

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Nouvelle action du réactif de Reformatsky sur les nitriles-esters et les diesters *

BLAISE a montré, il y a plus d'un demi-siècle¹ que, de même que l'action des organo-magnésiens sur les nitriles conduit à des composés cétoniques, l'action des α -bromo-esters tertiaires en présence de zinc sur ces mêmes nitriles conduit à des β -cétio-esters $\alpha\alpha$ -di-substitués. L'un de nous avec J. JACQUES a précisé l'emploi de cette réaction peu utilisée².

Dans le but de préparer des stéroïdes possédant le noyau C ouvert³, nous avons envisagé la préparation des deux cétodiester (I et II) qui, pensions-nous, pourraient être synthétisés par action de l' α -bromo-isobutyrate d'éthyle sur les γ -cyanobutyrate et β -cyanopropionate d'éthyle (la fonction ester de ces nitriles esters ne participant pas à la réaction). Nous avons effectué ces deux réactions, elles sont rapides et presque violentes. On obtient deux substances cristallisées, différentes des produits attendus: il s'agit de produits azotés ne fournissant pas les réactions caractéristiques des cétones (pas de bande CO au spectre I. R., par contre les bandes qui correspondent à la fonction ester sont présentes).

La première substance étudiée a été celle qui est obtenue à partir du γ cyanobutyrate d'éthyle et nous sommes arrivés à la conclusion que cette substance est un dérivé de la pyridine, de structure correspondant à la formule III et dont la formation peut s'expliquer par le mécanisme suivant:

L'organozincique formé normalement IV se cyclise en acyldimine interne V dont le carbonyle réagit sur une nouvelle molécule d'organo métallique en donnant un carbinol VI; ce carbinol perd une molécule d'eau et la substance diéthylénique VII formée, se dismute en pyridine III et pipéridine VIII, tous les deux $\alpha\alpha'$ -disubstitués.

La démonstration de la structure III a pu être apportée de la manière suivante: ce diester est saponifié par la potasse méthanolique et l'acide cristallisé obtenu, chauffé à la température de son point de fusion, perd quantitativement du gaz carbonique en donnant un liquide incolore IX qui est la diisopropylpyridine caractérisée par son picrate, identique à celui décrit par LUKES et PERGALL qui avaient obtenu ce dérivé de la pyridine par une toute autre méthode⁴.

Comme on pouvait s'y attendre, la réaction de l' α bromoisobutyrate de méthyle sur le β -cyanopropionate de méthyle se déroule de la même façon, et le produit obtenu (sans dismutation cette fois-ci) est un dérivé du

pyrrole X. Là encore, la saponification suivie de la pyrolyse de l'acide obtenu conduit au diisopropylpyrrole XI, identique à un échantillon que nous avons préparé suivant la méthode de ROSEMUND et GAGE⁵.

Cependant la réaction initiale de BLAISE paraissait limitée dans l'esprit de son auteur à l'emploi des α -bromo esters tertiaires ($\alpha\alpha$ -disubstitués) ce qui conduirait à la préparation exclusive de dérivés $\alpha\alpha'$ -disubstitués «ramifiés» de la pyridine et du pyrrole. Pourtant CASON⁶ et ses collaborateurs ont étendu la réaction de BLAISE à l'emploi des bromures secondaires à condition que la fonction ester soit suffisamment encombrée pour empêcher les réactions secondaires. Ces auteurs ont utilisé notamment les esters des alcools butyliques secondaires et tertiaires. Nous avons appliqué cette variante au cas des nitriles esters en faisant réagir l' α -bromopropionate de butyle secondaire sur le γ -cyanobutyrate de méthyle. La réaction est très violente, mais il reste du zinc et on récupère une certaine quantité de bromure de départ, ce qui s'explique si l'on considère que cette réaction ne demande, pour une molécule de nitrile-ester, qu'une molécule de zinc et une molécule de dérivé bromé. En effet l'analyse du produit final de la réaction, ainsi que le comportement à la saponification et à la décarboxylation, montrent que le produit possède une structure analogue à celle du produit V, soit XII; il s'agit là d'une acyldimine interne, analogue à ceux que MOUREU et MIGNONAC⁷ ont obtenu en 1920 en faisant agir sur le benzonitrile le bromure d'éthyle magnésium, puis un chlorure d'acide, notamment le chlorure d'acétyle.

La structure XIII est également possible. Cependant, comme dans le cas des acyldimines de MOUREU et MIGNONAC dont la décomposition par les acides minéraux fournit une cétone, un sel ammoniacal et un acide organique, dans notre cas, nous obtenons, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 10%, de l'acide γ -propionyle butyrique, identique à celui préparé par une voie classique; son ester éthylique se transforme, ainsi que l'ont indiqué BLAISE et MAIRE⁸, sous l'influence des agents alcalins, éthylate de sodium, ou tertio amyrate de sodium⁹ en méthyl-2 cyclohexanedione 3-4 caractéristique (F. = 209°). Une réaction du même type, appliquée au β -cyanopropionate de méthyle, donne une acyldimine XIV dont la constitution est également démontrée par sa transformation sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué en acide β -propionyl propionique.

* Communication présentée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre 1961 à Bienne.

¹ E. BLAISE, *C. R. Acad. Sci.* 132 (1901) 478.

² A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1947, 58.

³ A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1952, 527.

⁴ R. LUKES et M. PERGALL, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 24 (1959) 36.

⁵ R. ROSEMUND et C. R. GAGE, *J. Chem. Soc.* 77 (1955) 3341.

⁶ J. CASON, K. L. RINGART jr. et J. O. THOMTON jr., *J. Org. Chem.* 18 (1958) 1598.

⁷ CH. MOUREU et G. MIGNONAC, *C. R. Acad. Sci.* 170 (1920) 1353.

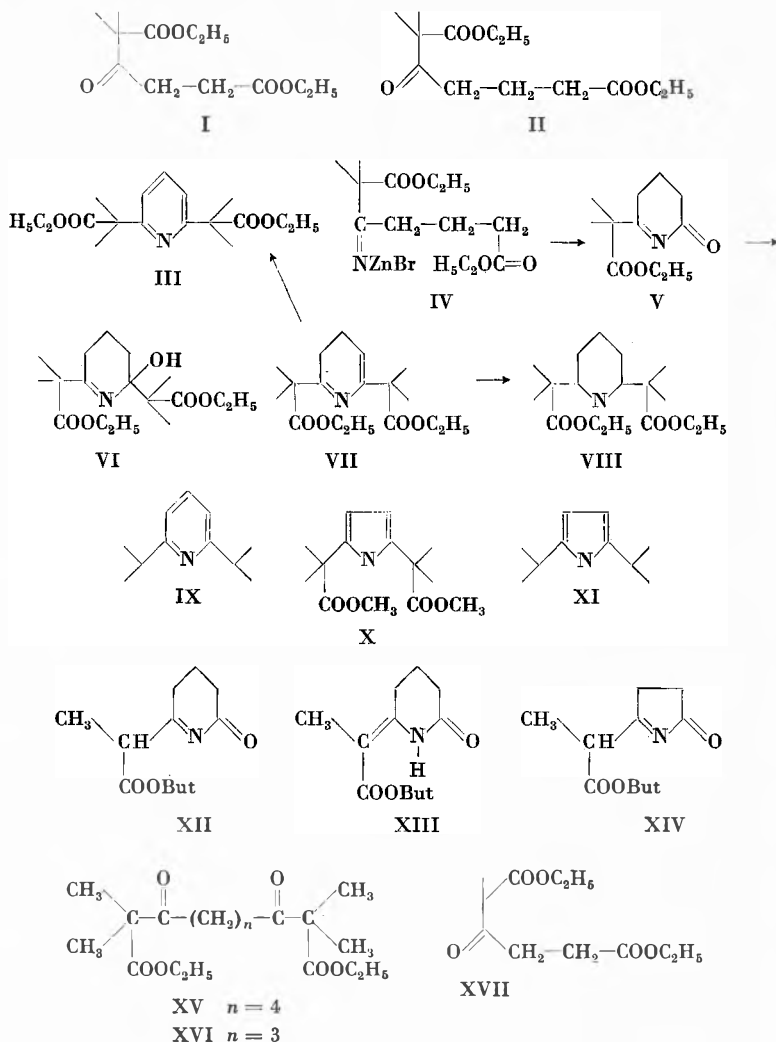
⁸ E. BLAISE et M. MAIRE, *Bull. Soc. Chim. France* 4 (1908) 3424.

⁹ J. M. CONIA, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 538.

On pouvait se demander s'il ne serait pas possible de préparer un hétérocycle heptagonal en utilisant un ester de l'acide δ -cyanopentancique dans lequel les fonctions nitrile et ester sont séparées par quatre groupements méthylène; aussi avons-nous fait réagir en milieu éthérobenzénique et en présence de zinc l' α -bromoisobutyrate d'éthyle sur le δ -cyanopentanoate d'éthyle $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$. La réaction est très violente, mais le produit final ne contient pas d'azote et le spectre I. R. montre l'existence de fonctions cétone et ester. Il s'agit du dicétodiester XV qui fournit facilement une semicarbazone et une 2-4 dinitrophénylhydrazone cristallisées et qui peut être obtenue également par la réaction classique de BLAISE entre l' α -bromoisobutyrate d'éthyle et le dinitrile adipique.

Puisque le nitrile-ester et le dinitrile réagissent d'une manière identique, il était logique d'essayer le diester adipique; on obtient en effet, une fois de plus, le même dicétodiester quoiqu'avec un rendement un peu plus faible. Cette réaction inattendue nous a incité à étudier le comportement d'autres diesters; le glutarate d'éthyle réagit très bien avec l' α -bromoisobutyrate d'éthyle mais on obtient deux produits: celui qui prédomine est le dicétodiester attendu XVI, le deuxième est le monocétodiester II. Les essais suivants ont été effectués avec le succinate d'éthyle. Cette fois-ci la réaction est plus lente et incomplète et la cétone obtenue est presque exclusivement la monocétone I dont la préparation avait fait l'objet de notre étude initiale.

Nous avons également constaté que l'action dans les mêmes conditions de l' α -bromopropionate d'éthyle sur le succinate d'éthyle permet d'obtenir avec un rendement de 25% l' α -méthyle β -cétoadipate XVII. Ce céto



diester, matière souvent utilisée¹⁰ et dont la préparation a fait l'objet de plusieurs communications¹¹, peut être ainsi obtenu facilement.

¹⁰ M. DVOJAITZKY, J. CANCEILL, A. M. GIROUD et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 1031.

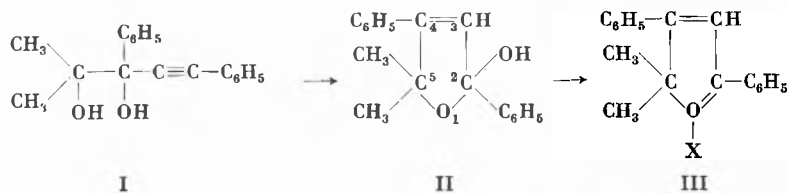
¹¹ D. K. BANERJEE et K. M. SIVANANDAIHA, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1634.

H. LAPIN et A. HOREAU

Laboratoire de chimie organique des hormones, Paris

Über die Reaktionsfähigkeit der 4-Methyl-dihydrofuryliumsalze*

Schon 1915 beobachteten A. E. FAWORSKI und E. D. WENUS¹, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Methyl-3,5-diphenylpentin-4-diol-2,3 (I) sich leicht 5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-2,5-dihydrofuranol-2 (II) bildet:

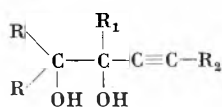


* Eingegangen am 18. Oktober 1961.

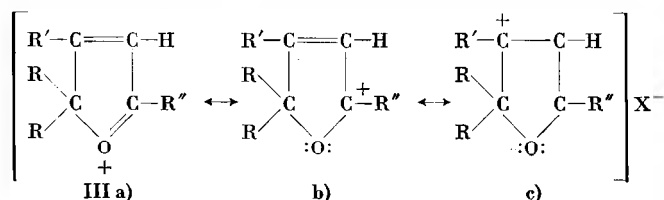
¹ A. E. FAWORSKI und E. D. WENUS, *J. Russ. Chem. Ges.* 47 (1915) 133.

Aus diesem Furanolderivat erhielten sie mit starken Säuren beständige Salze, die sie der Auffassung der damaligen Zeit entsprechend als Oxoni-

umsalze mit vierwertigem Sauerstoff formulierten (III). Etwa dreißig Jahre später nahm WENUS-DANILOWA gemeinsam mit L. A. PAWLOWA und A. FABRYCY²⁻⁴ die Untersuchung der Isomerisation von Diolen des Typus

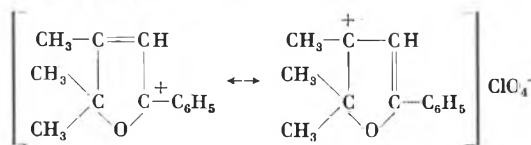
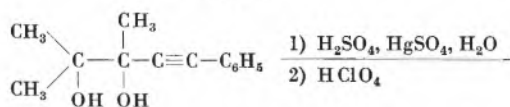
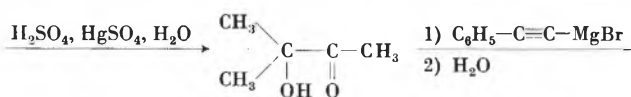
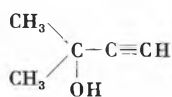


zu Dihydrofuranolen wieder auf. Sie prüften insbesondere den Einfluß der Substituenten, der Säurekonzentration und der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion. Es ergab sich, daß die Dihydrofuranole etwa ebenso stark basisch sind wie die analog substituierten Pyranole. Für die Salze wurde die Bezeichnung «Dihydrofuryliumsalze» eingeführt. Die Salzbildung wurde den heutigen Erkenntnissen entsprechend gedeutet. Im Dihydrofuryliumion stellt sich ein Ausgleich der Elektronendichte ein zwischen Extremzuständen, wie sie durch die modernisierte Oxoniumgrenzformel (a) und die beiden Carbeniumgrenzformeln (b und c) sich symbolisieren lassen:

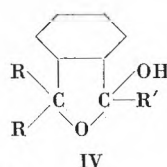


Weit verbreitet ist die Meinung, daß die Stabilität der Pyryliumsalze hauptsächlich durch die Annäherung an den aromatischen Zustand bedingt ist. Das Beispiel der Dihydrofuryliumsalze zeigt aber, daß die Aromatisierung nicht unerlässlich ist. Das Wesentliche für die Beständigkeit der Pyryliumsalze und der Dihydropyryliumsalze ist die hinreichende Absättigung des Elektronenmangels an den Carbenium-C-Atomen durch partielles Anteiligerwerden der unbesetzten Elektronen des Sauerstoffatoms.

Die Carbeniumgrenzformeln (b und c) regten FABRYCY zur Synthese von Benzologen der Dihydrofuryliumsalze an. Er synthetisierte von 1958 ab zum Teil gemeinsam mit T. MAZONSKI⁵⁻⁷ Isobenzdihydrofuranole (Hydroxyphthalane) des Typus (IV) und neuerdings auch Benzdihydrofuranole des Typus (V)⁸.



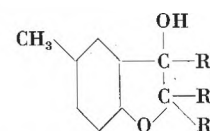
VI farblos, λ_{max} 320 m μ



IV

R = CH₃-

R' = CH₃-, C₆H₅-, C₁₀H₇-(a)

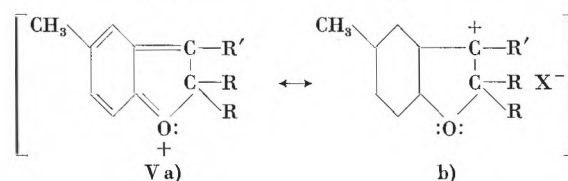
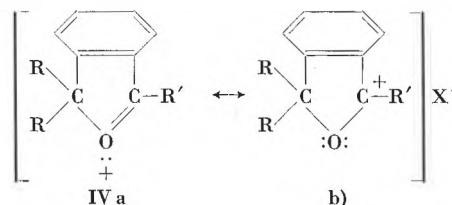


V

R = CH₃-

R' = CH₃-, C₆H₅-, CH₃O-C₆H₄-(p)
(CH₃)₂N-C₆H₄-(p)

Auch diese Dihydrofuranole haben basischen Charakter und bilden beständige Salze mit starken Säuren. Für diese Salze kommen in erster Linie folgende Extremformeln in Betracht:



R. WIZINGER wies darauf hin, daß in den Salzen der Typen (III, IV und V), in welchen R' eine Methylgruppe ist, diese Methylgruppe kondensationsfähig sein müsse, weil es sich um resonanzstabilisierte Methylcarbeniumsalze handle und diese alle mehr oder weniger leicht mit aromatischen Aldehyden, Ketonen, Orthoameisensäureester, aromatischen Nitrosokörpern usw. sich kondensieren lassen. Auch Kupplungsfähigkeit mit Diazoniumsalzen sei zu erwarten. Diese Voraussage konnte durch FABRYCY voll bestätigt werden.

Über die ersten Farbsalze aus Benzologen der Dihydrofuryliumsalze wurde schon an anderer Stelle 1960 berichtet⁷. Das Gebiet wurde seither weiterbearbeitet. Eine ausführliche Veröffentlichung soll in Bälde erfolgen. An dieser Stelle sei ein kurzer Überblick gegeben über Farbsalze aus 4,5,5-Trimethyl-2-phenyl-dihydro-furyliumperchlorat (VI). Dieses Salz wurde in folgender Weise synthetisiert:

² E. D. WENUS-DANILOWA und A. FABRYCY, *J. allg. Chem.* (russ.) 26 (1956) 884, 1160, 2458.

³ E. D. WENUS-DANILOWA, L. A. PAWLOWA und A. FABRYCY, *Westnik Leningrad, Universiteta* [3], No. 16 (1956) 117.

⁴ A. FABRYCY, *J. allg. Chem.* (russ.) 31 (1961) 1598.

⁵ A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 32 (1958) 1207, 33 (1959) 1307.

⁶ T. MAZONSKI und A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 34 (1960) 197.

⁷ A. FABRYCY, *Roczniki Chemii* 34 (1960) 1837.

⁸ A. FABRYCY, *Tetrahedron Letters* 1961 (im Druck).

Beitrag zur spektrophotometrischen Untersuchung von Vitamin-B₁₂-Präparaten*

Zur Gehaltsbestimmung des Vitamins B₁₂ als Grundsubstanz und der aus dieser hergestellten konfektionierten Präparate wird in den verschiedenen Arzneibüchern die spektrophotometrische Untersuchungsmethode vorgeschrieben. Zahlreiche Autoren haben sich bereits mit dem Problem der Bestimmung des Vitamins B₁₂ beschäftigt, ein schnelleres und genaueres Verfahren als die Extinktionsmessung konnte bisher jedoch nicht entwickelt werden.

Im Zuge unserer Versuche wurden wir auf eine Erscheinung aufmerksam, die die Ergebnisse der spektrophotometrischen Bestimmung verfälscht bzw. infolge der bisher nicht berücksichtigten Versuchsbedingungen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Als wir nämlich die Extinktion der zur spektrophotometrischen Untersuchung bei 361 m μ vorbereiteten wäßrigen Stammlösungen von Vitamin B₁₂ (mit Konzentrationen von etwa 0,9 bis 3,0 mg des Vitamins in 100 ml) nicht unmittelbar nach der Herstellung der Lösung, sondern erst einige Stunden später – nach Lagerung bei Raumtemperatur in diffusem Licht – bestimmten, stellten wir in Abhängigkeit von der Konzentration variierende, jedoch eindeutig niedrigere Werte fest (Tabelle 1). Unserer Ansicht nach wird die Abnahme der Extinktion durch die Einwirkung des Lichts verursacht, da sie nämlich bei Aufbewahrung im Dunkeln nicht auftritt, während eine 10 bis 15 Minuten dauernde Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht –

gleichfalls in Abhängigkeit von der Konzentration – eine 25 bis 30% betragende Abnahme des Extinktionswertes verursachen kann. Nach den Ergebnissen der durchgeführten Modellversuche wird die Photolyse durch Lichtstrahlen verursacht, deren Wellenlänge im sichtbaren Bereich liegt.

In der Literatur wird im Zusammenhange mit der Stabilität des Vitamins B₁₂ (Cyanocobalamin) an mehreren Stellen über die Beobachtung berichtet, daß sich im Molekül auf Lichteinwirkung das CN-Radikal abspaltet, wobei sich das sogenannte Hydroxocobalamin (in der Folge: HCA) bildet, dessen spektrale Daten von denen des Vitamins B₁₂ abweichen. Das Absorptionsmaximum des Vitamins B₁₂ beträgt $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (361 m μ) = 207; des HCA $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (352 m μ) = 150. Wenn sich in einer Lösung von Vitamin B₁₂ also HCA bildet, so muß die Extinktion bei 361 m μ ab- und bei 352 m μ zunehmen. Diese Annahme wurde durch die Ergebnisse unserer Versuche voll bestätigt.

Ein weiterer experimenteller Beweis für die Bildung des HCA ist die Tatsache, daß in absolutem alkoholischem Medium selbst bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht keine Veränderung eintritt bzw. daß die Photolyse in wäßriger Lösung mit geringen Mengen CN-Ionen zurückgedrängt werden kann.

Die durch Lichteinwirkung verursachte Veränderung ist reversibel; der isobestische Punkt im Spektrum wurde bei 356 m μ festgestellt.

Zur Durchführung von Messungen, die reelle Ergebnisse liefern, bieten sich drei Möglichkeiten:

1. Mit absoluten alkoholischen Lösungen zu arbeiten.
2. Mit wäßrigen Lösungen zu arbeiten, die Lichteinwirkung jedoch sorgfältig auszuschließen.
3. Die Messungen beim isobestischen Punkt von 356 m μ durchzuführen.

Sonstige Probleme der Bestimmung des Vitamins B₁₂ sollen in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

J. BAYER

Analytische Abteilung der Firma Gedeon Richter AG,
Budapest

Tabelle 1

Dauer der Lagerung	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	c = 0,952 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %	c = 1,904 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %	c = 2,380 mg/100 ml E ₃₆₁	Gehalt %
Frische Lösung	0,175	98,8	0,350	98,8	0,435	98,3
1 Stunde	0,172	97,1	0,348	98,3	0,433	97,8
2 Stunden	0,169	95,5	0,340	96,0	0,427	96,5
3 Stunden	0,163	92,1	0,332	93,7	0,420	94,9

* Eingegangen am 19. Oktober 1961.

Die Umlagerung von Indigodianil zu einem Derivat des Chindolins*

M. E. GRANDMOUGIN¹ beobachtete vor längerer Zeit eine in Mineralsäure enthaltendem Eisessig beim Erwärmen leicht ablaufende Umwandlung des blauvioletten Indigodianils (I) zu einer gelben Verbindung (II) der gleichen Bruttoformel C₂₈H₂₀N₄. Diese lieferte durch

energische Hydrolyse^{1,6} eine Verbindung C₂₂H₁₅N₃O (III) neben einer Molekel Anilin. Da III bei der Alkalischemelze¹ zu Anthranilsäure und Chindolin (IV) gespalten wurde, vermutete GRANDMOUGIN, daß III ein «ortho-Aminobenzoyl-5-chindolin» (Formel III a ?) und II dessen «Anil» (Formel II a ?) sei. Da die Entstehung einer derartigen Verbindung aus I das Ergebnis einer

* Eingegangen am 20. Oktober 1961.

¹ C. R. Acad. Sci. 174 (1922) 1175.

ungewöhnlich tiefgreifenden Umgruppierung des Molekülgerüsts wäre, schienen uns Zweifel an dieser Interpretation berechtigt, zumal GRANDMOUGIN selbst auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen hingewiesen hat.

Einfacher – ohne eine tiefgreifende Umlagerung des Grundgerüsts anzunehmen – kann die von I zu II führende Reaktion als elektrophiler Angriff der zentralen Doppelbindung auf die *ortho*-Stellung des einen Anil-Benzolringes gedeutet werden (Formelschema). Die von GRANDMOUGIN durchgeführte Hydrolyse von II zu III und weiterhin die Alkalischmelze des letzteren zu Chindolin und Anthranilsäure können mit der Formelfolge II – III – IV zwanglos erklärt werden², ebenso die Nichtoxydierbarkeit von II zu Isatin¹ und die Beobachtung¹, daß das Di(*para*-methylanil) des Indigos (aus Indigo und zwei Molekülen *para*-Toluidin hergestellt) ein Monomethylchindolin ergibt, wenn es der gleichen Reaktionsfolge unterworfen wird. Durch die letztere Feststellung ist nachgewiesen, daß ein Benzolring des gebildeten Chindolinringsystems von einem Anil-Benzolring abstammt, welcher letzterer somit eine *ortho*-Substitution eingegangen sein muß.

Wir teilen im folgenden einige weitere Beobachtungen mit, welche unsere Auffassung der Umlagerung von I zu II weiter unterstützen:

II (Smp. 285–287°)³ nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter Normalbedingungen mit PtO₂ in Eisessig rasch ein Molekül Wasserstoff, 13 weitere Moleküle deutlich langsamer auf. Die Zerewitinow-Bestimmung (in Anisol bei 90°) zeigt 2,0 aktive H-Atome an. Energische Acylierung mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridinlösung gab allerdings nur ein Monoacetylderivat (Smp. 322°) bzw. Monobenzoylderivat (Smp. 319–320°) (sterische Hinderung?). Methyljodid in Dimethylformamidlösung führt II (bei 90 bis 100°) in ein kristallines oranges Dimethojodid über (Zersetzung oberhalb 200°, kein definierter Smp.), dessen Ent-

stehung das Vorhandensein mindestens zweier tertiärer Stickstoffatome dokumentiert. Mit Perchlorsäure in Aceton-Wasser bildet II ein tiefrotes Diperchlorat (Smp. 217°), welches mit einem Molekül Aceton kristallisiert. Da II mit salpetriger Säure nicht diazotiert und in einen Azofarbstoff übergeführt werden konnte – unter gleichen Bedingungen ließ sich z. B. Anthranilsäure diazotieren und mit N,N-Dimethylanilin kuppeln –, kann daraus auf die Abwesenheit einer primären Aminogruppe geschlossen werden. Die Van-Slyke-Aminostickstoffbestimmung⁴ ergab zwar 1,8% Amino-Stickstoff (für eine Aminogruppe sind theoretisch 3,4% erforderlich), auch wenn die Bestimmung, statt mit HNO₂ in Eisessig, mit NOBr in Trifluoressigsäure ausgeführt wird. Eine nähere Untersuchung der Einwirkung von HNO₂ in Eisessig auf II zeigte indessen, daß dabei ein tiefgreifender Abbau der Verbindung stattfindet. Außer undefinierbaren Harzen konnte als Einwirkungsprodukt eine Substanz vom Smp. 356° gefaßt werden, welche ein stickstoffarmes Bruchstück des Ganzen darstellt (Verhältnis der Atomzahlen C : N = 11 : 1). Unter diesen Umständen kann der erhaltene Van-Slyke-Stickstoff von einem Spaltprodukt von II abstammen und läßt keine Schlüsse über das Vorhandensein einer primären Aminogruppe in II zu.

Während I (Smp. 290°, aus Pyridin) weit innerhalb des sichtbaren Gebietes absorbiert ($\lambda_1 = 615 \text{ m}\mu / \epsilon_1 = 12780; \lambda_2 = 750 \text{ m}\mu / \epsilon_2 = 9120$)⁵, liegt die längstwellige Absorptionsbande von II bei 388 m μ ($\epsilon = 12060$)⁵. Diese sehr auffällige Verschiebung der Absorption muß durch eine Unterbrechung der bei I durchgehenden Konjugation beim Übergang zu II bewirkt werden, wie es die Formel II zeigt, in welcher das quartäre C-Atom das Molekül in zwei getrennte Resonanzsysteme aufteilt. Das Vorhandensein zweier sekundärer Aminogruppen ergibt sich außer aus dem Ergebnis der Zerewitinow-Bestimmung (oben) auch daraus, daß im Infrarotspektrum der obenerwähnten Acylderivate von II im Gebiet von 3 μ zwei NH-Banden vorhanden sind. Somit sind von den vier N-Atomen je zwei sekundär bzw. tertiär.

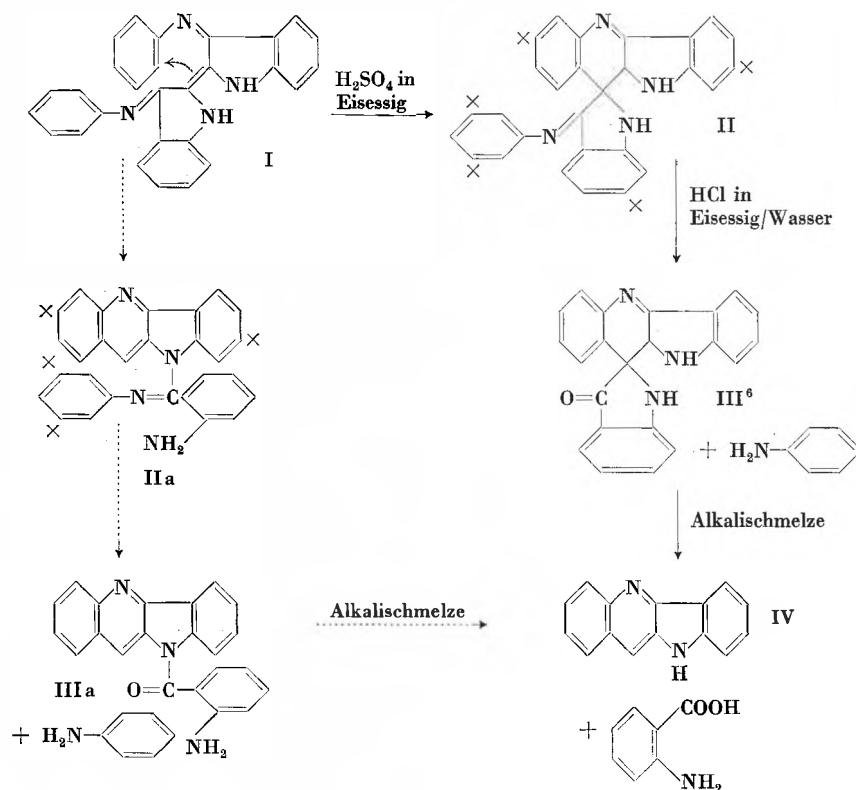
Das in Trifluoressigsäurelösung aufgenommene magnetische Kernresonanzspektrum von II weist bei 415 c/s (bezogen auf Tetramethylsilan = 0 als interne Referenz; bei 60 MHz Oszillatorfrequenz) ein Signal von fünf äquivalenten Protonen (in Formel II mit \times bezeichnet) und bei 630 c/s das Signal eines einzelnen H-Atoms (Singlett) auf. Letzteres ist aber in Dimethylsulfoxyd-lösung nicht sichtbar und kann daher wohl nur von der Protonierung der Base II durch Trifluoressigsäure her-rühren. Die Signale der restlichen fünfzehn Protonen liegen alle im Bereich von 415 bis 520 c/s. Die NH-Signale liegen somit im gleichen Bereich wie die Signale

² Zum Übergang I \rightarrow II vgl. R. STROH *et al.* in *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* 2 (1960) 155 (Elektrophile *ortho*-Alkylierung von Anilin durch Olefine) und D. R. LILJEGREN und K. T. POTTS, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 340 (Elektrophiler Ringschluß von N- β -Indolyläthyl-tetrahydroisochinolin); zum Übergang III \rightarrow IV vgl. die alkalikatalysierte Spaltung einer C-C-Bindung bei 2-substituierten Indoxylen unter Bildung von Anthranilsäure (JOLLES, *Mon.* 36 [1915] 457).

³ Da bei ¹ die Darstellung von Indigodianil (I) nur kurz beschrieben ist und für die Umlagerung von I zu II nähere Angaben überhaupt fehlen, geben wir im folgenden experimentelle Einzelheiten an, die für das Gelingen der Reaktionen ausschlaggebend sind. I: 200 g Indigo, 200 g Borsäure und 1 Liter Anilin 5 Stunden, unter Rühren unter einem Wasserabscheider kochen, bis 93 ml Wasser (nebst etwa 100 ml Anilin) überdestilliert sind, bei 55° 1,2 Liter abs. Alkohol zusetzen, sofort filtrieren, Filtrat 3 Stunden kochen und das ausgeschiedene I (164,2 g, Smp. 288°) isolieren. Es kann aus Pyridin umkristallisiert werden (Smp. 290°). II: 82,5 g I zur Mischung von 600 ml Eisessig + 82,5 g konz. Schwefelsäure fügen, 15 Minuten auf dem Dampfbad erhitzen, 1 Minute kochen, abkühlen, auf Eis gießen, pH auf 5 einstellen, abfiltrieren und aus Dimethylformamid (240 ml) umkristallisieren. 50,2 g, 2 Moleküle Solvens enthaltend, die erst beim Erhitzen auf 130° im Hochvakuum abgespalten werden.

⁴ Diese verdanken wir der Freundlichkeit von Doz. Dr. G. KAINZ, Wien.

⁵ Die Spektren im sichtbaren Gebiet wurden in Dimethylformamid-lösung aufgenommen.



der Benzolringwasserstoffatome. Da Formel II a zum Unterschied von Formel II nur vier gleichwertige H-Atome (in der Formel mit \times bezeichnet) aufweist, Formel II aber deren fünf, entscheidet das NMR-Spek-

⁶ III (Smp. 292–297°, unter Zersetzung, aus Tetralin) wird durch 24stündiges Kochen von II mit der 10fachen Menge einer 1:1-Mischung von konz. HCl mit Eisessig erhalten. Aus Methylcellosolve solvenshaltige orange Prismen, aus Tetralin gelbes solvensfreies Pulver. Im IR-Spektrum liegt $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei $6,18\mu$. Das daneben gebildete Anilin wurde als Acetanilid identifiziert.

trum somit zugunsten von II [Dihydrochindolyl (11)-spiro (2') indoxylanil].

Mit Basen wie Natriumhydrid oder Natriumamid bildet II das blutrote Na-Salz, das z. B. mit 1-Chlor-3-dimethylaminopropan praktisch quantitativ in das entsprechende *mono*-Substitutionsprodukt (Smp. 267–268°, blaßgelb) übergeht.

M. HÄRING

Forschungsabteilung Siegfried AG, Zofingen

Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Silber-mesoperjodat*

1941 stellten R. CURTI und M. COGGIOLA¹ durch röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode an den Silbersalzen der Perjodsäure die Existenz von fünf Silberperjodaten fest, und zwar:



Die Ergebnisse von CURTI und COGGIOLA wurden kürzlich von SOUCHAY und HESSABY² bestätigt. Die kristallographische und strukturelle Untersuchung von AgJO_4 und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist schon vollendet^{3–5}.

* Eingegangen am 30. Oktober 1961.

¹ R. CURTI und M. COGGIOLA, *Gazz. Chim. Ital.* 71 (1941) 487.

² P. SOUCHAY und A. HESSABY, *Bull. Soc. Chim. France* XX (1953) 601.

Wenn man $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit verdünnter heißer HNO_3 versetzt, entstehen in kurzer Zeit kleine, rote, prismenförmige Kristalle, die der schon von KIMMINS⁶ beschriebenen Verbindung $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Analysenwerte:

	Ag	J	H ₂ O
gefunden:	50,18%	29,70%	2,06%
für Ag_2HJO_5 berechnet:	50,92%	29,90%	2,01%

³ L. BIRCKENBACH und F. BUSCHENDORF, *Z. Physik. Chem. (B)* 16 (1932) 102.

⁴ A. FERRARI, R. CURTI und L. CAVALCA, *Gazz. Chim. Ital.* 74 (1944) 43.

⁵ V. RICANTI und S. LOCCHI, *Ann. Chim. (Roma)* 48 (1958) 1249.

⁶ H. KIMMINS, *J. Chem. Soc.* 51 (1887) 356.

Die Verbindung ist wenigstens bis 80°C beständig. Bei Zimmertemperatur ist sie gegen Licht unbegrenzte Zeit beständig, zum Unterschied zu AgJO_4 und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Die Gitterkonstanten und Elementarzelle von Ag_2HJO_5 wurden durch Dreh- und Weißberg-Aufnahmen um die b - und c -Achse mit ungefilterter CuK -Strahlung bestimmt:

$$\begin{aligned} a_0 &= 10,29 \pm 0,03 \text{ \AA} & b_0 &= 7,26 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c_0 &= 6,26 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta &= 97^\circ 34' \pm 15' \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich das Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,417 : 1 : 0,862.$$

Aus Weißberg- und Präzessions-Aufnahmen des Äquators, der ersten und zweiten Schichtlinie entlang der b - und c -Achse, wurden die folgenden Auslöschungen ermittelt: $(h0l)$ für $h + l = \text{ungerade}$, $(0k0)$ für $k = \text{ungerade}$. Dies führt unmittelbar auf die Raumgruppe $P2_1/n$.

Aus der experimentellen Messung der Dichte

$$d_{25^\circ} = 6,00 \text{ g cm}^{-3}$$

ergibt sich für die Zahl der Formeleinheiten Ag_2HJO_5 in der Elementarzelle 4 (gefunden : 3,94).

Mit dem Zweikreisgoniometer nach P. TERPSTRA⁷ haben wir viele Kristalle gemessen: Ihr häufigster Habitus ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es sind die Prismen $[110]$, $[210]$ und die Pinakoide $[100]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$ vorhanden. Seltener sind die Kristalle nadelförmig, wobei die c -Ach-

⁷ W.G. PERDOK und P. TERPSTRA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 385.

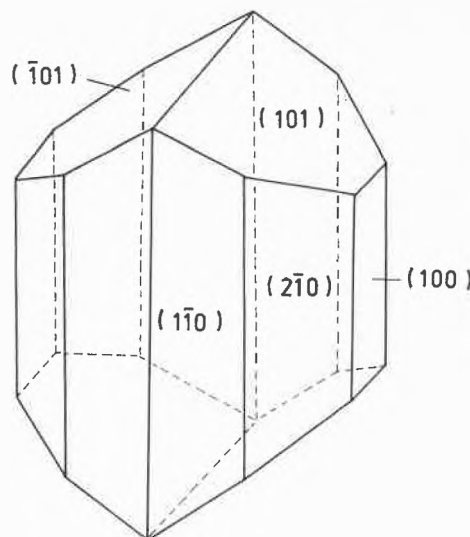


Abb. 1

se Nadelachse ist. Bei diesen Kristallen sind einige Flächen parallel der c -Achse gar nicht mehr vorhanden. Die Flächen, die den Pinakoiden $[101]$ und $[\bar{1}01]$ entsprechen, zeigen nie eine glatte Oberfläche. Das morphologische Achsenverhältnis ist:

$$\begin{aligned} a_0 : b_0 : c_0 &= 1,39 : 1 : 0,88 \\ \beta_{\text{Goniom.}} &= 97^\circ 17'. \end{aligned}$$

Weitere Untersuchungen an Silberperjodaten sind zurzeit im Gange.

RENATO CURTI, STELIO LOCCHI und VINCENZO RIGANTI
Institut für allgemeine Chemie der Universität Pavia

Entropie-Energie-Beziehungen bei Reaktionen in Lösung und Strukturänderungen der Übergangszustände*

In Reihen verwandter chemischer Reaktionen bestehen häufig lineare Zusammenhänge zwischen den Änderungen der Enthalpie bzw. der Freien Energie einerseits und den Änderungen der Entropie andererseits^{1, 2, 3}. Es handelt sich dabei nicht um streng gültige Gesetzmäßigkeiten, sondern nur um Korrelationen mit einer gewissen Streuung. Ein Beispiel bilden die thermodynamischen Größen der Ionisation substituierter Benzoesäuren⁴ (Tabelle 1), bei denen eine Abnahme von ΔG (Zunahme der Acidität) einer Zunahme von ΔS parallel

* Eingegangen am 31. Oktober 1961.

¹ J.E. LEFFLER, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1202.

² K.J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1725. C.T. MORTIMER und K.J. LAIDLER, *ibid.* 55 (1959) 1731. H.M. PAPEE, W.J. CANADY, T.W. ZAWIDZKI und K.J. LAIDLER, *ibid.* 55 (1959) 1734, 1738, 1743.

³ H.S. VENKATARAMAN und Sir CYRIL HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.* 1960, 4977, 4986. D.A. BLACKADDER und Sir CYRIL HINSHELWOOD, *ibid.* 1958, 2720.

⁴ G. BRIEGLEB und A. BIEBER, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 250, und persönliche Mitteilung (1958) von Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB, Würzburg, für die der Schreibende hier seinen Dank aussprechen möchte.

geht. Derartige Beziehungen zwischen der Freien Energie und der Entropie bei Variation eines nicht an der Reaktion beteiligten Substituenten sollen im Mittelpunkt dieser Betrachtung stehen, in der auf verschiedene Möglichkeiten der theoretischen Deutung hingewiesen wird.

Ein linearer Zusammenhang zwischen ΔH und ΔS bedingt auch einen solchen zwischen ΔG und ΔS . Hier wird die Freie Energie ΔG als eine der beiden Veränderlichen gewählt, weil sie bekanntlich die auf Strukturunterschiede zurückzuführenden Reaktivitätsänderungen (Änderungen der potentiellen Energie ΔE_P) besser wiedergibt als die Enthalpie ΔH (siehe hierzu die theoretische Begründung von EVANS und POLANYI⁵ sowie die empirischen Regeln von HAMMETT⁶ und von TAFT⁷). Auf Erscheinungen, die auf sterische Effekte und steri-

⁵ M.G. EVANS und M. POLANYI, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 1333.

⁶ L.P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940.

⁷ R.W. TAFT in M.S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1956. R.W. TAFT und I.C. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2436.

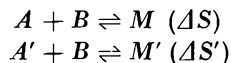
sche Hinderung der Solvation zurückzuführen sind, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden⁸.

Man kann die folgenden drei verschiedenen Typen von Zusammenhängen zwischen ΔG und ΔS unterscheiden:

1. ΔG (bzw. ΔG^\ddagger) wächst mit steigendem ΔS (bzw. ΔS^\ddagger),
2. ΔS bleibt annähernd konstant, $\Delta \Delta S \approx 0$ und $\Delta \Delta G \approx \Delta \Delta H \approx \Delta \Delta E_p$ ⁹,
3. ΔG sinkt mit steigendem ΔS .

Der Fall 1 tritt am häufigsten auf, so z. B. bei den kinetischen Daten für die basische und die saure Hydrolyse von substituierten Benzamiden¹⁰, die säurekatalytische Decarboxylierung von Salicylat-Ionen¹¹ und die basenkatalytische Elimination von β -Aryläthyl dimethylsulfonium-Ionen¹². Das bekannteste Beispiel für den Fall 2 bilden die ΔS^\ddagger -Werte der alkalischen Benzoessäureesterhydrolyse¹³. Ferner sind hier einige Reaktionen zwischen Dipolmolekeln in unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln einzureihen. Der Fall 3 liegt vor bei Säure-Base-Gleichgewichten *meta*- und *para*-substituierter aromatischer Verbindungen, soweit deren thermodynamische Größen überhaupt gemessen worden sind^{4, 14, 15}. ΔS bleibt dort durchaus nicht konstant, wenn stärker polare Substituenten als Alkylgruppen eingeführt werden.

Bei Vergleich der thermodynamischen Daten für die beiden Reaktionen:



gilt für die relative Entropieänderung:

$$\Delta \Delta S = \Delta S' - \Delta S = S_{M'} + S_A - S_M - S_{A'}$$

Zwischen den einzelnen Entropien und den zugehörigen Verteilungsfunktionen (Zustandssummen) besteht der Zusammenhang:

$$S = R [\ln(Q/N) + T(\partial \ln Q / \partial T) + 1]$$
¹⁶,

wobei:

$$Q = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q'_{vibr} \cdot Q_{solv}$$

Es handelt sich dabei um die Verteilungsfunktionen der aus den betreffenden Partikeln und ihren vollständigen Solvathüllen bestehenden Komplexe. Die Schwingungsanteile sind hier aufgeteilt in je einen Faktor für die inne-

ren Freiheitsgrade der eigentlichen Partikel (Q'_{vibr}) und je einen Faktor für die Freiheitsgrade der Bewegungen der Solvathülle (Q_{solv}) relativ zum Zentralteilchen. Wenn die Masse von B klein ist im Vergleich zu den Massen von M und M' , dann werden sich die Beiträge von Q_{trans} und Q_{rot} in $\Delta \Delta S$ praktisch vollständig wegheben. Die Beiträge der Schwingungsfreiheitsgrade zur relativen Entropieänderung sind schwerer zu beurteilen, da jede N-atomige Molekel $3N - 6$ derartige Freiheitsgrade besitzt. Vollständige Listen der Frequenzen aller Normalschwingungen sind für größere Molekeln bis heute nur in wenigen Fällen bekannt. Doch bei näherer Betrachtung bemerkt man, daß auch hier die Dinge gar nicht allzu kompliziert sind, denn es können nur solche Schwingungen zur Entropie beitragen, die bei der Versuchstemperatur angeregt sind. Es haben hier also nur verhältnismäßig wenige Eigenfrequenzen praktische Bedeutung, nämlich diejenigen unterhalb 600 cm^{-1} (3% Anregung bei 300°K für $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$). Gerade diese sind zwar ziemlich wenig untersucht. Doch wenn man annimmt, daß die relativen Verschiebungen dieser Frequenzen unter den polaren Einflüssen der Substituenten nicht größer sind als bisher gemessene, entsprechende Frequenzverschiebungen von Streckschwingungen¹⁷⁻²⁰, dann gelangt man zum Schluß, daß gewöhnlich bei stabilen Molekeln (im Gegensatz zu Übergangszuständen!) auch die Faktoren Q'_{vibr} sehr wenig zu $\Delta \Delta S$ beitragen – vermutlich abgesehen von einigen Sonderfällen. Der Einfluß einer Frequenzverschiebung beim Übergang von A zu A' auf die Entropie hebt sich im Normalfall jeweils gegen denjenigen der entsprechenden Frequenzverschiebung beim Übergang von M zu M' zum größten Teil weg*. Somit wären der Hauptanteil von $\Delta \Delta S$ und die Verknüpfung von $\Delta \Delta G$ und $\Delta \Delta S$ auf Vorgänge in der Solvathülle zurückzuführen. (Diese Folgerung ist bereits häufig gezogen worden, und zwar vorwiegend auf Grund von Diskussionen experimenteller Daten^{1, 2, 3, 21}. Dabei läßt sich unterscheiden zwischen der direkt an die gelöste Partikel gebundenen primären Solvathülle und der theoretisch aus dem ganzen Lösungsmittel (bei der Solvation von Ionen) außerhalb der primären Zone bestehenden sekundären Solvathülle²². Man könnte sich gut vorstellen, daß für die Beiträge der Bewegungen der primären Hülle zu $\Delta \Delta S$ häufig das gleiche gilt wie für diejenigen der Schwingungen der Partikel selber. Wenn es sich um Ionenreaktionen handelt, dann spielt offenbar die sekundäre Hülle eine wesentliche Rolle. Die aus der Orientierung der Lösungsmitteldipole der sekundären Hülle im Feld einer Ionenladung resultierenden Er-

⁸ Siehe hierzu Ref. 2 und 3.

⁹ Ref. 6, S. 73-8.

¹⁰ I. MELOCHE und K. J. LAIDLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1712.

¹¹ A. V. WILLI, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 433.

¹² W. H. SAUNDERS, C. B. GIBBONS und R. A. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4099.

¹³ Ref. 6, S. 121.

¹⁴ Ref. 6, S. 84.

¹⁵ L. G. HEPLER und W. F. O'HARA, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 811.

¹⁶ L. P. FERNANDEZ und L. G. HEPLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 1783.

¹⁷ Siehe z. B.: J. G. ASTON und J. J. FRITZ, *Thermodynamics and Statistical Thermodynamics*, New York 1959.

* C. R. GUÉRILLOT befaßte sich kürzlich ebenfalls mit diesem Gesichtspunkt, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 1039.

¹⁷ M. ST. C. FLETT, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 767. *J. Chem. Soc.* 1951, 962.

¹⁸ P. J. KRUEGER und H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. A* 243 (1957) 143.

¹⁹ J. P. S. GOULDEN, *Spectrochim. Acta* 6 (1954) 129.

²⁰ E. D. SCHMID und J. BELLANTO, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 362.

²¹ R. P. BELL, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 496.

²² J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

scheinungen lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante beschreiben, wie BERNAL und FOWLER²² gezeigt haben.

Die theoretische Deutung der von Null verschiedenen $\Delta\Delta S$ -Werte bei der Säuredissoziation hat HAMMETT²³ bereits vor längerer Zeit gegeben. Das elektrostatische Feld des Dipols des Halogen- oder Nitro-Substituenten schwächt das Feld der negativen Ladung des Benzoat-Ions in dessen Solvathülle. Demzufolge ist der Entropieverlust durch die Orientierung der H₂O-Dipole bei der Bildung des Anions aus der Säure kleiner als im unsubstituierten Falle. Der gleiche Feldeffekt des Dipols erniedrigt $\Delta\Delta G$. Es gelten die Gleichungen²³:

$$\Delta\Delta G = \frac{a_x}{D_{eff}} + b_x \quad (1)$$

$$\Delta\Delta S = \frac{a_x}{D_{eff}} \cdot \frac{d \ln D}{dT} \quad (2)$$

Darin bedeuten a_x/D_{eff} den Feldeffekt und b_x den nicht-elektrostatischen (elektronischen) Effekt des Substituenten X in A' und M'. Sofern b_x vernachlässigbar ist, folgt aus (1) und (2):

$$\Delta\Delta G = \gamma \cdot \Delta\Delta S = \Delta\Delta S \cdot (d \ln D/dT)^{-1} \quad (3)$$

Da die Zahlenwerte von $d \ln D/dT$ für alle polaren Lösungsmittel negativ sind, muß $\Delta\Delta G$ mit steigendem $\Delta\Delta S$ sinken. Die lineare Korrelation bleibt auch noch bestehen, wenn b_x nicht vernachlässigbar ist, jedoch bei Wechsel des Substituenten X dem Wert für a_x parallel geht. Bei den Benzoesäuren kommt der empirische γ -Wert dem Wert von $(d \ln D/dT)^{-1}$ für Wasser sehr nahe, bei den Phenolen, in denen starke mesomere Effekte auf die Acidität wirksam sind, ist γ dagegen bedeutend größer¹⁵. Die Auffassung ist also gut begründet, daß polare Substituenteneinflüsse im Normalfall $\Delta\Delta S$ keineswegs unverändert lassen, sofern die Partikel B eine Ionenladung trägt und die Reaktion sich in einem stark polaren Lösungsmittel abspielt. Das sollte sowohl für Gleichgewichts- als auch für kinetische Daten gelten.

Tabelle 1: Ionisation substituiertes Benzoesäuren in Wasser⁴

Substituent	$\Delta G_{298,2}$	$\Delta S_{298,2}$	$\Delta\Delta S$
H	5744 cal	-20,68 cal/Grad	(0) cal/Grad
p-CH ₃	5923	-18,86	+1,82
p-Br	5456	-17,94	+2,74
p-Cl	5434	-17,47	+3,21
m-Br	5193	-17,62	+3,06
m-Cl	5216	-17,43	+3,25
m-J	5260	-17,01	+3,67
m-CN	4905	-16,55	+4,13
p-CN	4840	-16,14	+4,54
p-NO ₂	4694	-15,50	+5,18
m-NO ₂	4703	-14,70	+5,98

²³ Ref. 6, 83-7.

Tabelle 2: Säurekatalytische Decarboxylierung substituiertes Salicylat-Ionen in Wasser (elektrophiler Angriff von H⁺ auf ein aromatisches C-Atom)¹¹

Substituent	$\Delta G_{323,2}^\ddagger$	$\Delta S_{323,2}^\ddagger$
p-NH ₂	19 490 cal	-0,2 cal/Grad
p-OH	22 950	-0,9
p-OCH ₃	23 430	+3,4
p-CH ₃	26 420	+9,2

Tabelle 3: Basenkatalytische Eliminationsreaktion von β -Aryl-äthyl-dimethylsulfonium-Ionen in Wasser¹²

Substituent	$\Delta G_{303,2}^\ddagger$	$\Delta S_{303,2}^\ddagger$
p-COCH ₃	21,65 kcal	-30,9 cal/Grad
p-Cl	24,55	-4,9
H	25,25	-4,2
p-CH ₃	25,8	-4,2

Tabelle 4: Alkalische Hydrolyse substituiertes Benzamide in 60prozentigem wäßrigem Äthanol¹⁰

Substituent	$\Delta G_{353,5}^\ddagger$	$\Delta S_{353,5}^\ddagger$
p-NO ₂	26,0 kcal	-30,0 cal/Grad
p-Cl	27,1	-29,0
H	27,45	-26,8
p-CH ₃	27,8	-27,2

In den beiden an letzter Stelle genannten Beispielen zum Fall 1 handelt es sich um Reaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Es kommen dort ferner starke mesomere Substituenteneffekte auf $\Delta\Delta E_p$ und damit auf $\Delta\Delta G$ vor, die die Übergangszustände stabilisieren und mit Dipolwirkungen auf Ladungen wenig zu tun haben. Dipoleinflüsse auf $\Delta\Delta G$ und $\Delta\Delta S$ sollten zwar auch vorhanden sein, jedoch sind diese von untergeordneter Bedeutung. Die stärksten positiven Beiträge zu ΔS^\ddagger liefert die teilweise Rekombination der entgegengesetzten Ladungen und die damit verbundene teilweise Desolvatation (vor allem die sekundäre Hülle betreffend). ΔS^\ddagger muß um so größer sein, je stärker sich die entgegengesetzt geladenen Partikeln A (A') und B im Übergangszustand M[‡] (M'[‡]) einander nähern haben. Diese Zusammenhänge sind ebenfalls altbekannt²⁴, doch sei hier auf folgendes hingewiesen: Durch Vergleich der Entropiewerte (Tabelle 2) ergibt sich, daß im Übergangszustand für die Decarboxylierung die Bindung zum angreifenden Proton dann am längsten ist, wenn der Substituent am Salicylat-Ion die größte Elektronendonorkraft besitzt. Im Übergangszustand für die Eliminationsreaktion (Tabelle 3) muß dagegen die Bindung zum OH⁻-Ion dann am längsten sein, wenn der aromatische Substituent des Sulfonium-Ions die stärk-

²⁴ Siehe z. B.: R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*, New York 1953. E. S. AMIS, *Kinetics of Chemical Change in Solution*, New York 1949.

sten Elektronenakzeptoreigenschaften aufweist. Beide Schlußfolgerungen aus den experimentellen Daten stimmen vollkommen mit der kürzlich von SWAIN und THORNTON²⁵ aufgestellten Regel überein. Danach muß in einem Übergangszustand $R \cdots Z \cdots B$ eine Erhöhung der Elektronendonoreigenschaften von R die «reagierende Bindung» zwischen R und Z verlängern, die «reagierende Bindung» zwischen Z und B jedoch verkürzen.

Die basischen Hydrolysen von Benzoesäureestern und von Benzamiden sind Ion-Dipol-Reaktionen. In beiden Fällen wären $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte in der gleichen Größenordnung wie etwa bei der Ionisation der Benzoesäuren zu erwarten. Tatsächlich aber bleibt in dem einen Beispiel ΔS^\ddagger annähernd konstant¹³ ($\Delta\Delta S^\ddagger \approx 0$), während sich in dem anderen ΔS^\ddagger in der entgegengesetzten Richtung ändert¹⁰ (Tabelle 4), als auf Grund des Dipoleinflusses zu erwarten. Variationen in den Längen der «reagierenden Bindungen» im Übergangszustand könnten die Dipoleinflüsse wohl abschwächen, sie jedoch nie zum Verschwinden bringen oder gar eine Vorzeichenumkehrung bewirken. Es müssen da offenbar noch andere Dinge im Spiele sein, die den durch das Lösungsmittel bedingten Einflüssen entgegenwirken. So besteht ja kein Grund zu der Annahme, daß auch die Faktoren Q'_{vibr} für die Übergangszustände M^\ddagger und M'^\ddagger sich immer gegenseitig wegheben müssen. Es wäre durchaus zu erwarten, daß gerade die Kraftkonstanten für die Deformation der «reagierenden Bindungen» den Substituenteneinflüssen auf das Elektronensystem besonders leicht zugänglich wären. Die seitlichen Schwingungen der angreifenden Partikel relativ zum ganzen Übergangszustand sollten im interessierenden Temperaturbereich angeregt sein, sofern es sich nicht um Bewegungen von H-Atomen handelt. Die Frequenzen und damit die Höhen der Energiestufen sinken bei Lockerung einer Bindung, was zu einer Erhöhung der Entropie führt. Die Swain-Thornton-Regel²⁵ fordert, daß die Bindungen zum angreifenden OH⁻-Ion in den NO₂- oder Hal-substituierten Übergangszuständen der Ester- und der Amidhydrolyse fester sind. Die Beiträge der erwähnten Schwingungen zu $\Delta\Delta S^\ddagger$ müssen also negativ sein (re-

lativ zum unsubstituierten Fall) und damit den Dipoleinflüssen auf die Solvatationsentropien entgegenwirken. Anscheinend heben sich bei der Benzoesäureesterhydrolyse die entgegengesetzten Einflüsse gerade auf, während bei der Benzamidhydrolyse der Einfluß von Q'_{vibr} überwiegt. Diese Verschiedenheit bei den nahe verwandten Reaktionen läßt sich auf bekannte, graduelle Unterschiede in den Mechanismen²⁶ zurückführen.

Die im letzten Teil dieser Diskussion ausgesprochenen Gedanken mögen wohl noch einer ausführlichen experimentellen Bestätigung bedürfen (z. B. durch Untersuchung kinetischer Isotopeneffekte), doch soll der Hauptzweck dieser Mitteilung der Hinweis auf die folgenden beiden Gesichtspunkte sein:

Energie-Entropie-Beziehungen müssen nicht ausschließlich auf Vorgänge in den Solvathüllen zurückgeführt werden*.

Die Swain-Thornton-Regel, die Zusammenhänge zwischen Elektronendonoreigenschaften von Substituenten und den Festigkeiten «reagierender Bindungen» im Übergangszustand postuliert, führt konsequenterweise zu Beziehungen zwischen den Änderungen der Freien Energie unter dem Substituenteneinfluß und den Änderungen der Entropie.

Der Autor möchte hier Dr. R. E. ROBERTSON (National Research Council of Canada) seinen Dank für viele wertvolle Diskussionen aussprechen, die vor längerer Zeit stattgefunden hatten und in denen der Schreibende damals in das Thema der Energie-Entropie-Beziehungen eingeführt worden war. Ebenso sei Professor C. G. SWAIN (Massachusetts Institute of Technology) für die Mitteilung der von ihm und Dr. E. R. THORNTON gefundenen Regel während seines Besuches in Bern bestens gedankt. Er hat damit die Anregung zu diesen Betrachtungen gegeben.

A. V. WILLI**

* Siehe hierzu auch den früheren Hinweis von BLACKADDER und HINSHELWOOD (Ref. 3b), die vom Modell gekoppelter klassischer Oszillatoren für den Übergangszustand ausgehen. Ihre Betrachtungen sind dem hier gegebenen Bild der angeregten Deformationsschwingungen im wesentlichen äquivalent.

** Adresse des Autors: Neubrückestraße 92, Bern, Privatdozent am Institut für organische Chemie der Universität Bern.

²⁶ M. L. BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.

²⁵ C. G. SWAIN und E. R. THORNTON, *Tetrahedron Letters* No. 6 (1961) 211.

Zur Kristallstruktur der β -Form des Zinkhydroxid-(2,4) Dinitrophenolates¹

Das Zinkhydroxid-(2,4)Dinitrophenolat gehört zu einer Klasse von Einlagerungsverbindungen, von denen im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern vor längerer Zeit mehrere Vertreter hergestellt wur-

den²⁻¹¹ und bei denen zwischen Schichten von Metall(II)-hydroxid organische Verbindungen eingelagert sind.

Durch Fällung von Zn(NO₃)₂ mittels Na-(2,4) Dinitrophenolat in 0,2-n NaOH gelöst erhielt BLATTER^{7,8} seinerzeit zuerst eine α -Form (Schichtabstand 13,7 Å, stark deformierte Zinkhydroxidschichten), die sich nach

¹ Mitteilung Nr. 130 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre. Eingegangen am 10. November 1961.

² W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Chimia* 3 (1949) 146.

³ W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Experientia* 5 (1949) 154.

⁴ H. BÜRKI, Diss. Universität Bern 1950.

⁵ W. SCHLENK jun., *Fortschr. Chem. Forsch.* 2 (1951) 92.

⁶ W. FEITKNECHT, *Fortschr. Chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

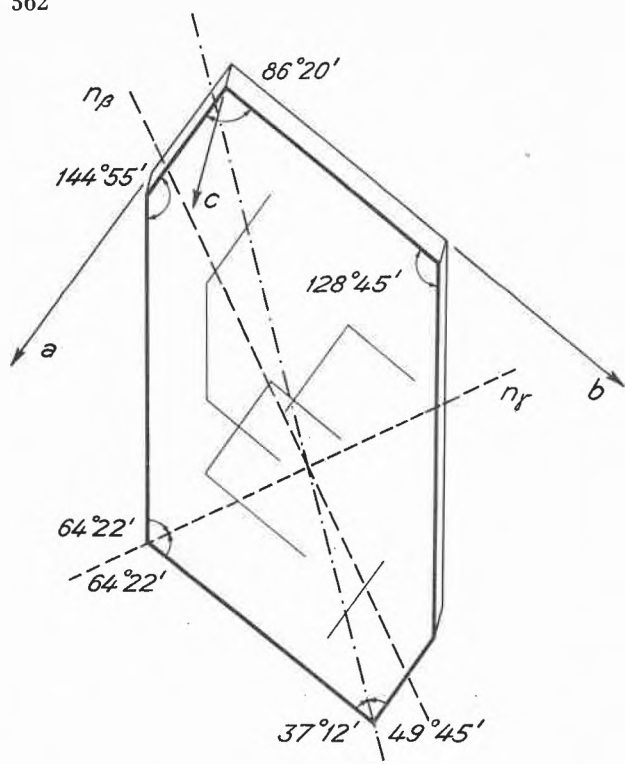
⁷ F. BLATTER, Diss. Universität Bern 1954.

⁸ W. FEITKNECHT und F. BLATTER, *Chimia* 8 (1954) 261.

⁹ W. HOPPE, W. FEITKNECHT und F. BLATTER, *Chimia* 8 (1954) 261.

¹⁰ W. HOPPE, *Z. Naturforsch.* 11b (1956) 65.

¹¹ W. FEITKNECHT und H. BÜRKI, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 564, 576, 584, 589.



--- Richtung der maximalen Lichtabsorption (4600 Å)
(Dichroismus)

Abb. 1. Morphologie, Optik und Dichroismus der Kristalle

einigen Tagen Alterung in die β -Form (gleicher Schichtabstand, fast undeformierte Schichten) umwandelte. Aus eingeschmolzenen Ansätzen von BLATTER, die mehr als fünf Jahre lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden waren, konnten durch Schlämmen geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die mikrochemische Verbrennungsanalyse ergab für die reinen Kristalle pro 1 Zn-Atom die Formeleinheit $\text{Zn}(\text{DnPh})_{0,32}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{2,347}$

(Molekulargewicht = 164,3). Die goldgelben Kristalle sind pseudo-hexagonale dünne Plättchen (Abb. 1), zweiachsig, von optisch negativem Charakter, mit $2V_x = 80^\circ$, mit großer Dispersion $2V_{\text{grün}} > 2V_{\text{rot}}$ und n_β, n_γ ungefähr in der Plättchenebene und n_α ungefähr senkrecht dazu. Sie weisen eindeutig Dichroismus^{9,10} auf. Für $\lambda = 4600 \text{ \AA}$ (Prismenmonochromator eines Beckmann-DU-Spektrometers) erhält man bei Verwendung nur des Polarisators eines Polarisationsmikroskopes für dünne Kristallplättchen als Winkel zwischen der Richtung maximaler Absorption gegenüber den a - und b -Achsen die Werte $49^\circ 45'$ bzw. $37^\circ 12'$. Die Morphologie läßt auf eine Schichtstruktur schließen⁶⁻⁸. Dies ist auch in Einklang mit der sehr guten Spaltbarkeit $\parallel(001)$. Mit Hilfe der Apparatur von ITAKA¹² konnte kein piezoelektrischer Effekt festgestellt werden, d. h. es handelt sich sehr wahrscheinlich um eine zentrosymmetrische Struktur.

Die Gitterkonstanten ergaben sich aus Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen zu:

¹² Acta Cryst. 6 (1953) 663.

$$\begin{aligned} a &= 11,34 \text{ \AA} & \alpha &= 84^\circ 11' \\ b &= 8,40 \text{ \AA} & \beta &= 86^\circ 30' & V &= 1284,16 \text{ \AA}^3 \\ c &= 13,59 \text{ \AA} & \gamma &= 86^\circ 20' \end{aligned}$$

Die triklin primitive Zelle besteht aus 11 Pseudozellen des $C6$ -Typs. Eine ungefähr hexagonale Pseudozelle (Abb. 2) hat die Abmessungen:

$$\begin{aligned} a' &= 3,14 \text{ \AA} & \alpha' &= 85^\circ 31' \\ b' &= 3,16 \text{ \AA} & \beta' &= 87^\circ 58' \\ c' &= 13,59 \text{ \AA} & \gamma' &= 119^\circ 24' \end{aligned}$$

Im Hinblick auf den negativen piezoelektrischen Effekt wird als Raumgruppe $C_3^1 - P\bar{1}$ angenommen.

Mit der experimentell bestimmten Dichte $d(25^\circ) = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ (Pyknometer mit Decalin) ergeben sich $Z = 13$ Formeleinheiten $\text{Zn}(\text{DnPh})_{0,32}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{2,347}$ pro Zelle. Der Zellinhalt kann auch als $[\text{Zn}_9(\text{OH})_{22}]\text{Zn}_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_8(\text{DnPh})_4$ (vgl. unten) geschrieben werden; $d_x(\text{ber.})$ wird gleich $2,744 \text{ g cm}^{-3}$.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden ausschließlich nicht-integrierte Rimsky-Retigraphaufnahmen je mit verschiedenen Belichtungszeiten (statt Multipelfilmaufnahmen) hergestellt, und zwar $\parallel a : 0kl, 1kl, 2kl, \parallel b : h0l, h\bar{1}l, h2l, \dots, h9l$ und $\parallel c : hk0$. Auf diesen Aufnahmen sind total etwa 2900 Reflexe vorhanden; die Intensitäten der stärksten davon wurden entweder visuell mittels eines Vergleichstreifens oder mit Hilfe eines Photometers der Firma Nonius (Delft) bestimmt.

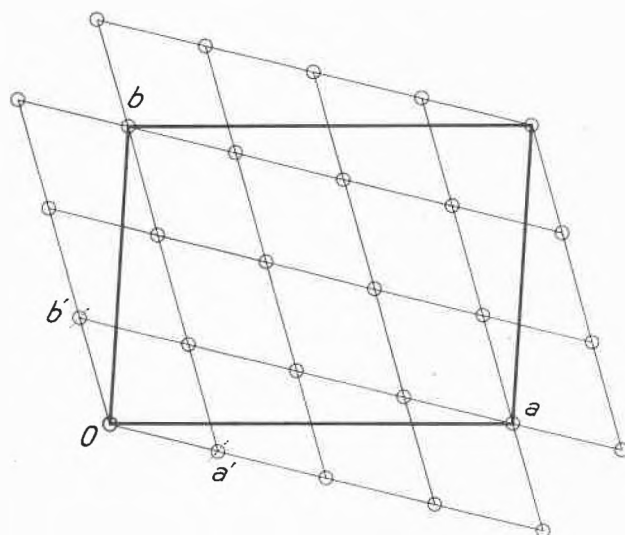


Abb. 2. Beziehung zwischen der wahren triklinen und der Pseudozelle des $C6$ -Typs

Auf dem Apparat von VON ELLER wurden die drei Patterson-Projektionen ausgeführt. Sie zeigen, daß die Struktur einschichtig ist und daß nicht alle 13 Zn-Atome in einer Ebene liegen, sondern daß nur 9 Zn-Atome von 22 (OH)-Gruppen umgeben und, eine unvollständige Schicht bildend, einer Ebene angehören, während 4 weitere Zn-Atome ober- und unterhalb der Schichtebene direkt über deren Lücken liegen. Dies wird aus Diffe-

renz-Patterson-Synthesen (ohne Zn- und OH-Beiträge der Schichtatome) noch deutlicher. Die Lage der übrigen Atome ließ sich nicht bestimmen.

Für die drei Äquatoren wurden nun unter der Annahme obiger Lage für die 9+4 Zn- und die 22 OH-Teilchen die $\pm |F|$ -Werte berechnet. Durch Vergleich mit den $|F_{\text{beob.}}|$ konnten etwa 75% aller Vorzeichen ermittelt werden. Später wurden diese Berechnungen, welche auf der Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine der Universität Bern ausgeführt wurden, auch auf die (hkl)-Reflexe ausgedehnt. Den meisten Reflexen konnten die Vorzeichen zugeordnet werden.

Mit Hilfe dieser $\pm |F|$ -Werte wurden verschiedene zweidimensionale und eine provisorische dreidimensionale Fourier-Synthese, nur die Schichtatome betreffend, berechnet, welche eine Bestätigung und Verfeinerung der bis jetzt bestimmten Atompositionen (13 Zn + 22 OH) ergaben. Hierauf wurden (nach einem neuen direkten Programm) eine vollständige dreidimensionale Fourier-Synthese ausgeführt (etwa 1800 Reflexe).

Die sich aus dieser Fourier-Synthese ergebenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Struktur kann vom idealisierten Zn(OH)₂-C6-Typ abgeleitet werden, wobei zwei der 11 Zn-Lagen des oktaedrischen Schichtpaketes leer sind: Die Schicht enthält also 9 «besetzte» und 2 leere Oktaeder. Die Struktur besteht aus solchen [Zn₈(OH)₂₂]⁻⁴-Schichten { OH ober- und unterhalb der Zn-Ebene; Zn (1)-(5), OH (1)-(11) }, zwischen denen sich weitere Zn (6, 7), weitere OH (12), sechs H₂O und die organischen Moleküle I und II befinden. Die Zn (1-5) in der Schicht sind oktaedrisch von 6 (OH), das Zn (6) außerhalb der Schicht ist tetraedrisch von 3 (OH) aus der Schicht und von einem phenolischen -O- (1) des Moleküls I, das Zn (7) außerhalb der Schicht tetraedrisch von 3 (OH) aus der Schicht und von dem OH (12) zwischen den Schichten umgeben (vgl. Abb. 3). Die Verhältnisse sind also prinzipiell gleich wie beim Zinkhydroxychlorid II¹³. Die Lage der 3 × 2 H₂O-Moleküle konnte aus dieser ersten dreidimensionalen Fourier-Synthese noch nicht eindeutig ermittelt werden, aber aus Abb. 3 ist deutlich ersichtlich, daß zwischen den Schichten viele Lücken oder Kanäle vorhanden sind, in denen die Wassermoleküle, welche vermutlich die organischen Moleküle über ihre NO₂-Gruppen miteinander binden, Platz finden könnten. Die beiden organischen Moleküle haben verschiedenen Charakter. Das eine (I) ist über die Phenolgruppe an das Zn (6) gebunden und kann als 2,4-Dinitrophenolat-Ion bezeichnet werden; das andere (II) als ein neutrales eingelagertes 2,4-Dinitrophenol-Molekül. Bei (I) ist O (2) an OH (1) der Schicht gebunden; O (7) an OH (10') der oberen Schicht. Bei (II) sind wahrscheinlich schwache Bindungen O (1) der Nitrogruppe (a) mit OH (7) der Schicht, O (3) der Nitrogruppe (a) mit OH (9) der Schicht und eine solche zwischen O (6) der Nitrogruppe (b) mit OH (3') der oberen

Tabelle 1: Atomkoordinaten, aus der ersten dreidimensionalen Synthese bestimmt

		x	y	z
Zn ⁺²	(1)	0	0	0
	(2)	0,456 ₃	0,180 ₇	0,001 ₈
	(3)	0,638 ₂	0,455 ₂	0,003 ₆
	(4)	0,725 ₈	0,091 ₉	-0,002 ₇
	(5)	0,908 ₉	0,359 ₃	0,000 ₄
	(6)	0,172 ₄	0,252 ₂	0,133 ₈
	(7)	0,806 ₈	0,712 ₆	0,120 ₉
OH ⁻	(1)	0,017 ₄	0,197 ₀	0,090 ₀
	(2)	0,114 ₅	0,839 ₆	0,076 ₉
	(3)	0,201 ₃	0,475 ₉	0,086 ₉
	(4)	0,301 ₆	0,101 ₅	0,082 ₉
	(5)	0,386 ₁	0,739 ₃	0,079 ₈
	(6)	0,478 ₄	0,382 ₆	0,076 ₉
	(7)	0,571 ₆	0,014 ₁	0,077 ₃
	(8)	0,652 ₁	0,646 ₃	0,082 ₉
	(9)	0,751 ₆	0,289 ₆	0,071 ₈
	(10)	0,842 ₁	0,933 ₃	0,082 ₄
	(11)	0,940 ₀	0,561 ₅	0,083 ₁
	(12)	0,757 ₈	0,680 ₄	0,277 ₁

Molekül I

		x	y	z
(1)	Phenol.-O ⁻	0,200 ₀	0,174 ₁	0,277 ₈
(2)	O	0,030 ₃	0,387 ₀	0,262 ₂
(3)	-N (a)	0,000 ₀	0,366 ₇	0,349 ₈
(4)	O	-0,081 ₆	0,462 ₆	0,391 ₈
(5)	O	-0,031 ₆	0,168 ₁	0,704 ₀
(6)	-N (b)	0,040 ₈	0,090 ₀	0,671 ₃
(7)	O	0,090 ₅	-0,025 ₆	0,720 ₀
(8)	C ₁	0,150 ₃	0,144 ₄	0,365 ₈
(9)	C ₂	0,067 ₄	0,257 ₄	0,408 ₇
(10)	C ₃	0,216 ₁	0,031 ₅	0,439 ₃
(11)	C ₄	0,030 ₀	0,234 ₄	0,506 ₄
(12)	C ₅	0,169 ₇	0,011 ₅	0,533 ₈
(13)	C ₆	0,086 ₃	0,105 ₂	0,568 ₂

Molekül II

		x	y	z
(1)	O	0,548 ₇	0,203 ₀	0,270 ₄
(2)	-N (a)	0,624 ₅	0,247 ₄	0,313 ₈
(3)	O	0,702 ₆	0,307 ₄	0,292 ₉
(4)	O	0,785 ₅	0,466 ₇	0,616 ₇
(5)	-N (b)	0,678 ₇	0,434 ₄	0,640 ₇
(6)	O	0,651 ₃	0,492 ₂	0,717 ₃
(7)	Phenol.-OH	0,443 ₄	0,348 ₉	0,702 ₇
(8)	C ₁	0,573 ₉	0,274 ₁	0,418 ₀
(9)	C ₂	0,466 ₃	0,216 ₇	0,458 ₀
(10)	C ₃	0,650 ₃	0,345 ₉	0,482 ₀
(11)	C ₄	0,425 ₅	0,239 ₃	0,555 ₈
(12)	C ₅	0,607 ₉	0,357 ₈	0,586 ₀
(13)	C ₆	0,489 ₅	0,314 ₁	0,628 ₄

Schicht vorhanden. [Bei I: O⁻ am C₁, (NO₂) (a) am C₂, (NO₂) (b) am C₆; bei II: OH am C₆, (NO₂) (a) am

¹³ W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN, Z. Kristallogr. 115 (1961) 21-51.

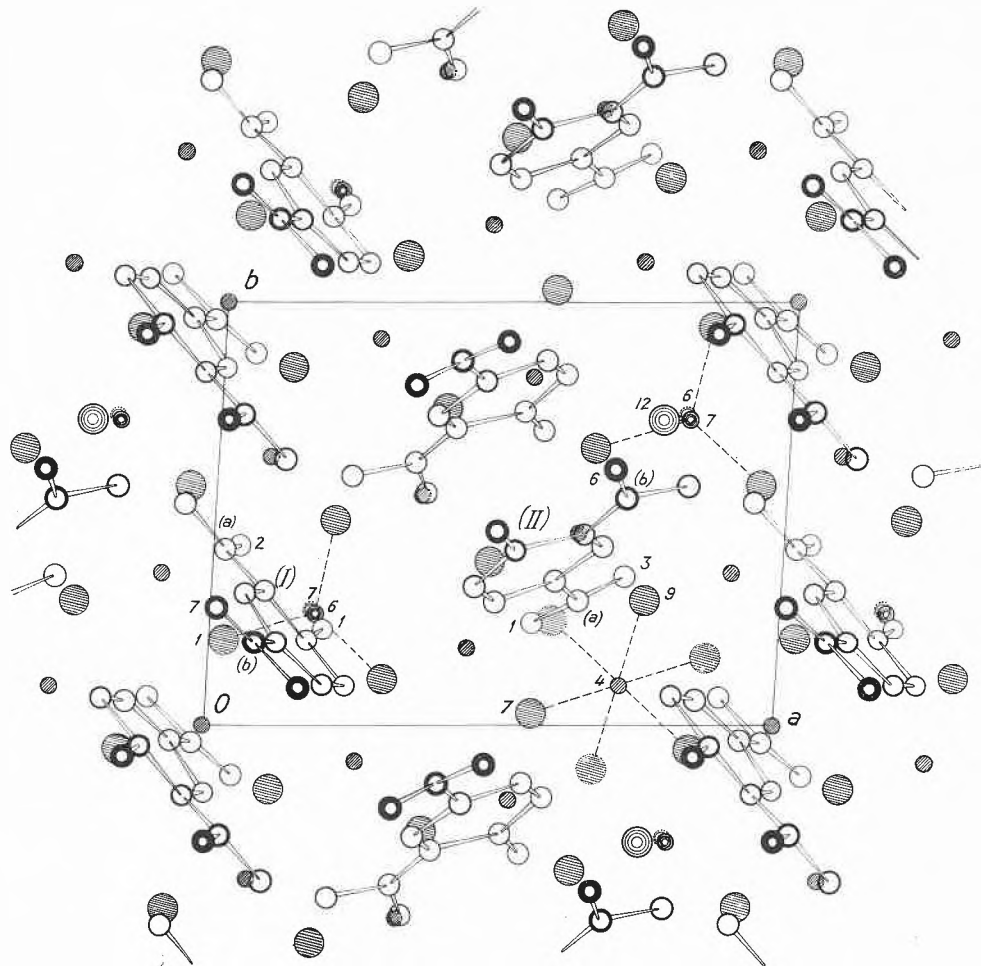


Abb. 3. Projektion der Struktur normal zur Schichtebene. Von den direkt oberhalb und unterhalb der Zn-Ebene gelegenen OH wurden nur die oberen vollständig eingezeichnet. Einzig für Zn(4) wurde die ganze oktaedrische Koordination dargestellt



C_1 , (NO_2) (b) am C_5]. Eine extrem heteropolare Schreibweise der Verbindung wäre $[Zn_9^{+2}(OH^-)_{22}]^{-4}Zn_4^{+2}(OH^-)_2(DnPh^-)_2(DnPh)_2(H_2O)_6$.

Die Zn-Atome der Schicht sind oktaedrisch je von 6 OH koordiniert (also $C6$ -Typ): Der Wert der mittleren Abstände Zn-O in der Schicht beträgt etwa 2,15 Å, in guter Übereinstimmung mit anderen Strukturen von Hydroxidsalzen¹³. Die Zn-Atome außerhalb der Schicht sind tetraedrisch je von 3 OH der Schicht und von -O (Phenol) bzw. OH der Zwischenschicht umgeben: Der Wert der mittleren Abstände Zn-O zwischen den Schichten beträgt etwa 2,04 Å (vgl.¹³). Es sind aber noch etwelche Abweichungen der individuellen Abstände von diesen Mittelwerten vorhanden.

Wir danken Herrn Professor W. FEITKNECHT, in dessen Institut die präparativ-chemischen Arbeiten ausgeführt wurden,

für die Anregung zur Untersuchung obiger Substanz, sein reges Interesse und die Diskussionen, Herrn Dr. Y. IITAKA für wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. H. R. OSWALD für Mithilfe bei chemischen Arbeiten, Herrn Professor W. HOPPE für Mithilfe bei den Dichroismus-Messungen, Herrn Dr. Y. TAKEUCHI (Tokio) für die piezoelektrischen Messungen und der Firma Sandoz AG in Basel für die mikrochemische Verbrennungsanalyse. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der «Fritz-Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» unterstützt. Sämtliche Berechnungen wurden auf der Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine der Universität Bern (Professor W. NEF und Dr. R. HÜSSER) ausgeführt.

S. LOCCHI*, H. BÜRKI und W. NOWACKI
Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
des Mineralogisches Institutes
und Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

* Jetzige Adresse: Istituto di Chimica Generale, Università, Pavia (Italien).

Zur Bildung der Carotinoide in Blättern, Blüten und Früchten*

Bei der Zerlegung des Pigmentgemisches grüner, assimilierender Pflanzenteile auf chromatographischem Wege treten neben den Chlorophyllen, die für die äußerliche Farbe maßgebend sind, noch eine Reihe gelber Farbstoffe, die Carotinoide, hervor. Obschon diese Farbstoffgruppe in der Pflanzenwelt in einer großen Zahl von Vertretern vorkommt, von denen heute gegen 80 zum größten Teil als definierte Verbindungen bekannt sind, fällt auf, daß grüne Pflanzenteile stets dieselben wenigen Vertreter enthalten. Völlig andersartig als in den grünen Organen sind die Carotinoide in Blüten und Früchten.

Als analytisches Mittel auf dem Gebiet der Pflanzenfarbstoffe beherrscht seit langem die Chromatographie das Feld. Eine wesentliche Verbesserung brachte die in den letzten Jahren entwickelte Dünnschichtmethode. Eine Reihe von Vorteilen, wie große Trennschärfe, kurze Laufzeit, kleiner Aufwand an Material und einfache Rückgewinnung der eingesetzten Substanz, ließen sie zur Untersuchung der empfindlichen Pflanzenpigmente als besonders geeignet erscheinen.

Bei unsern Versuchen ging es darum, in einem Chromatogramm sichtbar festzuhalten, daß die Carotinoide

in grünen Pflanzenorganen anders zusammengesetzt sind als in den Blüten und Früchten.

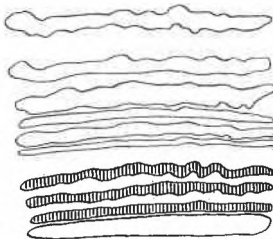
Als Material dienten Laub- und Blütenblätter von *Rudbeckia Neumannii* und einer Art von *Tagetes*, ferner Nadeln und Früchte von *Taxus baccata* und schließlich Laubblätter von *Acer platanoides*.

In den grünen Blättern kommen fünf Hauptpigmente vor, die mit Absorptionsspektren und Mischchromatogrammen und bei den Epoxyden durch Umlagerung mit HCl in Chloroform als α -Carotin, β -Carotin, Xanthophyll, Violaxanthin und Neoxanthin identifiziert wurden. Ihre Bildung erfolgt hier durchwegs in den Chloroplasten (Abb. 1).

Laufmittelfront



Startlinie



Grüne Blätter

- gelbe Carotinoide
- rote Carotinoide
- Nichtcarotinoide

Abb. 1. *Acer platanoides*

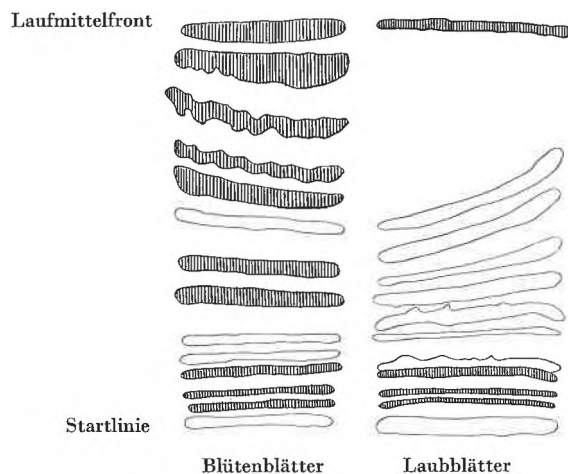


Abb. 2. *Rudbeckia Neumannii*

Im Unterschied dazu werden die Carotinoide der Blütenblätter in den Chromoplasten gebildet. Beide Arten von Plasten besitzen eine erste sichtbare gemeinsame Vorstufe in den einheitlichen Proplastiden. Je nach Art des Organs, dem sie angehören, differenzieren sie sich zu Chloroplasten wie im Fall der grünen Blätter oder zu Chromoplasten wie im Fall der Blütenblätter. Hauptmerkmal dieser Differenzierung ist die Ausbildung verschiedener synthetischer Fähigkeiten. Dies ist besonders gut erkennbar an den Farbstoffen selbst.

Bei den Laub- und Blütenblättern von *Rudbeckia* (Abb. 2) und *Tagetes* (Abb. 3) haben wir es mit verschiedenen Organen und demzufolge mit von vorneherein verschieden befähigten Plasten zu tun. Ein anderer Fall liegt bei *Taxus* vor.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 13. November 1961.

Die in den grünen Früchten anfänglich vorhandenen Chloroplasten produzieren dieselben fünf Hauptcarotinoide wie die in den grünen Blättern. Sobald aber der

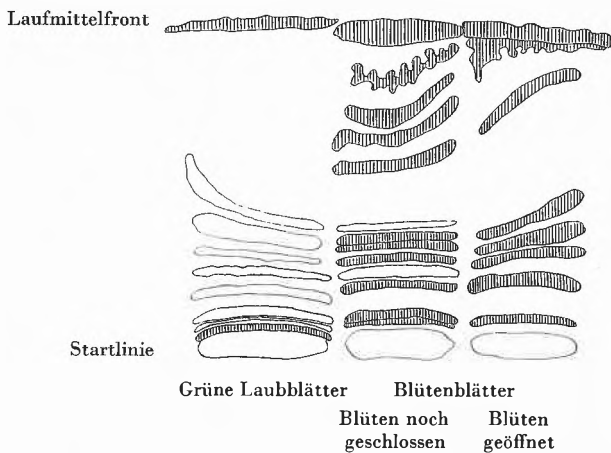


Abb. 3. *Tagetes*

Reifeprozess einsetzt, verschwinden diese charakteristischen Pigmente. Dafür entstehen eine Reihe ganz neuer. Dieser Vorgang ist eine Folge der direkten Um-

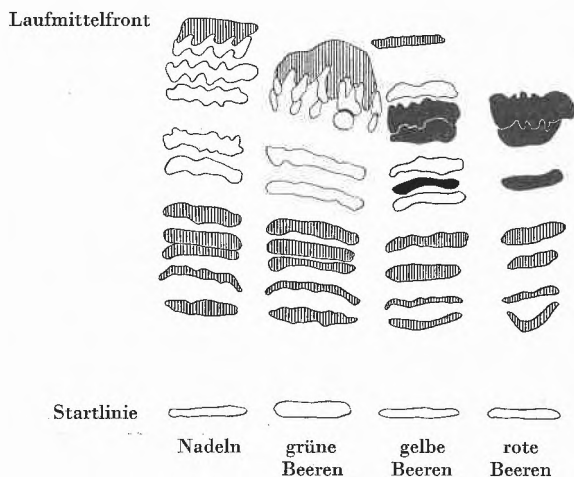


Abb. 4. *Taxus baccata*

wandlung der Chloroplasten der grünen Früchte in die Chromoplasten der gelben und roten Früchte. Mit dieser Umwandlung ist wiederum die Änderung des Synthesevermögens eng verknüpft (Abb. 4).

Wir sind im Begriffe, zu prüfen, ob der herbstlichen Verfärbung der Blätter möglicherweise derselbe Vorgang zugrunde liegt.

Bei *Acer* haben wir die vorherrschenden Carotinoide auch mengenmäßig bestimmt und folgende relative Mengen gefunden:

α -Carotin	8%
β -Carotin	16%
Xanthophyll	46%
(inkl. etwa 3% Epoxyd)	
Violaxanthin	11%
Neoxanthin	15%

Andere Carotinoide kommen nur in sehr kleinen Mengen vor und wurden vernachlässigt. Zu den Versuchen wurden vier Bäume derselben Art herangezogen. Die Summe der Hauptcarotinoide betrug bei den einzelnen Bäumen 900, 700, 470 und 340 mg pro kg frischer entstielter Blätter. Im Gegensatz dazu waren die relativen Mengen mit guter Übereinstimmung überall dieselben. Alle Werte waren auf etwa 3% reproduzierbar.

Experimentelles

Das Frischmaterial wurde durch Einlegen in ein Gemisch von Aceton und Alkohol extrahiert und dann die Farbstoffe unter Zugabe von Ammoniumsulfatlösung in Äther übergeführt. Das Auftragen der konzentrierten Ätherlösung auf die Platte geschah in Form eines Striches über die ganze Plattenbreite mit Hilfe einer fein ausgezogenen und am Ende umgebogenen Pipette.

Schicht: Kieselgel G (Merck).

Laufmittel: Petroläther (50 bis 70°), Benzol, abs. Äthanol 100:20:7.

Die Umlagerung der epoxydischen Farbstoffe wurde mit 0,01-n HCl in Chloroform vorgenommen.

Für die quantitativen Bestimmungen wurden die linienförmigen Zonen mit einem Spatel abgeschabt, sofort mit Aceton eluiert und durch Zentrifugieren vom Adsorbens getrennt. Die Lösung wurde unter Vakuum und Stickstoff eingedampft und die Carotinfraction in Benzol und die übrigen in abs. Äthanol aufgenommen. Zur Bestimmung der Extinktionen diente ein Beckman-DU-Spektrophotometer. Die spezifischen Extinktionswerte stammen aus der Literatur^{1,2}.

Herrn Professor WELTEN vom Botanischen Institut danken wir für seine Hilfe bei der Klassifizierung der Versuchsbäume. Der Firma F. Hoffmann-La Roche AG in Basel danken wir für ihre jederzeitige Unterstützung.

¹ T. W. GOODWIN in K. PAECH und M. V. Tracey, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Band III, S. 273 (1955).

² W. SCHUCHARDT, *Chem. Abstr.* 49 (1955) 11 195 a.

E. C. GROB, W. EICHENBERGER und R. P. PFLUGSHAUPT
Institut für organische Chemie
und Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern