

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.

früheren röntgenographischen Molekulargewichtsbestimmung stellten wir einen Rechenfehler fest, welchen wir hiermit berichtigen möchten³⁾.

Die in unserer früheren Arbeit angegebenen morphologischen Konstanten, Gitterkonstanten, Koeffizienten der quadratischen Form, Auslöschungsstatistiken und die beobachtete Dichte gelten für Kristalle, die 5–7 H₂O pro Formelgewicht enthalten. Aus $M = \rho VN/n$ ergibt sich die folgende Tabelle für die Molmassen der wasserreichen Kristalle bei den in Frage kommenden Kristallsystemen:

Kristallsystem D _{2h} ;	Zähligkeit 8;	M (g/mol) 221
Kristallsystem D ₂ , C _{6v} ;	Zähligkeit 4;	M (g/mol) 442

Da das Formelgewicht des Salzes mindestens 339 g betragen muss, und wahrscheinlich nur allgemeine Lage im Gitter in Frage kommt, so fällt das Kristallsystem D_{2h} ausser Betracht, und man kann wegen der an diesen Kristallen festgestellten Morphologie die Kristallklasse D₂ als wahrscheinlichste ansehen. Die Elementarzelle des Gitters enthält folglich ca. $(440-339)/18 = 5 \dots 6$ Wassermole/Formelgewicht, und das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes ist gleich dem Formelgewicht. An unserem früheren Resultat, dass die Bruttoformel des Lycomarasmins C₉H₁₅O₇N₃ lautet, wird nichts geändert. Dagegen kommt z. B. als Raumsystem die Gruppe P₂₂₂ in Betracht, und die in unserer früheren Arbeit als wahrscheinlich angesehene Gruppe P_{mnm} ist zu verwerfen.

Laboratorien der F. HOFFMANN-LAROCHE & Co. A.G., Basel,
Phys. Chem. Laboratorium der ETH, Zürich

³⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. R. PEPINSKY für eine kritische Bemerkung betreffend die von uns als wahrscheinlich betrachtete Raumgruppe. Die abweichenden Befunde von R. PEPINSKY bei den Gitterkonstanten sind mit dem variablen Wassergehalt zu erklären.

117. Über die katalytische Hydrierung von Pyrazincarbonsäuren

von E. Felder, S. Maffei, S. Pietra und D. Pitрэ

(12. II. 60)

In der vorliegenden Arbeit soll über die katalytische Hydrierung der Pyrazin-2-carbonsäure, der 3 isomeren 2,3-, 2,5- und 2,6-Dicarbonsäuren, sowie einiger einfacher Derivate eingehend berichtet werden, nachdem wir uns durch die Arbeiten von MAGER & BEHREND¹⁾ veranlasst gesehen haben, über einige Ergebnisse bereits vorläufig zu berichten²⁾.

Die Alkalisalze der Pyrazincarbonsäuren wurden in wässriger Lösung mit einem Palladium-Kohle-Katalysator bei 50° und unter Atmosphärendruck hydriert, wobei die entsprechenden Piperazincarbonsäuren in Ausbeuten von 83–96% erhalten wurden. Die Piperazin-2-carbonsäure, welche in Wasser sehr gut löslich ist, wurde aus der nach der Hydrierung konzentrierten und mit Salzsäure versetzten Lösung als

¹⁾ H. I. X. MAGER & W. BEHREND, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 76, 28 (1957); 78, 109 (1959).

²⁾ E. FELDER, S. MAFFEI, S. PIETRA & D. PITRÉ, Chimia 13, 263 (1959).