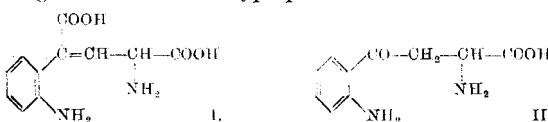


die Formel II für das Kynurenin gesichert werden. Damit ist der physiologische Abbau des Tryptophans bis zur



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 Sexuallockstoffen²⁾ 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 Laug gewaschen, 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 C₁₆H₃₀O₂, 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 Befruchtungsstoffe³⁾, 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 Hilsträger für den Farbstoff, dessen Wirksamkeit erhöhend. Im Ei selbst ist der Farbstoff an einen hochmolekularen Träger gebunden und infolgedessen unwirksam. Die Natur des Hilsträgers ist noch ungeklärt, fest steht nur, daß es kein Eiweiß ist.

Weiterhin gelang es, auch aus dem 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.

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

³⁾ 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*⁴⁾ beschriebenen Äthinyl-trimethyl-ammoniumbromids ließ sich nur bis zur vorletzten Stufe, dem β-Bronvinyl-trimethyl-ammoniumbromid, reproduzieren, während die Abspaltung des letzten Bromwasserstoffs zur Acetylenbase nicht gelang. Die eingehende Untersuchung ergab, daß sich das Brom nicht in α-Stellung, sondern in β-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.⁵⁾ 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. Klages⁶⁾, 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-alkylhydrazine: 1. Durch Radikalzusammenschluß. Die in größeren Ansätzen durchgeführte Einwirkung von Kupferbronze auf Dimethyl-chloramin (analog der Würtzschen Synthese⁷⁾) 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-alkylhydrazin 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 β-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 β-ständige Wasserstoff von einer CH₃-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 NH₂-Gruppe von dem lipophilen Methylierungsmittel abgestoßen, die lipophile methyierte 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-

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **267**, 286 [1892].

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

⁶⁾ 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.

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