

Sektion für Chemie und Pharmacie

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): **102 (1921)**

PDF erstellt am: **23.09.2024**

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 und Pharmacie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag, den 27. August 1921

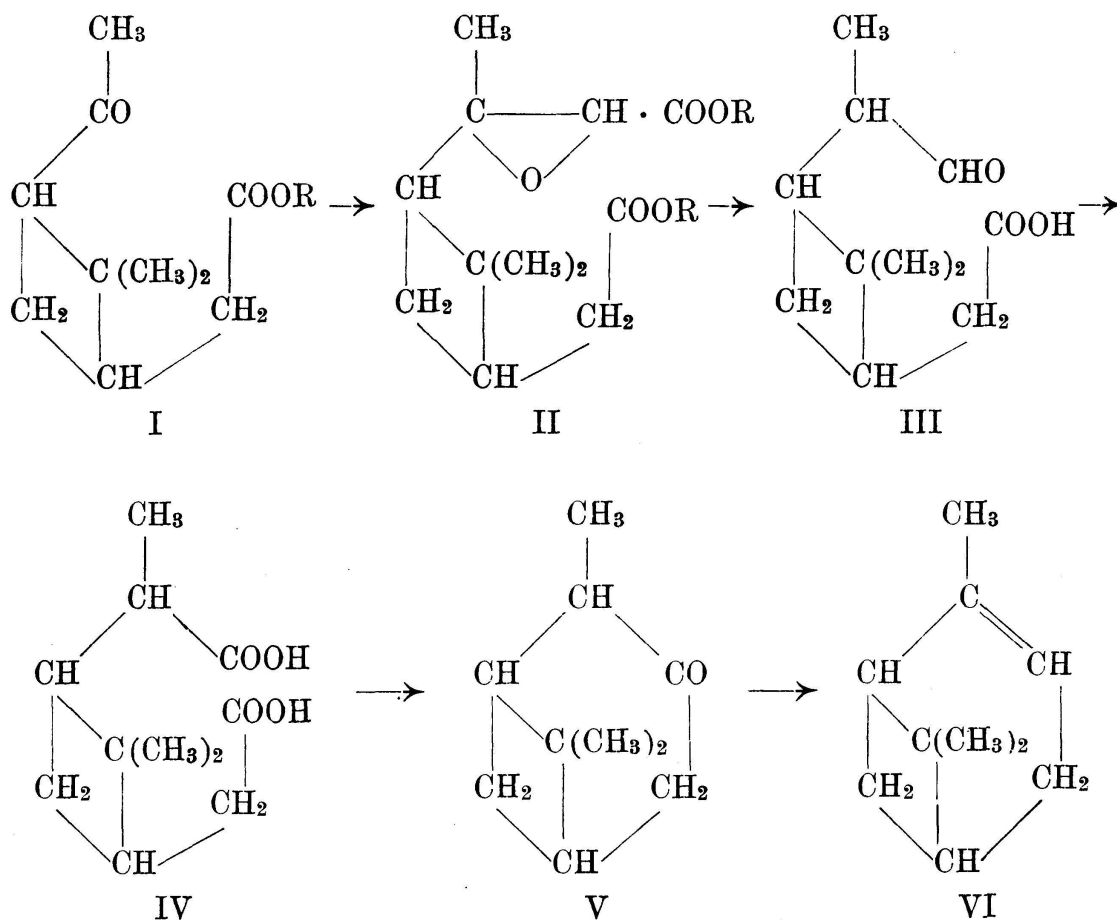
Präsident: PROF. DR. A. L. BERNOULLI (Basel)

Sekretär: PRIV. DOC. DR. P. RUGGLI (BASEL)

1. R. EDER (Zürich). — *Synthesen von Oxymethylanthrachinonen.*
Kein Autoreferat eingegangen.

2. L. RUZICKA (Zürich). — *Synthese des Pinens.*

Verbindungen vom Pinentypus sind bisher noch nicht synthetisch erhalten worden. Versuche von W. H. Perkin sowie G. J. Östling zur Herstellung solcher hatten nicht den gewünschten Erfolg. Vortragender konnte (zusammen mit H. Trebler) eine Synthese des Pinens aus monocyclischen Verbindungen in folgender Weise erreichen:



Durch Kondensation von Pinonsäureester (I) mit Chloressigester entstand der Glyzid-dicarbonester II und bei der Destillation der freien Säure bildet sich die Aldehydsäure III, die durch Oxydation in die Homopinocampfersäure (IV) übergeführt wurde. Beim Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid entsteht in geringer Menge Pinocamphon (V), das besser durch Natriumkondensation des Dicarbonesters IV erhalten wird. Das Pinocamphon erwies sich als identisch mit dem von O. Wallach aus Nitrosopinen gewonnenen Produkt und kann sowohl nach dem Verfahren von Tschugaeff wie nach einem vom Vortragenden ausgearbeiteten in α -Pinen übergeführt werden. Da schon Tiemann eine Pinonsäure aus Campher herstellen konnte, so stellt die beschriebene Synthese strukturchemisch (unter Zugrundelegung der bekannten Campfersynthesen) einen Aufbau des Pinens aus den Elementen dar.

3. S. PRIOR (Paris). — *Etude théorique de l'équilibre de l'ammoniac à l'aide du théorème de Nernst, en particulier aux fortes pressions.*

Kein Autoreferat eingegangen.

4. P. KARRER (Zürich). — *Stärke und Amylosen.*

Erscheint in: „Helvetica Chimica Acta“, Vol. IV, Oktoberheft 1921.

5. ERNST WASER (Zürich). — *Synthese von optisch aktiven Di- und Trioxyphenylalaninen.*

Aus rohem l-Tyrosin wird durch Nitrierung das l-Nitrotyrosin gewonnen. $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{15^\circ} = + 3.21^\circ$.¹ Daraus entsteht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das l-Aminotyrosin. $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{15^\circ} = - 3.61^\circ$. Dieses Produkt lässt sich, entgegen den Angaben von C. Funk, mit Bariumnitrit in schwefelsaurer Lösung sehr leicht diszotieren. Wird die kalte Diazolösung langsam in eine kochende konzentrierte Lösung von Kupfersulfat einfließen gelassen, so wird lebhaft Stickstoff entwickelt. Nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelsäure durch Baryt oder Bariumcarbonat erhält man, nach dem Eindampfen des Filtrats im Vakuum in indifferenten Atmosphäre, das 1 — 3, 4 — Dioxyphenylalanin, das sowohl im Drehungsvermögen ($\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{15^\circ} = - 12.74^\circ$), wie auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem natürlichen, aus *Vicia faba* isolierten Dioxyphenylalanin identisch ist, Dieses hat somit die gleiche Konfiguration wie das natürliche Tyrosin.

Aus l-Tyrosin durch stärkere Nitrierung nach der Vorschrift von T. B. Johnson erhaltenes Dinitrotyrosin dreht, obschon es ebenfalls die gleiche Konfiguration wie das Tyrosin haben muss, stark nach rechts: $\left[\alpha \right]_{\text{D}}^{15^\circ} = + 11.45^\circ$. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man daraus das noch unbekannte Diaminotyrosin, das sehr empfindlich

¹ Die hier angeführten Drehwerte beziehen sich sämtlich auf Lösungen in 4-prozentiger Salzsäure.

gegen Luftsauerstoff ist und dessen Salze ausserordentlich schwer zum Kristallisieren zu bringen sind. Bei der Einwirkung von Bariumnitrit auf das Sulfat des Diamonotyrosins in stark schwefelsaurer Lösung erhält man die Tetrazoverbindung, die sich beim Eingiessen in konzentrierte, kochende Kupfersulfatlösung sehr leicht verkochen lässt. Nach Beseitigung des Kupfers und der Schwefelsäure erhält man eine Lösung des freien Trioxyphenylalanins, welche die charakteristischen Pyrogallolreaktionen zeigt. Es gelang aber wegen der äusserst grossen Unbeständigkeit des Trioxyphenylalanins und seiner Salze gegen Luftsauerstoff bisher nicht, die Trioxyaminosäure oder ihre Salze näher zu charakterisieren. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gange.

6. P. RUGGLI (Basel). — *Beitrag zur Kenntnis der Isatogene.*

Wie Verfasser 1920 in der Jahresversammlung in Neuchâtel mitteilte, gehen die chinoiden Isatogene durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in nicht-chinoide, hellfarbige Isomere über; dieselben sollen als Iso-Isatogene bezeichnet werden. Als Zwischenprodukt wurde eine Addition von Chlorwasserstoff oder Wasser an die nitroide Gruppe angenommen; diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, nachdem es dem Verfasser gemeinsam mit A. Bolliger gelang, 3 Additionsprodukte des Nitrophenylisatogens mit Acetylchlorid, Essigsäure und Alkohol in kristallisierter Form zu isolieren. Im Acetylchloridprodukt ist das Chlor austauschfähig, es geht mit Wasser in das Essigsäureprodukt über. Beim Erhitzen verlieren die gelben Additionsprodukte Acetylchlorid resp. Essigsäure oder Alkohol und geben das rote Nitrophenylisatogen zurück.

Die weiterhin untersuchte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrophenylisatogen führte zum Nitrophenylindoxyl, dem ersten Repräsentanten der nach den üblichen Methoden nicht darstellbaren nitrierten Indoxyle; es gibt mit Nitrophenylisatogen ein schwarzbraunes Chinhydron. Aus Isatogensäureester und Phenylhydrazin entsteht in der Kälte Carbo-methoxy-Ketoin-dolenin; in der Wärme wird dieses weiter zu Indoxylsäureester reduziert.

Endlich zeigt auch die Reaktion der Isatogene mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure einen prinzipiell analogen Verlauf wie beim Chinon, führt aber zu strukturell abweichenden interessanten Verbindungen.

7. P. RUGGLI (Basel). — *Über Stilben-o-o'-dicarbonsäure.*

Der Verfasser hat mit Ernst Meyer eine gute Vorschrift zur Darstellung dieser Säure ausgearbeitet. Ihre Untersuchung ging von der Frage aus, ob es möglich sei, die Doppelbindung in eine dreifache zu verwandeln, da ortho-carboxylierte Acetylene nicht bekannt sind. Die Methoden der Addition von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff führten zu Ausweichreaktionen. Die Chlorierung der freien Säure gibt ein Gemisch. Das Natriumsalz addiert leicht Chlor, gibt aber unter spontaner Abspaltung von Chlornatrium Hydrodiphtalyl. Selbst der

Methylester spaltet beim Chlorieren Chlormethyl ab und liefert ein Lakton. Dagegen lässt sich ein normales Dibromid fassen; dasselbe gibt bei Behandlung mit Alkalien oder Alkalikarbonaten unter Abspaltung von Bromwasserstoff nicht Tolandicarbonsäure, sondern Desoxybenzoin-o-o'-carbonsäure. Tertiäre Amine spalten elementares Brom an Stelle von Bromwasserstoff ab. Es wurde eine grössere Zahl neuer Verbindungen dargestellt, welche an anderer Stelle im Zusammenhang beschrieben werden sollen. Das Ergebnis ihrer Untersuchung lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die Chloride nicht kristallisierten, während die Bromide bei der Behandlung mit Alkalien oder Aminen elementares Brom abspalten.

8. FR. FICHTER (Basel). — *Elektrochemische Oxydation des Azobenzols und des Dimethylanilins.*

Vom Azobenzol hat J. Heilpern vor etwa 24 Jahren angegeben, dass es durch elektrochemische Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure sozusagen glatt in Tetra-oxy-azobenzol übergehe. Leider verläuft die Reaktion in Wirklichkeit viel komplizierter und gibt an Platinanoden ein Gemenge verschiedener Stoffe, von denen das p, p¹—Dioxy-azobenzol (p-Azophenol) $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ und das Biphenyl-disazophenol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ genauer charakterisiert werden konnten.

Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins in verdünnter Schwefelsäure verläuft besonders interessant an Platinanoden, wo neben dem Tetramethylbenzidin, das stets als Hauptprodukt entsteht, sich mehrere peroxydartige Aminoxyde bilden. Das von Bamberger entdeckte, mit Hilfe von Hydroperoxyd dargestellte Dimethylanilinoxyd konnte in kleiner Menge nachgewiesen werden; aber in viel grösserer Menge ist ein neues, in Wasser lösliches, in Aether unlösliches Peroxyd vorhanden, das bei der manchmal stürmisch verlaufenden Destillation im Vakuum das in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche Trimethyl-phenyl-p-phenylen-diamin $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, eine neue Base vom Schmelzpunkt 57° ergibt. Diese interessante Base ist durch die grosse Leichtigkeit zur Bildung von blauen Farbstoffen gekennzeichnet, welche durch jedes Oxydationsmittel, schon mit Luftsauerstoff, eintritt. Die Oxydation an Bleidioxidanoden liefert auch Tetramethylbenzidin, verläuft aber viel weniger vorteilhaft, weil starke Zerstörung eintritt, während das Platin infolge seiner Fähigkeit zur Bildung von superoxydartigen Stoffen die Reaktion in geeignete Bahnen lenkt.

9. G. E. BRUNNER (Diessenhofen). — *Die Variation des Alkaloidgehaltes von Aconitum napellus.*

Kein Autoreferat eingegangen.

10. J. PICCARD (Lausanne). — *Tetrapropyläthan.*

Kein Autoreferat eingegangen.

11. C. SCHALL (Leipzig). — *Ueber die Möglichkeit wechselnder Zwischenstufen der Kolbeschen Reaktion und einen Fall anodischer Esterbildung bei aromatischen Säuren.*

So wie sich Mangan Tri- und Tetra-Acetat aus dem des zweiwertigen Metalls in Essigsäure anodisch und chemisch bilden,¹ entstehen auch die entsprechende Tri- und sicher die Tetra-Benzoatverbindung dieses Metalls, aus seinem Dibenzat aufgenommen, in geschmolzener, Wasser gelöst enthaltender Benzoësäure sofort, unter tiefer Schwarz-braunfärbung. Nur scheidet sich hier nichts aus. Doch gelang es auf anderem Wege, ein Mangan-Tribenzat zu isolieren. Über 200° zerfällt dasselbe (bei niederer Temperatur wahrscheinlich schon das Tetrabenzat, auch das des Bleis) unter Rückbildung des Salzes mit bivalenter Basis, CO₂, etwas Benzoësäure und einer ihrer Konstitution nach noch unaufgeklärten Substanz. Auf Grund bestimmter Tatsachen² lässt sich schliessen, dass bei den Tetrabenzaten noch ausserdem etwas Diphenyl entsteht

$$\text{Me} (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 = \text{Me} (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 + 2 \text{CO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ (I)}$$

kaum über ein intermediäres Peroxyd.

Dass ferner Mangandibenzat in Wasser gelöst enthaltender, geschmolzener Benzoësäure durch den Strom bei Temperaturen über 200° an Pt. u. a. eine geringe Menge Diphenyl liefert, indem primär offenbar sofort nach Gleichung (I) zerfallendes Mn-Tetrabenzat entsteht, also die Kolbesche Reaktion. In gewisser Hinsicht vergleichbar der anodischen Aethanbildung des Zinkacetats mit konstantwertiger Basis.

Die von Petersen³ an der positiven Elektrode beobachtete Kohlenwasserstoffbildung bei geschmolzenen, aliphatischen monocarbon-sauren Bleisalzen dürfte gleichfalls über primär entstandene, thermisch zersetzte tetravalente Bleiverbindungen gehen, desgleichen die Aethanbildung aus Bleiacetat und Schwefel bei 180°,⁴ denn Bleitetraacetat zersetzt sich schon bei ca. 180° unter Gasentwicklung, möglicherweise analog dem Tetrabenzat, d. h. Aethan liefernd.

Wasser und Alkalibenzat haltende, geschmolzene Benzoësäure greift bei Stromdurchgang Metallanoden, deren Oxyde sich darin lösen, unter Umständen an. Einfachere Verhältnisse ergab zunächst eine Silberanode, die bei niederer Temperatur Schwärzung durch die bekannte, elektrolytische Silberperoxydbildung zeigt, bei höherer bleibt sie so gut wie blank, und es bildet sich Silberbenzoat, Phenol anodisch unter Anwendung eines Diaphragma und der Phenylester der Benzoësäure,⁵ entsprechend der anodischen Esterbildung der Fettsäuren. Auch hier kann intermediär ge-

¹ A. Sem, Z. f. El. 21, 426 (1915). — O. T. Christensen, Z. f. anorg. Ch. 27, 321 (1901).

² U. a. aus Zerfallsprodukten eines Bleitetrabenzats.

³ Zeitschr. f. El. 1914, 328.

⁴ 1. c. $2 \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{S} = \text{PbS} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$. — Hierzu steht in gewisser Parallele die Diphenylbildung aus Bariumbenzoat und Schwefel (Radziszewski, Sokolowski, Ber. 1874, 143).

⁵ Der früher (Z. f. El. 1899/1900, 102) unter anderen Strom- und Spannungsverhältnissen nicht gefunden wurde.

bildetes, thermisch zersetztes Silberdibenzoat auftreten, wie auch bei der Jodeinwirkung auf essig- und benzoësaures Silber, die beide ein anscheinend gleich konstituiertes Zwischenprodukt¹ und partiell analoges Verhalten bei dessen weiterer Zersetzung² aufweisen.

Es fragt sich ferner, inwiefern das nach G. Gruber³ bei hohem Potential an der Platinanode anzunehmende, höchst instabile PtO_x intermediär salzbildend wirken kann.

Schliesslich gibt es zwei chemische Reaktionen mit dem Ergebnis der Kolbeschen, die möglicherweise in das Elektrolytische übertragbar erscheinen:

1. Die bekannte Hexaoxydiphenylbildung in der Alkalischmelze⁴ aus Gallussäure über Pyrogallol.

2. Es bildet sich lösendes Bariumnitrit in geschmolzener, hoch erhitzter Benzoëssäure, kleine Mengen Diphenyl unter CO₂ und NO-Entwicklung. Zunächst entsteht Bariumbenzoat und HNO₂, die höchstwahrscheinlich nach A. Beyer und V. Villiger⁵ ein Additionsprodukt

mit der Benzoëssäure
$$\text{O}=\text{N} \begin{cases} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{cases}$$
 liefert, welches in der Hitze so-

fort in die genannten Produkte zerfällt, nach Abspaltung von Wasser.

12. O. C. BILLETTER jun. (Basel). — *Sur les nitrations des 4.6. Dibrome-4.6. Dichlormétaxylidines.*

Kein Autoreferat eingegangen.

¹ N. Bunge, Ref. Chem. Zentr. Bl. 1909, II, 814.

² A. Simonini, Monatsh. f. Chem. 14, 81 (1893) u. K. Birnbaum u. H. Reinherz, Ber. 1882, 456.

³ Z. f. El. 1910, 621 u. 1918, 237.

⁴ Barth u. Schröder, Ber. 1879, 1259.

⁵ l. c. 1901, 755.