

3. Einige Substitutionsprodukte in 5-Stellung des Chinolinringes, so das von Halberkann und mir hergestellte 5-Amino-, 5-Chlor-, 5-Brom-Hydrochinin erwiesen sich therapeutisch etwa so aktiv, wie die nichtsubstituierten Standardpräparate. Ein kleiner Unterschied zwischen Tier- und klinischem Versuch besteht hier insofern, als sich das Aminoprodukt bei der menschlichen Malaria dem Chinin als überlegen erwies.

Recht lehrreich gestalteten sich die Versuche mit einigen in der oberen Seitenkette veränderten Cupreinäthern.

Die Hydrierung der Vinyl- zur Äthylgruppe hatte nicht in allen Fällen denselben Effekt. Während Hydrochinin im Proteosomaversuch dem Chinin gleichkommt und ihm bei der menschlichen Malaria sogar überlegen ist (2 und 9), leistet das zunächst höhere Homologe, das Äthylhydrocuprein (Optochin) hier wie dort weniger als das nicht hydrierte Produkt (5 und 10). Unsere damalige Angabe, daß das unverätherte und unwirksame Cuprein durch Hydrierung aktiviert wird (1 und 8), bedarf einer Berichtigung, da bei dem ersten Versuch versehentlich eine Verwechslung mit einem anderen Präparat unterlaufen ist. Wie sich nachträglich herausstellte, ist Hydrocuprein ebenso wenig wirksam wie Cuprein, was auf dieser Tabelle bereits berücksichtigt ist.

Einige Anlagerungsprodukte (11–13) leisteten annähernd dasselbe wie Chinin. Das stark organigiftige, um zwei Wasserstoffatome ärmere Dehydrochinin (14) mit seiner charakteristischen Acetylenbindung griff die Parasiten gleichfalls an.

Dagegen versagte das um ein C-Atom ärmere und eine Carboxylgruppe aufweisende Oxydationsprodukt des Chinins, das Chitenin (15) vollkommen. Wurde die Verbindung jedoch verestert (Äthylester 16), so kamen überraschenderweise die antiparasitären Fähigkeiten wieder in starkem Maße zum Vorschein.

Die erwähnten Veränderungen an den einzelnen Gruppen und deren pharmakologische Auswirkung sind nicht nur von theoretischem, sondern auch praktischem Interesse. Insbesondere dürfte ihnen auch in heuristischer Beziehung Bedeutung zukommen, sofern es sich um die Synthese chininähnlich aufgebauter Malariamittel handelt. Haben wir doch gesehen, daß z. B. die Vinylseitenkette, deren Einführung sich bei der Chininsynthese bisher unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellten, durch eine ganze Reihe anderer Gruppen – mit Ausnahme ausgesprochen saurer – ersetzbar ist, ohne daß das Gesamtmolekül seiner antimalarischen Eigenschaften beraubt wird. Ja, es hat fast den Anschein, als wenn die Seitenkette ganz entbehrlich ist.

Das Endziel unserer biologisch analytischen Vorstudien am Chinin war natürlich gleichfalls darauf gerichtet, das Proteosoma-Experiment der Auffindung neuer

antimalarischer Mittel dienstbar zu machen, und es ist uns im Laufe unserer weiteren Arbeiten auch bereits gelungen, unter den durchgeprüften, allerdings schon nach Hunderten zählenden Präparaten auf einige z. T. neue Verbindungen zu stoßen, die eine Wirkung auf die Erreger der Vogel malaria erkennen lassen. Unter ihnen befinden sich auch Abkömmlinge des Chinolins, die vom Chinin recht weit entfernt stehen. Die Arbeiten sind aber noch lange nicht abgeschlossen, und über die näheren Ergebnisse möchte ich daher erst bei späterer Gelegenheit berichten.

Auch auf Erörterungen über das Wesen der pharmakologischen Wirkung möchte ich heute nicht näher eingehen. Im allgemeinen aber kann man sagen, daß unsere Kenntnisse von den intimeren Vorgängen der chemotherapeutischen Wirkung nach wie vor noch recht viel zu wünschen lassen, und daß insbesondere auch dem Nachspüren von Gesetzmäßigkeiten, die zwischen ihr und chemischer Konstitution bestehen könnten, größere Erfolge nicht beschieden gewesen sind. Wir werden daher wohl noch auf lange Zeit hinaus auf den Weg einer wenn auch von Tag zu Tag verfeinerten Empirie angewiesen sein. Trotzdem werden Sie aus meinen Ausführungen den Eindruck gewonnen haben, daß man in den allerletzten Jahren auf dem Gebiete der Chemotherapie wieder ein ganz gewaltiges Stück vorwärtsgekommen ist.

Das größte Interesse haben begreiflicherweise die neueren Arbeiten auf dem Malariagebiete erweckt, denn es handelt sich hier um den Kampf gegen eine in allen warmen Ländern ungeheuer verbreiteten Krankheit, die dort unermesslichen Schaden anrichtet, und deren Bekämpfung mit den bisherigen therapeutischen Methoden sich als unzulänglich und dabei als äußerst kostspielig erwiesen hat. Die Auffindung neuer, dem Chinin überlegener und zugleich wohlfeiler Mittel ist daher nicht nur als ein hygienischer, sondern auch als ein wirtschaftlicher Faktor allerersten Ranges zu veranschlagen.

Da unser wissenschaftliches Rüstzeug auf diesem speziellen Forschungsgebiet nunmehr durch den Modellversuch mit Vogelproteosoma eine wertvolle Bereicherung erfahren hat, dürfte wohl bald auf weitere praktische Erfolge zu rechnen sein. Ja, ich glaube, es ist nicht zu weit gegangen, wenn ich auf Grund des im Plasmochin bereits Erreichten der Überzeugung Ausdruck gebe, daß es in absehbarer Zeit gelingen wird, auch noch die Malaria „tropica“ ganz ohne Mithilfe von Chinin zu heilen, und daß somit die Tage, in denen man gezwungen sein wird, dieses Alkaloid als Malariamittel überhaupt noch zu verwenden, als gezählt zu betrachten sind.

[A. 102.]

## Fortschritte in der Chemie des Fluors.

Von Prof. Dr. OTTO RUFF, Breslau.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 1. Juni 1928.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Während des Krieges und in den ersten Jahren danach ist der Besitzstand der Chemie des Fluors kaum erweitert worden. Das neue Verfahren der Darstellung von Fluor nach Argo, Mathers, Humiston, Anderson<sup>1)</sup> hat der Entwicklung einen neuen Antrieb gegeben und die durch den Krieg unterbrochene

Bearbeitung älterer Aufgaben<sup>2)</sup> wieder in rascheren Gang gebracht. Von der Lösung einiger sei im folgenden berichtet.

Die Zahlenangaben bezüglich der Eigenschaften der Fluoride sind vielfach unvoll-

<sup>2)</sup> Bezügl. dieser Aufgaben s. „Die Chemie des Fluors“, Otto Ruff. Verlag Jul. Springer 1920.

<sup>1)</sup> Journ. physical Chem. 23, 348 [1919].

ständig und ungenau. Auch von Wartenberg hat dies jüngst gelegentlich einer Neubestimmung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs festgestellt<sup>3)</sup>, für die er 64 Cal. gegenüber 38,9 Cal. nach der älteren Literatur gefunden hat.

Wir haben, unserem besonderen Interesse für die Flüchtigkeit der Stoffe folgend<sup>4)</sup>, die Aufmerksamkeit zunächst den Siedetemperaturen der Metallfluoride zugewandt. Bei deren Untersuchung kam uns die Weiterbildung des Verfahrens der Dampfdruckmessung im Gebiete sehr hoher Temperaturen zustatten, das jetzt auch im Gebiete niedriger Drucke zuverlässige Werte liefert. Darüber soll aber an anderer Stelle berichtet werden.

Gemeinsam mit G. Schmidt und S. Mugdan wurden die Dampfdrucke der Fluoride der Alkalimetalle<sup>5)</sup>, gemeinsam mit W. Olbrich diejenigen der Fluoride des Magnesiums, Calciums, Strontiums, Bariums, Zinks, Cadmiums, Aluminiums und Bleis gemessen. Die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung eines geeigneten Tiegelmateriale mit sich brachte, sind durch die Verwendung von Iridiumtiegeln behoben worden. Die graphische Darstellung und Auswertung der Versuchsergebnisse ist durch Olbrich verbessert worden.

Das Ergebnis der Messungen gestattet, die Tabelle, welche der Vortragende für die Flüchtigkeit der Fluoride aufgestellt hat<sup>6)</sup>, durch eine Reihe weiterer Zahlen zu ergänzen, welche die Siedetemperaturen  $t$  der entsprechenden Fluoride in Grad C und bei 760 mm Druck angeben.

Tabelle 1.

I. Gruppe	$t$	II. Gruppe	$t$	III. Gruppe	$t$	IV. Gruppe	$t$
LiF	1670						
NaF	1705	MgF <sub>2</sub>	2239	AlF <sub>3</sub>	1291		
KF	1498	CaF <sub>2</sub>	2451				
		ZnF <sub>2</sub>	1487				
RbF	1408	SrF <sub>2</sub>	2489				
		CdF <sub>2</sub>	1758				
CsF	1253	BaF <sub>2</sub>	2137				
						PbF <sub>2</sub>	1285

Die Zahlen ermöglichen ein Urteil nun auch bezüglich der Flüchtigkeit der am höchsten siedenden Fluoride<sup>7)</sup>. Die früher bestimmte Linie im periodischen System, welche die leichter flüchtigen Fluoride von den sehr viel weniger flüchtigen trennt, bleibt bestehen. Auch unsere Ausführungen über die Faktoren, welche die Flüchtigkeit der Stoffe bestimmen (vor allem die „negative Gesamtbelastung“ und der „Unterschied der Polaritäten der im Molekül verbundenen Elemente“) können ihre Geltung behalten, ebenso wie Kossels Betrachtungen über den Zusammenhang von Raumgitterkonstitution und Flüchtigkeit. Trotzdem kann keine Deutung dieser Beziehungen befriedigen, solange sie nicht durch Zahlen erfaßbar geworden ist. Dahin zielende Versuche sind bis jetzt erfolglos gewesen. Bei den Gittern der von uns untersuchten Salze hat ein Vergleich der Partikelabstände, Atomradien, Verhältnisse der Atomradien unter Berücksichtigung von Wertigkeit und Polarisierbarkeit keine Beziehungen zu den Unterschieden ihrer Flüchtigkeit er-

kennen lassen. Es ist dies zwar verständlich, da die Dämpfe von Ionengittern aus Molekülen bestehen und dementsprechend die Verdampfungswärme usw. lediglich die Trennungsarbeit der Ionengitter in Gasmoleküle, d. h. nur einen Teil der Gitterenergie, kennzeichnet; aber für die Molekülgitter ist der Zahlenstoff ebenso wenig direkt greifbar.

Biltz und Rahlfs bemerken auf Grund ihrer Versuche über die Fähigkeit, Ammoniak einzulagern, daß bei den Metallfluoriden der Widerstand gegen die Bindung von Ammoniak und Wasser zugleich mit dem Nachlassen der thermischen Widerstandsfähigkeit geringer werde<sup>8)</sup>. Da eine der Voraussetzungen für die Einlagerung von Fremdmolekülen die Weitung der Kristallgitter ist, und ein Maß der thermischen Widerstandsfähigkeit die Verdampfungswärme usw. (und damit auch die Siedetemperatur), so muß die letztere auch ein Maß für die Weitungsenergie sein, wenn das Weiten und Sieden dieselben Bausteine (Moleküle) betreffen. Es legt die Nebeneinanderstellung von Weitungsenergie (Biltz) und Verdampfungswärme also den Schluß nahe, daß durch die Einführung von NH<sub>3</sub>- bzw. H<sub>2</sub>O-Molekülen in die Kristallgitter diese mehr oder weniger weitgehend in Molekularkomplexe übergeführt werden. Inwieweit hier Goldschmidtsche Gedankengänge dazu beisteuern können, so weit Klarheit zu schaffen, daß man die polarisierende, vielleicht auch kontrapolarisierende Wirkung der eingebauten Steine richtig erfassen kann, wird die Zukunft zeigen<sup>9)</sup>. Wir beabsichtigen, den Gedanken mit einer röntgenographischen Untersuchung von Ammoniakaten und Hydraten weiter zu verfolgen, mit dem Ziel, Analogien zu den Goldschmidtschen Kontrapolarisationen finden zu können.

Ein zweiter Aufgabenbereich betrifft die Füllung der Lücken, welche bei der Gruppierung der binären, mit Fluor gesättigten Fluoride nach dem periodischen System der Elemente geblieben sind. Wir finden solche Lücken vor allem bei den Platin- und Eisenmetallen. Zwar habe ich gemeinsam mit Jos. Fischer im vergangenen Jahre über die Darstellung und Eigenschaft des Iridiumhexafluorids berichten können (die Untersuchung ist auch heute noch nicht völlig abgeschlossen<sup>10)</sup>), auch zwei Jahre zuvor gemeinsam mit Vidic das Rutheniumpentafluorid dargestellt<sup>11)</sup>, aber die Fluorierung von Rhodium und Palladium und der Eisenmetalle stand noch aus, weil es an einem Gefäßmaterial fehlte, das den dabei auftretenden Temperaturen standgehalten hätte. In einem konzentrierten Fluorstrom brennt bei etwa 500° selbst Quarzglas förmlich weg unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und Sauerstoff. Platin aber wird schon oberhalb etwa 450° in Platintetrafluorid übergeführt. Erst die Möglichkeit, Flußspatgeräte herzustellen, hat uns auch hier wieder vorwärts gebracht.

Gemeinsam mit Ernst Ascher habe ich die weitere Bearbeitung dieser Gruppe von Elementen unternommen. Erhitzt man in einem Rohr aus Flußspat metallisches Rhodium mit Fluor auf Rotglut, so verbrennt es unter Bildung von rotem Rhodiumtrifluorid; daneben entsteht ein wenig eines zweiten leichter flüchtigen hygroskopischen hellbraunen Fluorids, dessen nähere Untersuchung noch aussteht (RhF<sub>4</sub>?). Palla-

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 313 [1926].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1223 [1919].

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 123, 83 [1923].

<sup>6)</sup> Ztschr. Physik 1, 325 [1920].

<sup>7)</sup> Das höchst siedende Fluorid ist das Strontiumfluorid. Seine Schmelztemperatur wird in der Literatur niedriger (1190°) angegeben als diejenige des Calciumfluorids (1398°). Es ist anzunehmen, daß die Angabe falsch ist.

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 351 [1927].

<sup>9)</sup> V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 64 ff.

<sup>10)</sup> Ztschr. Elektrochem. 33, 560 [1927].

<sup>11)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 143, 163 [1925].

dium bildet unter gleichen Verhältnissen Palladiumtrifluorid.

Auch die Fluorierung von Eisen, Kobalt und Nickel ist uns in Flußspatrohren möglich gewesen. Die Fluorierung der Metalle wird aber bequemer erreicht, wenn man von ihren wasserfreien Chloriden ausgeht. Diese können schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und dann auch in einem Quarzgefäß in die mit Fluor gesättigten binären Fluoride  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$  und  $\text{NiF}_2$  übergeführt werden.

Über die wichtigsten Eigenschaften der Platin- und Eisenmetallfluoride gibt Tabelle 2 Auskunft.

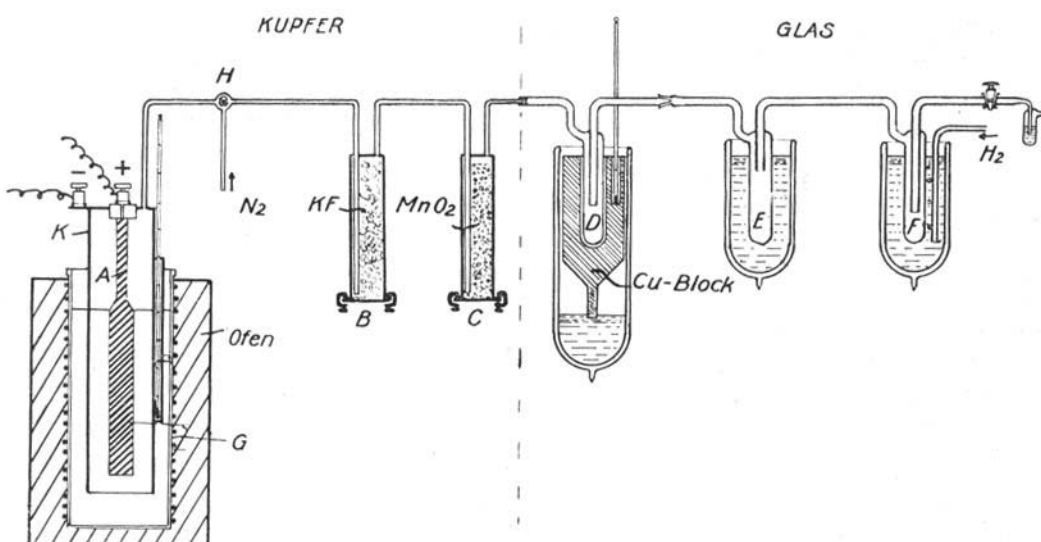


Abb. 1. Darstellungsapparat.

Tabelle 2.

<p><b><math>\text{OsF}_5</math></b> Darst. aus <math>\text{Os} + \text{F}_2</math> bei etwa <math>250^\circ</math>. Gelb; Schmp. <math>34^\circ</math>; Kp. <math>47,5^\circ</math> bei 760 mm. Löslich in aq., Hydrolyse.</p> <p><b><math>\text{OsF}_4</math></b> Hellgrün; Schmp. zwischen <math>50^\circ</math> und <math>120^\circ</math>; Kp. ca. <math>203^\circ</math>. Löslich in aq. unter Abscheidung von <math>\text{OsO}_4</math>.</p> <p><b><math>\text{OsF}_3</math></b> Schwarzbraunes Pulver, löslich in aq.</p>	<p><b><math>\text{IrF}_5</math></b> Darst. aus <math>\text{Ir} + \text{F}_2</math> bei etwa <math>360-400^\circ</math>. Gelbe Kristalle; Schmp. <math>32^\circ</math>; Sdp. <math>50^\circ</math>. An Luft Zersetzung durch Feuchtigkeit. In aq. löslich unter spontaner Zersetzung.</p> <p>? <math>\text{IrF}_3</math> ?</p>	<p><b><math>\text{PtF}_4</math></b> Darst. aus <math>\text{Pt} + \text{F}_2</math> bei etwa <math>500^\circ</math>. Gelblich-braune Kristalle. Hygroskopisch; in kaltem aq. unzersetzt löslich und kurze Zeit haltbar. Schmp. bei Rotglut; Kp.: vorher Zersetzung.</p> <p>? <math>\text{PtF}_3</math> ?</p>
<p><b><math>\text{RuF}_5^*</math></b> Darstellg. aus <math>\text{Ru} + \text{F}_2</math> bei <math>280-300^\circ</math>. <math>s = 2,96</math>; M.V. = 66,4. Feste dunkelgrüne Masse; Schmp. <math>101^\circ</math>; Kp. <math>250^\circ</math>. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Mit HCl Entwicklung von <math>\text{Cl}_2</math>.</p>	<p><b><math>\text{RhF}_5</math></b> <math>s = 5,38</math>; M.V. = 29,7. Darstellung aus <math>\text{Rh} + \text{F}_2</math> bei 500 bis <math>600^\circ</math> oder aus <math>\text{RhCl}_3 + \text{F}_2</math> bei 400 bis <math>500^\circ</math>. Rote Kristalle; sehr beständig gegen aq., Säuren u. Laugen.</p> <p>? <math>\text{RhF}_3</math> ? Leichter flüchtig als <math>\text{RhF}_5</math>; braun; zerfließlich.</p>	<p><b><math>\text{PdF}_5</math></b> <math>s = 5,06</math>; M.V. = 32,3. Darstellung aus <math>\text{Pd} + \text{F}_2</math> bei 450 bis <math>500^\circ</math> oder aus <math>\text{PdCl}_2 + \text{F}_2</math> bei etwa <math>300^\circ</math>. Schwarze Kristalle; in kaltem aq. beständig; mit HCl Entwicklung von <math>\text{Cl}_2</math>. Reduktion durch <math>\text{H}_2</math> schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt zu Pd-Metall.</p> <p>? <math>\text{PdF}_3</math> ? Braun; Nebenprodukt bei der Fluorierung.</p>
<p><b><math>\text{FeF}_5</math></b> <math>s = 3,87</math>; M.V. = 29,2. Darstellung aus wasserfreiem <math>\text{FeCl}_3 + \text{HF}</math> (Poulenc) oder aus <math>\text{Fe} + \text{F}_2</math>. Gelblich-weiße Kristalle, in der Kälte beständig gegen aq. und Säuren, in der Hitze Zersetzung.</p> <p><b><math>\text{FeF}_4</math></b> <math>s = 4,09</math>; M.V. = 22,9. Darstellung aus <math>\text{Fe} + \text{gasförmigem HF}</math> oder aus wasserfreiem <math>\text{FeCl}_3 + \text{gasförmigem HF}</math>. Farblose Kristalle, beständig gegen aq. u. Säuren, aber leicht oxydabel.</p>	<p><b><math>\text{CoF}_5</math></b> <math>s = 3,76</math>; M.V. = 30,9. Darstellung aus <math>\text{Co} + \text{F}_2</math> bei etwa <math>500^\circ</math> oder aus <math>\text{CoCl}_2 + \text{F}_2</math> schon bei Zimmertemperatur. Hellbraune Kristalle, hygroskopisch und leicht reduzierbar; in aq. Hydrolyse, mit HCl Entwicklung von <math>\text{Cl}_2</math>; mit Mg Verpuffung.</p> <p><b><math>\text{CoF}_4</math></b> <math>s = 4,43</math>; M.V. = 21,9. Darstellung aus der Schmelze von <math>\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{F}</math> (Poulenc) oder aus <math>\text{CoF}_3 + \text{H}_2</math> bei <math>200^\circ</math>. Rosenrote Kristalle; in der Kälte beständig gegen aq. und Säuren.</p>	<p><b><math>\text{NiF}_2</math></b> <math>s = 4,63</math>; M.V. = 20,9. Darstellung aus der Schmelze von <math>\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{F}</math> oder aus <math>\text{Ni} + \text{F}_2</math>. Grünlichweiße Kristalle, beständig gegen aq. und Säuren.</p>

\*) Eine Parallele zum  $\text{RuF}_5$  bietet sich im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Bisher unbekannt von den dreien war das Kobalttrifluorid, das man zuvor nur wasserhaltig bei der elektrolitischen Zersetzung konzentrierter Kobaltfluoridlösungen an der Anode als grünes Pulver erhalten hatte<sup>11)</sup> und eben dieses Wassergehaltes wegen zur Verwendung als Fluorierungsmittel nicht gebrauchen konnte<sup>12)</sup>.

Viele Arbeit haben wir schließlich auch noch der Frage nach der Existenzmöglichkeit von Fluoriden

<sup>11)</sup> Barbieri u. Calzolari, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 109 [1928]; 171, 362 [1928].

<sup>12)</sup> Ruff, S. 126.

des Stickstoffs, Sauerstoffs und Chlors gewidmet. Wir sind auch hier jetzt vorwärts gekommen. Die älteren Versuche hatten uns gelehrt, daß die Möglichkeit einer Existenz von Fluoriden dieser Elemente im Auge behalten werden muß, und gestatteten in beschränktem Umfang eine gewisse Voraussage ihrer Eigenschaften. Beim Stickstoff-3-fluorid, von dem nun berichtet werden soll, haben sich die Voraussagen erfüllt.

Gemeinsam mit Josef Fischer und Fritz Luft ist es mir gelungen, das Stickstoff-

3-fluorid durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreiem Ammoniumbifluorid zu gewinnen.

Eine Lösung von Ammoniumbifluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff haben wir auch früher schon der Elektrolyse unterworfen, in den abziehenden Gasen damals aber nur Fluor gefunden. Offensichtlich ist in einer HF-Lösung das Ammoniumion wesentlich fester komplex gebunden als in einer Bifluoridschmelze, die nach kurzer Frist erhebliche Mengen von neutralem Ammoniumfluorid enthält.

Solange Spuren Wasser im Ammoniumbifluorid enthalten sind oder von außen in dieses eindringen, entsteht an Stelle von Stickstoff-3-fluorid bzw. neben diesem Stickoxydul und Ozon, und zwar letzteres in solchen Mengen, daß das gebildete Stickstoff-fluorid, wenn es verflüssigt worden ist, explosive Eigenschaften hat. Indem man die Gase über Braunstein leitet, ist es möglich, das Ozon zu zerstören, ohne das Stickstoff-3-fluorid zu beeinträchtigen. Durch Verflüssigen und sorgsames Fraktionieren läßt es sich vom Stickoxydul und den sonstigen Verunreinigungen ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) trennen und in praktisch reiner Form erhalten.

Das Stickstoff-3-fluorid ist eine merkwürdig temperaturbeständige, aber doch reaktionsfähige Verbindung,

bei Zimmertemperatur ein farbloses Gas, das sich unter Atmosphärendruck bei  $-119^\circ$  zu einer Flüssigkeit verdichtet bzw. siedet, und unter  $-210^\circ$  erstarrt. Mit Wasserstoff explodiert es wie Knallgas, wenn es mit einem elektrischen Funken gezündet wird. Mit Wasserdampf gemischt, reagiert es nach Zündung mit einem elektrischen Funken gleichfalls; man sieht bei passenden Mischungsverhältnissen eine gelbe Flamme, die in der Gasmischung verhältnismäßig langsam fortschreitet, und es entsteht ein braunes Gemisch von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ , ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) neben Fluorwasserstoff. Aus der Tatsache, daß diese Reaktion freiwillig vor sich geht, läßt sich schließen, daß das  $\text{NF}_3$  eine exotherme Verbindung ist. Über den Betrag der Bildungswärme Genaueres anzugeben, ist uns noch nicht möglich.

Der Erfolg beim Stickstoff-fluorid hat uns ermutigt, auch andere alte Versuchsreihen in der Richtung auf ein Sauerstoff- und Chlorfluorid wieder aufzunehmen. Einen wesentlichen Fortschritt haben wir bis jetzt dabei nicht erzielt. Um so dankbarer dürfte sich die Fortführung unserer Untersuchung der neuen Verbindungen erweisen, die uns noch für längere Zeit beschäftigen wird. [A. 104.]

## Ueber Ähnlichkeiten in der katalytischen Wirkung von Fermenten und von definierten organischen Stoffen.

Von Priv.-Doz. Dr. WOLFGANG LANGENBECK, Münster i. W.

(Eingeg. 24. Mai 1928.)

Das letzte Jahrzehnt hat uns die groß angelegten Untersuchungen über die Enzyme von R. Willstätter und seinen Schülern gebracht. Durch Anwendung von fein abgestimmten Adsorptionsmethoden ist es gelungen, eine Anzahl der wichtigsten Fermente weitgehend von unwirksamen Begleitstoffen zu befreien. Für die Physiologie war es fast noch wichtiger, daß es möglich war, die Enzyme von ihren Begleitstoffen abzutrennen, also Präparate von einheitlicher Wirkung zu gewinnen, an denen man exakt ihre physiologische Bedeutung studieren kann.

Eine bescheidenere Aufgabe ist es, auf synthetischem Wege Katalysatoren darzustellen, die in ihrer Wirkung den Enzymen ähnlich sind. Solche Stoffe kennen wir in der anorganischen Chemie bereits in großer Zahl. Seit G. Bredigs Untersuchungen über „anorganische Fermente“ wurde oft auf die Analogien zwischen der Wirkung der Fermente und der anorganischen Katalysatoren hingewiesen.

Dagegen ist die Untersuchung organischer Stoffe auf ihre enzymähnliche Wirkung merkwürdigerweise sehr vernachlässigt worden, während es doch naheliegt, gerade den organischen Katalysatoren im Hinblick auf die Enzyme ein besonderes Interesse zu widmen. Bisher sind darüber so wenige Arbeiten erschienen, daß es möglich ist, in einem kurzen Referat, wie dem vorliegenden, alle wichtigeren Ergebnisse zusammenzustellen. Hier wurden nur diejenigen Reaktionen berücksichtigt, die wenigstens äußerlich den Enzymreaktionen gleichen. Es muß aber betont werden, daß damit nicht etwa in allen Fällen eine Wesensverwandtschaft zwischen Katalysator- und Enzymwirkung angenommen werden darf. Überhaupt wird man sich vor einer Überschätzung von Modellversuchen hüten, wenn man sich klar macht, daß sie im besten Falle Möglichkeiten für den Mechanismus der entsprechenden Enzymwirkung geben. Streng genommen würde nur dann eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine solche Analogie bestehen, wenn es gelänge, Katalysatoren darzustellen, welche die Wirksamkeit der En-

zyme quantitativ wenigstens größenordnungsmäßig erreichen. Das ist bisher aber nicht im entferntesten gelungen. Auch die aktivsten Katalysatoren sind um viele Zehnerpotenzen schwächer wirksam als die Enzyme.

Es ist deshalb zweckmäßig, die organischen Katalysatoren nicht in zu enge Beziehung zu den Enzymen zu setzen und sie vorläufig nur vom rein chemischen Standpunkt aus zu studieren. Vielleicht gelingt es der synthetischen Chemie, die Eigenschaften der organischen Katalysatoren allmählich so zu verbessern, daß sie den Enzymen in ihrer Wirkung immer ähnlicher werden.

### I. Ester- und Amidbildung.

Für unsere Aufgabe, nach veresternden, organischen Katalysatoren zu suchen, kommen natürlich nur solche Fälle in Betracht, die nicht auf einer katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen beruhen. Heinrich Goldschmidt hat nun in einer Reihe von Arbeiten gezeigt<sup>1)</sup>, daß bei der Veresterung mit schwachen Säuren als Katalysatoren nicht nur die Wasserstoffionen, sondern auch die undissoziierten Säuremoleküle katalytisch wirken.

Über die Amidbildung mit organischen Katalysatoren liegen bisher nur sehr wenige Arbeiten vor, eigentlich nur die kinetischen Untersuchungen von Heinrich Goldschmidt<sup>2)</sup> über die Anilidbildung mit organischen Säuren als Katalysatoren. Goldschmidt fand, daß die Anilidbildung bei Einwirkung organischer Säuren auf Anilin ohne Katalysator eine Reaktion zweiter Ordnung ist, daß sie dagegen bei Zusatz eines Katalysators, wie Pikrinsäure, zu einer Reaktion erster Ordnung wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann annähernd proportional der Katalysatorkonzentration. Aus dieser Proportionalität schließt Goldschmidt<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 711 [1906]; Ztschr. physikal. Chem. 70, 627 [1910]; Ztschr. Elektrochem. 17, 684 [1911]; Ztschr. physikal. Chem. 94, 233 [1920].

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 24, 353 [1897]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 97 [1906].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 70, 642 [1910].