ainsi, l'éther acétylé de l'acide aspartique, $COO\,C_2 H_5 - CH_2 - CH(NH - COCH_3) - COO\,C_2 H_5$, passe, sous 1 mm de pression, à **140°**; le dérivé de la tyrosine, $HO\,C_6 H_4 - CH_2 - CH(NH - COCH_3) - COO\,C_2 H_5$ passe à **184°**.

La transformation d'un amino-acide en éther acétylé se fait facilement et avec un rendement excellent, même à partir d'un mélange tel qu'on l'obtient par hydrolyse d'un protide; ces dérivés permettent d'effectuer des fractionnements répétés. On peut espérer que cette suite d'opérations constituera un nouveau procédé de séparation des acides mono-aminés résultant de l'hydrolyse des matières protéiques.

17. P. FERRERO (Genève). — *Recherches sur la chloruration de la naphtaline.*

La mise en œuvre du chlore est à l'ordre du jour en chimie organique: Si les synthèses à partir des dérivés chlorés du benzène ont trouvé de nombreuses applications techniques, celles à partir des dérivés chlorés naphtaléniques, elles, ne sont pas réalisées dans l'industrie. La difficulté de préparer à l'état techniquement pur et à bas prix l'*α* chlornaphtaline, les résultats insuffisants obtenus par chloruration subséquente de naphtalines substituées, expliquent l'absence d'études systématiques dans ce domaine et les emplois très restreints de ces dérivés.

Nous avons pensé reprendre ce problème de la chloruration de la naphtaline,[1] et étendre à cette chloruration les méthodes catalytiques en phase gazeuse qui par ailleurs nous avaient conduit à d'intéressants résultats. Nous renvoyons au travail déjà cité pour la description de l'appareillage qui nous a permis de réaliser cette chloruration, et pour l'exposé du traitement des produits de réaction.

La chloruration a été effectuée premièrement sans catalyseur: La température optima de réaction est de 350°, le meilleur rapport moléculaire de 1,5 mol. de chlore par mol. de naphtaline, et le débit le plus favorable, dans les conditions d'appareillage réalisées, de 15 Lh. de chlore. Le rendement théorique sur la naphtaline de départ en *α* chlornaphtaline est alors d'env. 60%, et celui sur la naphtaline consommée de 85%.

La présence d'iode, comme catalyseur, est très favorable. La quantité optima de catalyseur est de $^1/_2$ % en poids par rapport à la naphtaline, et dans ces conditions, av. les mêmes températures et rapports mol. que précédemment, le débit le meilleur passe de 15 à 20—22 Lh. de chlore, ce qui souligne l'activation de la chloruration. Les rendements théoriques sur la naphtaline de départ et la naphtaline consommée atteignent 70 et 94%. L'iode se récupère totalement av. la naphtaline non consommée.

Le fer ($FeCl_3$), type de catalyseur métallique, active également la chloruration, cependant, contrairement à l'iode, au profit de la polychloruration. Le $FeCl_3$ en outre distille à cette température, ce qui rend son emploi impossible. La présence de masses de contact comme la porcelaine poreuse, ou le charbon de bois, oriente aussi vers la polychloruration, et n'est pas à retenir.

La naphtaline non transformée se récupère facilement, soumise à une nouvelle chloruration elle permet de retrouver telle quelle l'*α* chlornaphtaline qu'elle contient toujours encore: le rendement sur la naphtaline transformée correspond donc au rendement pratique.

La méthode habituelle en phase liquide (100—200°), en présence d'iode, donne des résultats de l'ordre de 10% inférieurs, la réaction et le contact avec le chlore sont ici trop prolongés, il y a davantage de naphtaline transformée, mais également davantage de produits supé-

[1] R. Wunenburger — Thèse — Lab. Chim. Techn. — Genève 1927.

rieurs, et l'absence de catalyseur accentue encore le déficit. Mais l'iode ici n'est pas employable, il s'en produit entre autre de trop fortes pertes par entraînement avec le chlore. Le $FeCl_3$ par contre est utilisable, mais oriente vers la polychloruration d'une façon très marquée.

Cette chloruration catalytique en phase gazeuse s'est révélée fructueuse et nous nous proposons de la généraliser à d'autres dérivés organiques stables à ces températures. En ce qui concerne l'*a* chlornaphtaline elle-même, nous en recherchons les applications, notamment par substitution.

18. C. Schall und Ch. Tieme-Wiedtmarckter (Leipzig). — *Anodisches Nickel-(Kobalt-) Triacetat und Kolbes Reaktion.*

Auf Grund gewonnener Erfahrung wurde eine innen gekühlte Platinanode im Diaphragma verwendet, sowie reine, nach ausgearbeitetem Verfahren mit Bortriacetat entwässerte Essigsäure, Schm. P. 16, 604°, $X_{18} \cdot 10^{-8} = 2{,}9$, gesättigt mit trocknem Ni-(Co-) Diacetat (ersteres anscheinend in zwei Modifikationen erhältlich). Es entstanden aus noch unermitteltem Grunde an Stelle der früher als einfache angesehenen Triacetate des Ni (Co) (C. Schall und H. Markgraf, Trans. Am. El. S. 45, 611—1923) solche mit dreifachem Mol. Gew., welche bei Co stufenweise Hydrolyse, bei Ni leichte zu Ni-Diacetat, bei Co wie Ni jedoch Fällung durch Natriumplatinchlorid zeigten, analog Fe- und Cr-Triacetat (R. F. Weinland und H. Reihlen, Z. anorg. Chem. 82, 426—1913). Wie diese komplex konstituiert (l · c ·), sind daher auch die neuen Triacetate, als $\{Ni_3 (CH_3 COO)_6\} (CH_3 COO)_3$ und entsprechende Co-Verbindung auffassbar. Als Ursache ihrer Entstehung ist anodische Oxydation durch entladene Anionen des Wassers (statt der Essigsäure), das durch den Prozess regeneriert wird, anzusehen, da die Ni-Verbindung durch Ozon darstellbar und die beschriebene essigsaure Ni-Acetatlösung den Strom mit 0,3—0,5 M. A. bei 110 V stundenlang ohne Triacetatbildung leitet. Auf Zusatz aber von ca. 0,1 % Wasser erfolgt diese unter eben merklichem Ozongeruch, bei 0,25 % mehr mit 100 % Maximal-Stromausbeute, alsbald auf Null herabsinkend unter Auftreten von Glykol-, Glyoxyl-, Bernstein- und Oxal-Säure. Die Oxydation findet wahrscheinlich an einem sauren Salz, z.B. $Ni (CH_3 COO)_2 (CH_3 COOH^*)_y$ unter Wegoxydation eines H* statt, als Einleitung der Triacetatbildung. Ueber analoge Reaktionsfähigkeit s. Salze (Fr. Fichter und K. Humpert, Helv. 9, 467—1926).

Auch bei hoher Stromdichte entstand keine nachweisbare anodische Gasentwicklung, wohl aber bei Verdünnung der lösenden Essigsäure (50 %ig). Neben O_2, CO_2 tritt dann bei Ni ein brennbares Gas, offenbar Äthan und damit Kolbes Reaktion auf. Wahrscheinlich nach Entstehung einer Schicht conc. Essigsäure an der Anode als der beschriebene, aber in anderer Richtung durch die Anodenwärme verlaufende Oxydationsvorgang: $Ni (CH_3 COO)_2 (CH_3 COOH)_2 + O = Ni (CH_3 COO)_2 + (CH_3 COO)_2 + H_2 O$ (I) über Acetylperoxyd und dessen Zerfall in $C_2 H_6 + 2 CO_2$.

Trocknes Ni-(Co-) Diacetat in der Essigsäure vom Schm. P. 16, 604° zeigt erst auf Wasserzusatz die von K. Hopfgartner (Mtsh. 33, 123—1911 und vorherg.) an seinen essigsauren Acetatlösungen beobachteten Leitfähigkeits-Maxima und -Minima. Die Hopfgartnersche Lösung war daher noch wasserhaltig und eine Kolbesche Synthese in ihr könnte auch analog Gl. I verlaufen (wie in entwässertem Methylalkohol + nicht anhydrischer Essigsäure). Die Äthanbildung in conc. schwefelsäurehaltiger Essigsäure (D. A. Fairweather und C. J. Walker, J. Chem. S. London 1926, 3111) neben anscheinend auftretender Glykolsäure ist gleichfalls als Folge der Oxydation polymerer (assozierter Essigsäuremolekeln denkbar (Gl. I ohne Ni $(CH_3\ COO)_2$). Das durch stärkere Schwefelsäure hervorgerufene Verschwinden dieser Kohlenwasserstoffbildung erinnert an den gleichen Vorgang durch Zufügung der gleichen Säure bei der bekannten Gordonschen Reaktion (Persulfat-Oxydation der Essigsäure mit und ohne Acetat).

19. H. Decker (Jena). — *1,4-Isomerisation der cyclischen Oniumbasen.*

Die Isomerisation von cycl. Ammoniumbasen unter Wanderung der Gruppen von 5-wertigem Stickstoff an den α-Kohlenstoff gehört zu den wenigen Umlagerungen, deren Ursache erkannt ist (Valenzdegradation). Analog sind die Isomerisationen der cycl. Oxonium- und Thionium-Basen. Eine sozusagen innere Dissociation wirkt sich in den cycl. Verbindungen als Isomerisation aus. Gleichzeitig mit der Auffindung dieser Reaktion beim Chinoliniummethylhydroxyd hatte ich auch die Möglichkeit der Wanderung der Oxydgruppe statt nach der 2-Stellung in die 4-Stellung in Betracht gezogen, da die Umlagerung beim Acridin dahin geht. Seitdem hat Adolf Kaufmann gezeigt, dass in der Tat in der Chinolinreihe die Cyangruppe die Umlagerung in die 4-Stellung erleidet. Neuerdings hat Löwenbein dieses für die Phenylgruppe wahrscheinlich gemacht. Seine Resultate beim Cumarin kann ich vollauf bestätigen. Ich habe bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Hernianin (p-Methoxyl-Cumarin) beobachtet, dass zwei Phenylgruppen eintreten, und das entstandene Oxoniumsalz erwies sich identisch mit dem aus Resorcinmonomethyläther und Dibensoylmethan von Decker und Becker früher dargestellten 1,4-Diphenyl-Benzo-Pyrylium (offenbar sekundär durch Oxydation entstanden). Die 1,4-Wanderung muss also allgemein in Betracht gezogen werden und es ist damit die Revision grosser Gebiete notwendig geworden, wo die durch Umlagerungen entstandenen Produkte in der Chinolin-, Pyridin-, Benzopyrylium- und Pyrylium-Reihen ohne weiteres die 2-Struktur angenommen wurde.[1] Es sind aber auch weitgehende Schlüsse über die 1,4-Umlagerung der aliphatischen Oniumbasen möglich geworden, in diesem Sinne und in Weiterverfolgung der früher beobachteten Konjugation des 4-wertigen Sauerstoffes mit der

[1] Hierher gehört auch die neuerdings von Meisenheimer beobachtete interessante Wanderung der Oxydgruppe in Stellung 4 beim Anlagerungsprodukt in H_2O_2 an Chinolin.

„doppelten Bindung“ möge hier eine Deutung der Acetessigestasynthesen gegeben werden: das normale O-Natriumsalz der Enolform z. B. lagert Jodmethyl in 1,4-Stellung an, und es entsteht dadurch neben Jodnatrium die Ketoform des methylierten Acetessigesters.

20. Th. Gassmann (Vevey-Corseaux). — *Über den Mehrgehalt von Phosphor und das Vorkommen von Selenoxyd im Lecithin.*

Bislang war man der Meinung, dass im Lecithin nur eine Phosphorgruppe als Glyzerinphosphorsäure vorkommt. Meine Untersuchungen von wässerigen Auszügen von pflanzlichen Nahrungsmitteln haben ergeben, dass dem nicht so ist, sondern dass noch eine zweite Phosphorgruppe $(P_2O)_2$, die einerseits mit dem Cholin, anderseits mit dem Selenoxyd[1] + Glyzerinphosphorsäure verknüpft ist, sich am Aufbau des Lecithins beteiligt. Ihrer Eigenschaften wegen, die hauptsächlich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren, beispielsweise gegen konzentrierte Salpetersäure, zum Ausdruck kommt, ohne dass sich eine Spur Phosphorsäure bildet, muss sie komplexartigen Charakter haben, was ich durch die Formel $(P_2O)_2$[2] wiedergebe.

Addiert man das Phosphoratom der Glyzerinphosphorsäure zu den vier Phosphoratomen der $(P_2O)_2$-Verbindung, dann ergibt sich für das Lecithin ein Verhältnis von 5 P : 1 N, d. h. das Lecithin besitzt einen weit grösseren Phosphorgehalt, als wie bisanhin angenommen wurde.

Von allergrösster Bedeutung für die Beurteilung von physiologischen Vorgängen im Organismus ist fernerhin der Nachweis, dass das Selen in oxydischer Form als Seo chemisch mit dem Lecithin verbunden ist. Als Grundlage für den Aufbau des Lecithins kommt die $(P_2O)_2$-Seo-Substanz in Betracht, die in gleicher Form in atmosphärischen Niederschlägen und im Natureis vorkommt.

Für solche Versuche eignet sich sehr vorteilhaft im Handel erhältliche, fein verteilte Kalbsleber. Wird der wässerige, rotgefärbte * Auszug[3] derselben, der das Lecithin enthält, mit konzentrierter Zinn-

---

[1] Th. Gassmann, Verhandlungen der Schweiz. Naturforsch. Gesellschaft, Luzern, 1924, II. Teil, S. 135.

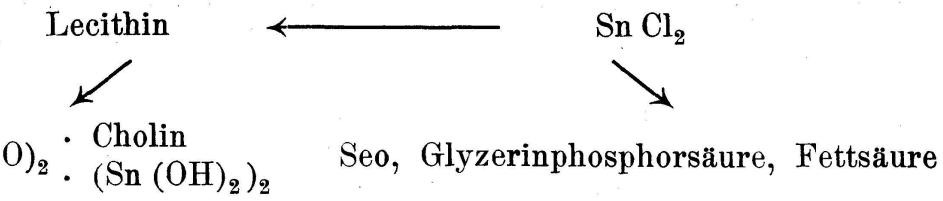
[2] Vielleicht ist diese Phosphorverbindung aus einer Verkuppelung von zwei Diphosphoroxydulmolekülen: $OP_2 + OP_2 = [OP_2O]P_2$ entstanden, was sich aus der chemischen Verknüpfung der $(P_2O)_2$ Substanz mit dem Cholin, dem Selenoxyd + Glyzerinphosphorsäure ergibt oder was, wie später gezeigt wird, aus dem Fällungsprodukt $(P_2O)_2 \cdot \begin{matrix}\text{Cholin}\\ (Sn(OH)_2)_2\end{matrix} = [OP_2O]P_2 \cdot \begin{matrix}\text{Cholin}\\ (Sn(OH)_2)_2\end{matrix}$ hervorgeht.

Über die künstliche Darstellung und über die Eigenschaften der Komplexsalze (Verbindungen höherer Ordnung) orientiert eingehends meine Dissertation: „Über Propylendiaminhaltige Hexamincobaltsalze“, Zürich, 1905.

[3] Anwendung: 300 g Kalbsleber werden zwei Tage mit 600 cm³ destilliertem Wasser digeriert und abgesaugt. Die nähere Beschreibung des Experimentes findet sich ebenfalls in meiner diesbezüglichen Broschüre: Th. Gassmann, „Anleitung zur Bestimmung des Selens in der Milch, im Blute und im Harn“, vor. (K. J. Wyss, Erben, Bern 1926.)

* Die rosa Farbe der wässerigen Lecithin-Emulsion rührt nicht etwa von Blutgerinsel her, was zuvor selbstverständlich genauestens untersucht wurde;

chlorürlösung unter Umrühren bis zum Verschwinden der roten Farbe versetzt, dann wird das Lecithin folgendermassen aufgespalten:



Infolge Einwirkung des Zinnchlorürs ist ein Niederschlag entstanden, der analytisch nach dem filtrieren, auswaschen bzw. absaugen mit ätherhaltigem Wasser und trocknen desselben auf Ton genauestens der Formel

$$(P_2O)_2 \cdot \text{Cholin} \\ . \ (Sn(OH)_2)_2$$

entspricht, während das Selenoxyd, die Glyzerinphosphorsäure, die Fettsäure und überschüssiges Zinn sich im Filtrat von diesem Niederschlag vorfinden. Durch Eindampfen des Filtrates und Digerieren des rotbraunen Rückstandes mit genügend absolutem Alkohol erhält man eine rotbraune Lösung, die die Fettsäure, das Selenoxyd und die Glyzerinphosphorsäure enthält und die von dem nicht gelösten Zinnrückstand abfiltriert wird. Letzterer wird mit absolutem Alkohol gehörig nachgewaschen, bis das Alkoholfiltrat annähernd farblos erscheint. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der rotbraune Rückstand mit wässeriger Barythydratlösung anhaltend gekocht, wodurch unlösliche Barytseife und lösliche Bariumglyzerinphosphorsäure[1] entsteht, der Selenoxyd bei-

---

sie dürfte auf das Selenoxyd (Seo) zurückzuführen sein. Wegleitend sei noch bemerkt, dass z. B. Getreidemehl, ungeschälter Reis eine leicht weissliche, mit leisem Stich ins Gelbliche, fein verteilte Knochen eine schwach gelbliche, wässerige Lecithin-Emulsion liefern, bei denen die Aufspaltung des Lecithins mit Zinnchlorür analog wie bei der Leber-Emulsion verläuft.

Auf ganz anderem Wege,† durch Erhitzen der wässerigen Leber Lecithin-Emulsion mit Königswasser bzw. durch Oxydation der $(P_2O)_2$ · Seo-Substanz zu $(P_2O)_2$. seleniger Säure, Fällung derselben in der abfiltrierten Lösung mittels Schwefelwasserstoff zu gelbem $(P_2O)_2$ · Selensulfid und im Filtrat hiervon Nachweis der Glyzerinphosphorsäure durch Schmelzen derselben mit Salpetermischung, lassen sich ebenfalls einwandfrei zwei verschiedene Phosphorgruppen im Lecithin feststellen. Die Trennung und Bestimmung des Selens im $(P_2O)_2$ · Selensulfid und des mit ihm verknüpften Phosphors erfolgt auf demselben Wege, wie bei Zeichen ** unten angegeben ist. $(P_2O)_2$ Selensulfid geht bei der Verbrennung mit dem Filter in $(P_2O)_2$ · Seo über. Ausser in der Leber-Emulsion lässt sich dieser Versuch ebenfalls sehr vorteilhaft in derjenigen des ungeschälten Reises (riz naturel) durchführen, worauf ich noch besonders aufmerksam mache, da der Selen- bzw. $(P_2O)_2$ · Seo-Gehalt bei diesem Nahrungsmittel markant in die Erscheinung tritt.

† Eine ausführliche Beschreibung des Experimentes ist in meiner Broschüre: Anleitung zur Bestimmung des Selens in der Milch, im Blute und im Harn (K. J. Wyss, Erben, Bern 1926) niedergelegt.

[1] Von einer eingehenden Charakterisierung der Bariumglyzerinphosphorsäure habe ich hierorts Umgang genommen, da vorliegender Arbeit hauptsächlich der Nachweis der beiden Phosphorgruppen zugrunde liegt.

gemengt ist. Nachdem die abfiltrierte, schwach gelbgefärbte Bariumglyzerinphosphorsäurelösung vom überschüssigen Baryt mit Kohlensäure befreit und eingedampft worden ist, wird der Rückstand auf bekanntem Wege mit Salpetermischung geschmolzen. Das hartnäckig der Bariumglyzerinphosphorsäure anhaftende Selenoxyd färbt die Schmelze infolge der Bildung einer Phosphorselenoxydverbindung — sie ist noch nicht näher untersucht — braun, die sich in Salpetersäure nicht oder nur spurenweise löst. Der in Salpetersäure lösliche Teil der Schmelze enthält Phosphorsäure, die nach dem Abfiltrieren mit Ammonmolybdat nachgewiesen wird; der braune, nicht lösliche Teil enthält, nachdem er auf einem Filter gesammelt und mit destilliertem Wasser ausgewaschen worden ist, die Hauptmenge des Phosphors und hauptsächlich das Selenoxyd. Zwecks Nachweises ** des Selens und der Phosphorsäure wird das an der Luft getrocknete Filter durch Anzünden desselben an der Spitze in einer Porzellanschale verbrannt[1] und die Asche mit destilliertem Wasser digeriert, wodurch die Phosphorselenoxydverbindung leicht gelöst wird. Der so gewonnene gelbbraun gefärbte, abfiltrierte Phosphorselenoxydauszug wird, um das Selenoxyd vom Phosphor zu trennen,[2] mit gleichem Volumen Ammoniak und konzentrierter Silbernitratlösung, die dem $1^1/_2$fachen Volumen des Ammoniaks entspricht, 15 Minuten gekocht und vollkommen eingedampft. Man erwärmt den grauschwarzen Rückstand 20 Minuten mit 10—15 cm^3 stark verdünnter Salpetersäure (1 : 10), filtriert die Lösung — der grauschwarze Phosphorrückstand bleibt ungelöst zurück — die das Selen enthält, ab und versetzt dieselbe mit einem Überschuss von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Das hierbei durch Erwärmen sich abscheidende Silberchlorid wird allmählich, besonders nach dem Abgiessen der Säure und Decantieren des Niederschlages mit destilliertem Wasser von einer rötlichen bis rötlichbraunen Schicht von reduziertem Selen überzogen. Der vom Wasser befreite Niederschlag bzw. das Silberchlorid wird folgenden Tages in Ammoniak gelöst und das ungelöste, sehr fein verteilte graue Selen abfiltriert und vorerst mit Ammoniak, hernach mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Durch Lösen des Selens in heissem Königswasser kann die dadurch gebildete selenige Säure mittels Natriumsulfit oder Zinnchlorür wiederum zu grauem Selen reduziert werden oder man

---

[1] Wiewohl bei der Verbrennung ein Teil des Selenoxyds sich verflüchtigt, so hat sich dennoch dieses Verfahren, da sich das braune Phosphorselenoxydprodukt weder in stärksten Säuren noch in Alkalien praktisch löst, für die Aufspaltung desselben und den Nachweis des Selens und des Phosphors als das vorteilhafteste erwiesen. (Verhandlungen der Schweiz. Naturforsch. Gesellschaft, Luzern 1924, II. Teil, S. 128—135, und meine Broschüre zur Bestimmung des Selens in Knochen und Zähnen, in der Milch, im Blut und im Harn, K. J. Wyss, Erben, Bern 1926).

[2] Ohne dass das Selen vom Phosphor abgetrennt wird, ist sein Nachweis nicht möglich. Diese eminente Verbindungsfähigkeit des Phosphors mit dem Selenoxyd, sie tritt auch beim Phosphorselensulfid in die Erscheinung, hat lange Zeit fast unentwirrbare Schwierigkeiten für den Nachweis des Selens geboten.

stellt durch Verbrennen des Filters das Selenoxyd[1] dar und gelangt auf dem soeben beschriebenen Wege durch Reduktion der hierbei gebildeten selenigen Säure zu rotbraunem Selen.

Der beim Erwärmen mit Salpetersäure verbliebene, nicht gelöste, mit destilliertem Wasser ausgewaschene, grauschwarze Phosphorrückstand wird entweder mit dem Filter analog wie bei der ersten Verbrennung verbrannt, die Asche 20 Minuten mit schwach verdünnter Salpetersäure erwärmt und im abfiltrierten wässerigen Auszug die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat nachgewiesen oder neuerdings mit Salpetermischung geschmolzen. Der Phosphorsäureniederschlag ist reichlich.

Die Ausbeute[2] an $(P_2O)_2 \cdot \begin{matrix}\text{Cholin} \\ \cdot (Sn(OH)_2)_2\end{matrix}$ beträgt annähernd 1 g. Bei der Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz wird zuerst das Zinn mit konzentrierter Salpetersäure abgetrennt und als metallisches Zinn bestimmt; Phosphorsäure wird hierbei nicht gebildet. Das Filtrat hiervon wird eingedampft und im Rückstand, dem beharrlich Cholin anhaftet, der Phosphor mittels des Salpetermischungverfahrens bestimmt.

---

[1] Über die künstliche Darstellung von Selenoxyd orientieren die Verhandlungen der Schweiz. Naturforsch. Gesellschaft, Luzern 1924, S. 128—135.

[2] Hierzu die Broschüre: Th. Gassmann, Meine Ergebnisse über die Entdeckung der gleichen Phosphor enthaltenden Substanzen im Regen-, Schnee- und Eiswasser und im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus, 1921. (K. J. Wyss Erben, Bern.)