

ZUSAMMENFASSUNG

Die einzige, direkt bestimmte Umwandlungswärme im Phosphor-System ist die der Umwandlung: farbloser Phosphor I – farbloser Phosphor II

$$\Delta H = -3,8 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (-76,9^\circ \text{C}).$$

Für die Sublimationswärmen des farblosen (I), roten und schwarzen Phosphors werden folgende Werte gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} B_1 = 14,0 \pm 0,3 \\ B_2 = 30,6 \pm 0,5 \\ B_3 = 38,7 \pm 2 \end{array} \right\} \text{ kcal/Mol P}_4 \quad (25^\circ \text{C}).$$

Beim Vergleich der sich daraus ergebenden, tensiometrischen Umwandlungswärmen mit den entsprechenden kalorimetrischen Umwandlungswärmen der Literatur sind beträchtliche Diskrepanzen festzustellen, die auf die Unzuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen zurückgeführt werden müssen.

ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, Zürich

115. Zur Geschichte der symmetrischen Formeln des Squalens und der Carotinoide

von P. Karrer

(23. III. 60)

Die sog. «symmetrischen» Formeln der Carotinoide (in deren Mitte zwischen 2 je eine CH_3 -Gruppe tragenden C-Atomen 4 – statt wie in einer normalen Isoprenkette 3 – Kohlenstoffatome stehen) wurden im Jahre 1930 am Lycopin und Carotin begründet¹⁾. Im selben Jahr konnten wir auch für den Kohlenwasserstoff Squalen eine symmetrische Formel beweisen¹⁾²⁾. Da die neuere Forschung gezeigt hat, dass Squalen der Grundkörper der meisten Steroide und verwandter Verbindungen ist, leiten sich grösste Gruppen von Naturstoffen von Polyisoprenkohlenwasserstoffen ab, welche – in dem oben definierten Sinn – «symmetrische» Struktur haben. Diese Tatsache rechtfertigt es wohl, dass die Geschichte dieser «symmetrischen» Formeln, welche der sog. «Isoprenregel», wie sie ursprünglich formuliert wurde («regelmässige Aneinanderlagerung von Isoprenmolekeln»)³⁾ nicht folgen, in der wissenschaftlichen Literatur richtig wiedergegeben wird.

In einem kürzlich gehaltenen Vortrag⁴⁾ hat L. Ruzicka über die Aufklärung der Squalenstruktur ausgeführt:

«The aliphatic triterpene squalene, first isolated in 1916 by TSUJIMOTO from the liver oil of sharks, has been the object of extensive investigations by HEILBRON

¹⁾ P. KARRER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI & A. WETTSTEIN, *Helv.* **13**, 1084 (1930).

²⁾ P. KARRER & A. HELFENSTEIN, *Helv.* **14**, 78 (1931).

³⁾ L. RUZICKA, J. MEYER & M. MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 345 (1922).

⁴⁾ History of the Isoprene Rule, *Proceedings chem. Soc.* **1959**, 348.

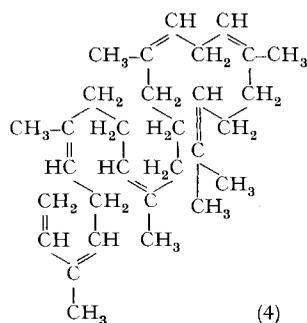
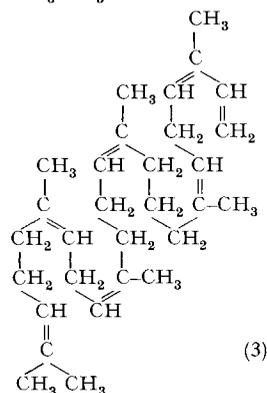
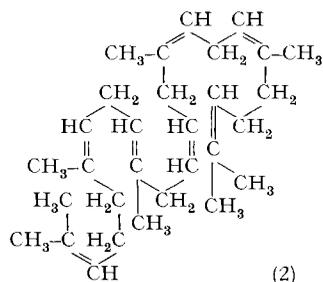
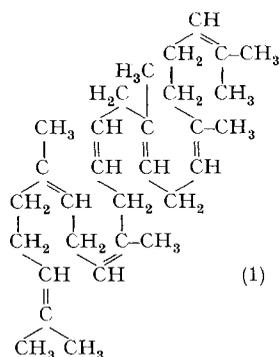
and his collaborators. Several structures were discussed, among others the symmetrical one which in 1931 was proved synthetically by KARRER and his school.»

Bezüglich der «Diskussion der symmetrischen Squalenformel» durch HEILBRON und seine Mitarbeiter wird auf eine Dissertation von KAMM, Liverpool 1925, verwiesen, die in SIMONSEN, «The Terpenes», Cambridge Univ. Press 1957, Vol. IV, p. 20, zitiert ist. Da der Inhalt dieser Dissertation in keiner Zeitschrift publiziert wurde und uns daher 1930 nicht bekannt sein konnte, ist es auch nicht möglich, dass die Aufstellung der symmetrischen Squalenformel durch uns eine «Bestätigung» einer in der genannten Dissertation enthaltenen Formel sein konnte.

Dank dem Entgegenkommen der Universitätsbibliothek von Liverpool erhielten wir aber jetzt kürzlich Einsicht in jene Dissertation von KAMM. Darin findet sich bezüglich möglicher Squalenformeln nur folgender Passus:

«For just as the commonly occurring monoterpene alcohol geraniol may by dehydration yield myrcene, which has been caused to polymerise to the diterpene dimyrcene or camphorene (HARRIS, Ber. 1902, 35, 3264) so might the sesquiterpene alcohols nerolidol or farnesol—through the parent hydrocarbon farnesene—yield a dehydrogenated spinacene⁵⁾ which might then be stabilised by the addition of two atoms of hydrogen.

If this were indeed so, then such polymerisation might take place in four ways»



⁵⁾ Spinacene ist identisch mit Squalen.

Wie die vorstehenden 4 Formeln erkennen lassen, ist *keine mit der richtigen Formel des Squalens identisch* (die Formeln (1) und (2) unterscheiden sich nicht voneinander). Die korrekte «symmetrische» Squalenstruktur, die sich auf das Squalen-Abbauprodukt 2,6,10-Trimethyl-15-hexadecanon und die Squalensynthese stützt, wurde somit, wie erneut bestätigt wird, erstmals in unseren schon zitierten Abhandlungen¹⁾²⁾ aus dem Jahre 1930 formuliert und bewiesen.

Aus dem freundschaftlichen Briefwechsel, der zwischen HEILBRON und dem Schreibenden während den Squalenarbeiten bestand, geht hervor, dass sich HEILBRON gegenüber der von uns postulierten symmetrischen Squalenformel zunächst skeptisch verhielt. In einem Brief vom 4. September 1930 schrieb er:

«I must confess that I do not like the idea of the necessary alteration in the building up of these large terpene molecules involved in your suggestion. Certainly as far as phytol and camphorene are concerned the ordinary head-tail arrangement of the isoprene molecules is maintained, why then should a sudden departure be made in order to arrive at a triterpene?»

Solche Worte rufen uns heute wieder in Erinnerung, welche Überraschung die symmetrischen Squalen- und Carotinoid-Formeln seinerzeit ausgelöst haben.

In derselben Abhandlung, in der wir die Squalensynthese mitteilten²⁾, wurde die Hypothese ausgesprochen, dass dieser Kohlenwasserstoff in der Natur offenbar durch Vereinigung von 2 Mol. Farnesol gebildet wird. Auch in der oben erwähnten Dissertation von KAMM ist diese Möglichkeit erwähnt. Diese Auffassung hat in neuester Zeit durch die Arbeiten von LYNEN ihre Bestätigung gefunden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

116. Bemerkungen zur Abhandlung von PL. A. PLATTNER *et al.*, Röntgenographische Bestimmung des Molekulargewichts von Lycomarasmin¹⁾

von PL. A. Plattner, A. Boller und Hs. H. Günthard

(23. III. 60)

Bei wiederholten Versuchen zur Züchtung von Kristallen eines Kupfersalzes des Lycomarasmins machten wir die Beobachtung, dass der Wassergehalt derartiger Kristalle in weiten Grenzen schwanken kann. In einer früheren Arbeit verwendeten wir einen solchen Kristall zur röntgenographischen Bestimmung des Molekulargewichtes¹⁾, dessen Wassergehalt nicht bestimmt worden war. Nach längerer Trocknung zeigten die blauen Kupfersalzkristalle nur eine Wassermolekel pro Formelgewicht, während frisch gezüchtete Kristalle maximal 6–7 H₂O pro Formelgewicht enthalten²⁾. Bei der durch diese Beobachtungen veranlassten Überprüfung unserer

¹⁾ PL. A. PLATTNER, HS. H. GÜNTHARD & A. BOLLER, *Helv.* 35, 999 (1952).

²⁾ Für die Analyse verwendeten wir in unserer früheren Arbeit einen getrockneten Kristall, für die RÖNTGEN-Untersuchung jedoch frisch gezüchtete Kristalle.