

die Formel II für das Kynurenin gesichert werden. Damit ist der physiologische Abbau des Tryptophans bis zur



Kynurensäure neu formuliert und sicher begründet worden.

Nach diesen Ergebnissen bleibt anzunehmen, daß das  $v^+$ - und  $a^+$ -Gen ein Enzym zur Verfügung stellt, das die oxydative Abwandlung des Tryptophans in Gang setzt. Die Enzyme selbst konnten noch nicht abgetrennt werden, bisher sind nur die Substrate dieser Enzyme erfaßt worden.

Weiter untersucht wurde das oben erwähnte Verpuppungshormon, das die sonst nicht verpuppungsfähigen abgeschnürten Hinterenden von Raupen zum Vollzug der Verpuppung veranlassen kann. Das neue Hormon ist ein in Wasser und Butanol löslicher, neutraler, nicht amphoterer Stoff, von ähnlicher Hitze- und Alkaliempfindlichkeit wie der  $v^+$ -Stoff.

Zuletzt berichtet Vortr. über Versuche an Sexuallockstoffen<sup>2)</sup> von Insekten. Schon früher wurde festgestellt, daß es sich bei diesen Attraktivstoffen um Stoffe handelt, die aus den Hinterleibsenden der Weibchen extrahiert werden können. Görnitz beobachtete, daß Cantharidin ein ausgesprochenes Lockmittel für einige Insekten darstellt, obwohl dieses nicht flüchtig ist. Man muß annehmen, daß es sich nicht um eigentliche Duftstoffe handelt, sondern um Stoffe, die von den Insekten in unbekannter Weise mit den Fühlern wahrgenommen werden. Ein sehr geeignetes Objekt zur Untersuchung von Attraktivstoffen ist der Seidenspinner. Als Test verwendet man die Seidenspinnermännchen, die gewöhnlich unbeweglich in einer Schale liegenbleiben. Sobald eine Probe des Lockstoffes, der aus den Hinterenden der Bombyx-Weibchen extrahiert werden kann, in diese Schale gebracht wird, reagieren die Männchen mit lebhaften Flatterbewegungen und versuchen, sich dem Lockstoff zu nähern. Aus 7000 Hinterleibern wurden 1,5 g Benzin-Extrakt gewonnen, der in Mengen von 1 γ die Bombyx-Männchen erregt. Die Extrakte werden mit Säure und Laugewaschen, gegen die der Wirkstoff beständig ist. Schließlich wird mit Bernsteinsäure verestert, die sauren Ester wieder versetzt und anschließend im Hochvakuum bei 60—70° sublimiert. Vortr. erhielt so 100 mg eines wachsartigen kristallinen Stoffes, der mit 0,01 γ wirksam ist. Er enthält nur die Elemente C, H und O, ist wahrscheinlich ein zweifacher Alkohol und entspricht ungefähr einer Formel  $C_{16}H_{30}O_2$ , soweit eine solche Aussage über einen vielleicht noch uneinheitlichen Stoff gemacht werden darf.

## Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

3. Dezember 1940, Harnack-Haus, Berlin-Dahlem.

Prof. Dr. M. Hartmann, Direktor am KWI für Biologie, Berlin-Dahlem: *Die stofflichen Grundlagen der Befruchtung und Sexualität im Pflanzen- und Tierreich.*

Dem Inhalt dieses umfassenden Vortrags bildeten die in den letzten Jahren durchgeführten gemeinschaftlichen Untersuchungen mit dem KWI für medizinische Forschung in Heidelberg über Sexualstoffe. Nach mehrjährigen biologischen Vorarbeiten wurde die chemische Aufklärung der Termino und Gamone, d. h. der geschlechtsbestimmenden und der Befruchtungsstoffe<sup>3)</sup>, in Angriff genommen und durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden neuerdings auf Seeigel (arbacia pustulosa) ausgedehnt, die seit jeher das hierfür geeignete Forschungsmaterial darstellen. Es gelang Vortr. u. Schartau, zwei Stoffe abzutrennen, die die Eier des Seeigels an das Meerwasser absondern. Der eine wirkt auf männliche Samenzellen aktivierend und chemotaktisch und ist, wie Kuhn u. Wallenfels festgestellt haben, Echinochrom A, ein roter Farbstoff, der andere agglutinierend. Dieser stammt aus der Eigallerte und dient als Hilfsträger für den Farbstoff, dessen Wirksamkeit erhöht. Im Ei selbst ist der Farbstoff an einen hochmolekularen Träger gebunden und infolgedessen unwirksam. Die Natur des Hilfsträgers ist noch ungeklärt, fest steht nur, daß es kein Eiweiß ist.

Weiterhin gelang es, auch aus den Spermaextrakten zwei Stoffe abzutrennen, von denen nach Behandlung mit Methanol vier Wirkungen festgestellt werden konnten: Der methanolösliche Anteil lädt die Spermabewegung und neutralisiert die Wirkung des aktivierenden Stoffes aus dem Ei — der Befruchtungsbeginn wird dadurch verzögert; der unlösliche Rest lockert und löst die Eigallerte und neutralisiert die Wirkung des agglutinierenden Stoffes. Es liegen hier somit chemische Prozesse vor, sie sind von einem Wechsel der Farbe begleitet.

An Hand von Tabellen erläutert Vortr. schließlich den Begriff der „relativen Sexualität“ und das Zustandekommen des Befruchtungsvorgangs, das von dem richtigen mengenmäßigen Zusammenspiel der männlichen und weiblichen Gamone abhängt, sowie von dem Eingreifen von Fermenten, die ihrerseits wieder von bestimmten Erbfaktoren abhängen.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die Notiz diese Ztschr. **54**, 71 [1941].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu Kuhn, ebenda. **53**, 1 [1940].

## Münchener Chemische Gesellschaft.

491. Sitzung.

Am 28. November 1940 im chem. Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Siedel.

F. Klages u. E. Drerup: *Über 1,1-Amino-vinyläther.*

Die Darstellung des von Bode<sup>4)</sup> beschriebenen Äthinyl-trimethyl-ammoniumbromids ließ sich nur bis zur vorletzten Stufe, dem  $\beta$ -Bromvinyl-trimethyl-ammoniumbromid, reproduzieren, während die Abspaltung des letzten Bromwasserstoffs zur Acetylenbase nicht gelang. Die eingehende Untersuchung ergab, daß sich das Brom nicht in  $\alpha$ -Stellung, sondern in  $\beta$ -Stellung zum Ammoniumrest befindet, also acetalartig gebunden ist, und daß infolgedessen in der letzten Reaktionsphase ein Austausch des Broms gegen den Alkoxyrest des zur Abspaltung verwandten Natriumalkoholats stattfindet.

Die entstehenden 1,1-Alkoxyvinyl-trimethyl-ammoniumsalze sind danach Derivate der Ketenacetale. Sie sind viel beständiger als die von Elvain u. Mitarb.<sup>5)</sup> beschriebenen echten Ketenacetale und zeigen an besonderen Reaktionen: 1. Die Aufspaltung der Vinyl-Stickstoffbindung bei der katalytischen Hydrierung, und 2. das Auftreten von Essigester als Zwischenprodukt bei der sauren Hydrolyse. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß in dieser Reaktion der erste experimentelle Beweis für die gebräuchliche Auffassung des Verlaufs der sauren Hydrolyse von Acetalen vorliegt.

F. Klages<sup>6)</sup>, G. Nober, F. Kircher u. M. Bock: *Die Darstellung von Tri- und Tetra-alkyl-hydrazinen.*

Vortr. berichtet über Versuche zur Darstellung der immer noch nicht bekannten rein aliphatischen Tri- und Tetra-alkyl-hydrazine: 1. Durch Radikalzusammenschluß. Die in größeren Ansätzen durchgeführte Einwirkung von Kupferbronze auf Dimethyl-chloramin (analog der Würtzschen Synthese<sup>7)</sup>) führte wiederum ausschließlich zu den Disproportionierungsprodukten. 2. Alkylierungsversuche. a) Methylierungsversuche mit Formaldehyd, analog der Eschweilerschen Methylaminsynthese, führten nicht zum Ziel. b) Dagegen gelang es, durch Anlagerung von Methylmagnesiumbromid an das N-Dimethyl-N'-Methylen-hydrazin das N-Dimethyl-N'-äthylhydrazin zu erhalten. c) Weiterhin wurde versucht, in diesem Tri-alkylhydrazin durch Einführung von Metall die Reaktionsfähigkeit des minder methylierten Stickstoffatoms so zu erhöhen, daß die übliche einseitige Alkylierung des Hydrazins unterbleibt und so die Bildung der Tetra-alkylverbindung erzwungen wird. Es trat aber auch diesmal nur Anlagerung an den tertiären Stickstoff zum quartären Salz ein. d) Schließlich gelang es, durch Einführung raumbeanspruchender Gruppen die Bildung quartärer Salze zu verhindern und beide Stickstoffatome zu alkylieren. So entsteht aus Hydrazin und Isopropylbromid in glatter Reaktion Tri-isopropyl-hydrazin, das sich jedoch nicht mehr weiter substituieren läßt, und aus Hydrazomethan in zwei Stufen Mono-isopropyl-hydrazomethan und als erstes bekanntes Tetra-alkyl-hydrazin das sym. Dimethyl-di-isopropyl-hydrazin. 3. Die Diskussion der Ergebnisse ergab, daß vor allem 3 Reaktionen entgegen den Erwartungen verlaufen: a) Die ausschließliche Disproportionierung bei dem versuchten Radikalzusammenschluß wird sofort verständlich, wenn man die Würtzsche Synthese nicht mehr, wie bisher, über die freien Radikale verlaufend annimmt, sondern ionogen formuliert: Dann ist die Würtzsche Synthese letzten Endes die Alkylierung eines Carbeniations und die Disproportionierung eine normale Halogenwasserstoffabspaltung, ausgelöst durch Abdissoziation des zum Halogen  $\beta$ -ständigen Wasserstoffs (nach Ingold). Der Unterschied zwischen der Hydrazinsynthese und der echten Würtzschen Synthese besteht dann darin, daß in unserem Falle bei der Disproportionierung der  $\beta$ -ständige Wasserstoff von einer  $CH_3-NR$ -Gruppe abdissoziieren muß, statt von einer einfachen Äthylgruppe, was viel leichter erfolgt, so daß die Synthese selbst nicht stattfinden kann. b) Die einseitige Alkylierung des Hydrazins wird dadurch verursacht, daß die hydrophile  $NH_2$ -Gruppe von dem lipophilen Methylierungsmittel abgestoßen, die lipophile methylierte Seite dagegen angezogen wird, so daß die Annäherung immer von dieser Seite erfolgt. Die Erscheinung wird mit der Benzoylierung nach Schotten-Baumann und der Methylierung nach Ullmann verglichen, wo ebenfalls die schwach basischen Phenolatonen vor den stark basischen, aber lipophilen OH-Ionen reagieren. c) Der mißglückten Differenzierung der Reaktionsfähigkeit beider Stickstoffatome durch die Einführung von Metall wirken zwei Effekte entgegen: 1. Der bei der großen Nachbarschaft beider Atome ziemlich starke Ausgleich der Basizitäten, vergleichbar mit dem ebenfalls auf beiden Seiten methylierbaren Cyanidion, und 2. die durch die Einführung des Metalls auf der minder me-

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. **267**, 286 [1892].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **58**, 529 [1936]; **62**, 1281 [1940].

<sup>6)</sup> Dieser und der folgende Vortrag waren für die Tagung des VDCh in Breslau im Sommer 1940 unter dem Titel: „Neuartige Reaktionen aliphatisch substituierter Hydrazine“ vorgesehen.

<sup>7)</sup> Vgl. Wieland u. Fressel, Liebigs Ann. Chem. **392**, 152 [1912].

thylierten Seite gesteigerten hydrophoben Eigenschaften, die das lipophile Methylierungsmittel noch stärker zur schon methylierten Seite hindrängen.

**F. Klages u. G. Nöber: Die thermische Zersetzung quartärer Hydrazoniumsalze.**

Die 3 bisher untersuchten quartären Hydrazoniumbasen zeigen bei der thermischen Zersetzung ein vollständig verschiedenes Verhalten. 1. Triäthyl-hydrazoniumhydroxyd zerfällt normal in Diäthylhydrazin, Äthylen und Wasser. 2. N-Trimethyl-hydrazoniumhydroxyd gibt nur noch etwa 20% Dimethylhydrazin und zu 80% nicht näher untersuchte Aminbasen, und 3. das nur eine Methylgruppe mehr enthaltende N-Trimethyl-N'-methyl-hydrazoniumhydroxyd ist auffallend unbeständig und zerstellt sich quantitativ zu Trimethylamin, Formaldehyd und Ammoniak. Die eingehende Untersuchung der zweiten Reaktion ergab, daß die Zersetzung sehr kompliziert verläuft und drei Reaktionen nebeneinander stattfinden: a) die erwähnte Bildung von Dimethylhydrazin, b) ein der 3. Reaktion analoger Verlauf unter Herausspaltung von Trimethylamin und freiem Imin, das weiter zu  $N_2$  und  $NH_3$  reagiert, und schließlich c) ebenfalls eine Aufspaltung des Hydrazinsystems, bei der jedoch diesmal die Aminogruppe als Ammoniak und der quartäre Stickstoff als Formaldehydderivat herausgespalten wird. — Beim N-Dimethyl-isopropyl-N'-methylisopropyl-hydrazoniumhydroxyd war bereits das Jodmethylylat so unbeständig, daß es unter den Entstehungsbedingungen ( $CH_3J, 100^\circ$ ) wieder zerfiel. Doch konnte aus den Reaktionsprodukten auf einen Reaktion 3 analogen Spaltungsverlauf geschlossen werden. — Im ganzen liegen 5 verschiedene Zerfallsmechanismen vor, die sich, der Theorie der Zersetzung quartärer Ammoniumbasen von Ingold<sup>8)</sup> entsprechend, befriedigend dadurch erklären lassen, daß das OH-Ion, neben der normalen Bildung von Methylalkohol und Dimethylhydrazin, eines der in 4 verschiedenen Stellungen um den Ammoniumstickstoff gruppierten Wasserstoffatome als Proton herausspaltet, woraufhin sich das Rumpfinoekl in leicht ersichtlicher Weise zu den angegebenen Produkten stabilisiert. Auch die Abstufung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Wasserstoffatome stimmt mit den Erwartungen überein. Betreffs Einzelheiten muß auf die demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden Originalarbeiten hingewiesen werden.

**Physikalisches Institut der Universität Berlin.**

Colloquium am 4. Oktober 1940.

**Schüler: Über die Erzeugung von Emissionsspektren organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung.**

Während man über die Emissionsspektren anorganischer Moleküle gut orientiert ist, ist die Beobachtung durch Elektronenstoß angeregter Spektren bei organischen Molekülen bisher nicht einwandfrei gelungen. Es konnten immer nur Zerfallsspektren dieser Moleküle beobachtet werden, da sie durch die hohen Temperaturen einer Bogenentladung oder durch den Stoß zu schneller Elektronen zerstört werden. Daher sind bisher nur die auf der Einwirkung von Licht beruhenden Spektren (Absorptions-, Raman- und einige Fluoreszenzspektren) genauer bekannt.

Schüler, Gollnow und Woeldike<sup>9)</sup> benutzen zur Anregung der Emissionsspektren eine Glimmentladung mit gekühlten Hohlkathoden. Frühere Messungen hatten ergeben, daß im Entladungsraum Temperaturen herrschen, bei denen organische Moleküle noch beständig sein müssen. Um eine Zerstörung der Moleküle durch zu hohe Elektronengeschwindigkeiten zu vermeiden, wurde zur Anregung die positive Säule gewählt. Da sich bei längerem Betrieb eines Entladungsrohres mit organischen Substanzen an den Wänden hartnäckige Niederschläge bilden, wurde die Apparatur aus Quarz hergestellt, um die Niederschläge im Gefäß wegbrennen zu können. Eine besondere Form der Hohlelektroden (Abdeckung der nach dem Entladungsraum zu gelegenen Teile durch Quarz) gewährleistete ein ruhiges Brennen der Entladung.

Bei einer direkten Verwendung des organischen Stoffes als strömendes Gas war ein hohes Potential, etwa 3000 V, zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig. Außerdem brannte sie unruhig. Daher gingen die Vff. zu einer Glimmentladung in Helium über. Das Edelgas wurde mit einer Beimengung des zu untersuchenden Stoffes durch den Entladungsraum gepumpt und nach Reinigung wieder verwandt. Hierbei betrug das Entladungspotential nur weniger als 1000 V. Dafür tritt aber beim Arbeiten mit Helium (und auch Argon) in der Glimmentladung stets das kontinuierliche Wasserstoffspektrum auf (der Wasserstoff entsteht aus dem stets vorhandenen Zerfall einiger organischer Moleküle). Außerdem werden von Helium Energien, die kleiner als 20 eV sind, nicht aufgenommen, so daß der Energiebereich für die Anregung der organischen Moleküle zu hohe Energien enthält. Von den übrigen Edelgasen erwies sich Krypton als das geeignetste, da die Geschwindigkeiten der langsamsten Sekundärelektronen zwischen 0 und 10 V liegen.

<sup>8)</sup> Ingold u. Mitarb., J. Soc. chem. London 1938, 458.

<sup>9)</sup> Physik. Z. 41, 381 [1940].

Zur Beobachtung kamen zunächst Benzol, Chlorbenzol, Naphthalin u. Aceton. Wegen des zur Verfügung stehenden Spektrographen mußten Stoffe gewählt werden, die eine Emission oberhalb 2100 Å aufwiesen. Die Absorptionspektren dieser Stoffe haben ein Bandensystem, das nach Violett hin in ein Kontinuum übergeht. Für die Emissionsspektren war ein Bandensystem mit nach Rot hin anschließendem Kontinuum zu erwarten. Diese Erwartung wurde bestätigt. Die Emissionsspektren umfassen aber nicht das gesamte Gebiet der Absorptionspektren; die beiden Spektren überlappen sich nur teilweise. Eine Absorption durch die im Gasraum befindlichen Moleküle kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, da die Versuche mit Helium keine Benzolabsorption in dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum zeigten. Es ist also zu schließen, daß zwischen der Licht- und Elektronenregung ein Unterschied besteht.

Das Verhältnis der Banden zum Kontinuum ist bei den einzelnen Stoffen verschieden. Benzol zeigt starke Banden und ein schwaches Kontinuum, bei den übrigen untersuchten Stoffen ist es umgekehrt. Bei Aceton treten auch CO-Banden auf, die auf einen Zerfall des Acetons zurückzuführen sind, der sich aber in mäßigen Grenzen hält. Beim Diäthylketon fehlt das Kontinuum, es sind aber die gleichen CO-Banden wie beim Aceton vorhanden. Bei Acetophenon treten andere Anregungszustände der CO-Banden auf. Demnach sind offenbar die an das CO gebundenen Radikale (bei Aceton und Diäthylketon beide gleich, bei Acetophenon verschieden) maßgebend für die Entstehung angeregter Terme der CO-Moleküle.

**Organisch-chemisches Institut der T. H. Berlin.**

Colloquium am 23. Oktober 1940.

**G. Blumenfeld: Synthesen in der Phenanthrenreihe.**

In einer am Technisch-chemischen Institut der T. H. durchgeführten Arbeit<sup>10)</sup> konnte die trans-Form des 9-Oxo-1,2,3,4,9,10,11,12-octahydrophenanthrens erhalten werden. Dieses Ergebnis ist insoweit von Interesse, als gerade das trans-Octahydrophenanthren im Gerüst des Östrans enthalten ist (Inhoffen) und bisher nach einer Synthese von Cook ganz überwiegend die cis-Form des Octahydrophenanthrons erhalten wurde.

Die neue Synthese geht vom Phenylbutadien aus, für welches eine bequemere Darstellungsweise aus Phenylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd ausgearbeitet wurde.

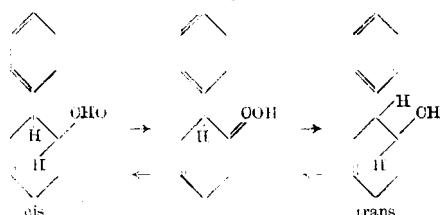
Die Dicn synthese mit Acrolein führt nach Lehmann und Paasche zum 2-Phenyl- $\Delta_5$ -tetrahydrobenzaldehyd (I), welcher anschließend katalytisch hydriert wird zum 2-Phenyl-hexahydrobenzylalkohol. Mit  $PCl_5$  wird daraus das Halogenid dargestellt, welches grignardiert, mit  $CO_2$  Hexahydrodiphenyl-o-essigsäure liefert. Durch Auflösen in konz. Schwefelsäure entsteht daraus das trans-Octahydrophenanthron.

Der Konfigurationsbeweis für die Octahydrophenanthrene ist von Cook auf physikalischem Wege durch Vergleich der Brechungsindices und der Dichten nach von Auwers erbracht worden.

Im Rahmen der gleichen Arbeit ist ein Ansatz zum Konfigurationsbeweis auf chemischem Wege gemacht worden, welchem folgende Überlegung zugrunde gelegt wurde:

Da auf dem Wege von 2-Phenyl- $\Delta_5$ -tetrahydrobenzaldehyd zum Octahydrophenanthron keine Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, also an den Isomerizentren durchgeführt wurde und somit Waldensche Umkehrung ausgeschlossen war, ist es zulässig, von der Konfiguration des Aldehyds I auf die Konfiguration des Endproduktes zu schließen. Die Konfiguration von Aldehyd I sollte folgendermaßen bestimmt werden: Die durch Oxydation und Hydrierung aus Aldehyd I entstehende Hexahydrodiphenyl-o-carbonsäure sollte mit der entsprechenden Säure bestimmter Konfiguration (cis-Zimtsäure + Butadien, Hydrierung) verglichen werden.

Nun sind aber alle Aussagen über die Konfiguration von Aldehyd I mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da sich dieser Körper über die Enol-Form umlagern könnte.



Im weiteren Verlauf der Arbeit konnte durch Ringschlusreaktionen sichergestellt werden, daß sich Acrylsäurederivate an Phenylbutadien stets unter Bildung von 2-Phenyl- $\Delta_5$ -tetrahydrobenzoësäurederivaten anlagern.

Dieser Befund widerlegt die Auffassung von Lehmann und Paasche, nach welcher Phenylbutadien Acrylsäure zu 3-Phenyl- $\Delta_4$ -tetrahydrobenzoësäure anlagern soll.

<sup>10)</sup> Diss. T. H. Berlin 1940, wird demnächst in den Ber. dtach. chem. Ges. veröffentlicht.