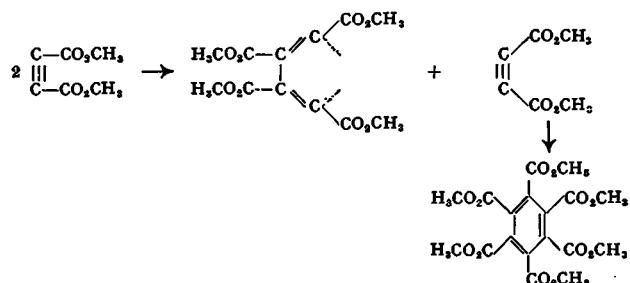


Kollegen und Schüler überaus herzliche Worte des Dankes und der Verehrung. Den Festvortrag hielt

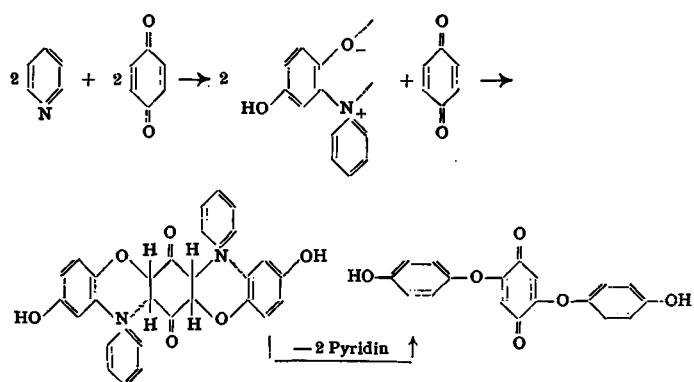
Prof. Dr. O. Diels, Kiel: Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Dien-Synthese.

Es ist noch eine offene Frage, ob der Vorgang der „Dien-Synthese“, für den schon seit langer Zeit vereinzelte Beispiele bekannt waren, dessen allgemeines Geltungsprinzip aber erst vor etwa 16–17 Jahren erkannt worden ist, freiwillig verläuft oder ob er durch kleine Mengen anderer Stoffe ausgelöst und befördert wird. Als erster Beitrag zur Lösung dieses Problems kann das Ergebnis von Beobachtungen gelten, die beim Studium der Einwirkung von Pyridinacetat auf den Verlauf von Dien- und anderen Synthesen gemacht wurden.

Die Feststellung, daß Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Pyridin und Eisessig in Mellithsäureester übergeht, ist so gedeutet worden, daß zunächst 2 Moleküle Acetylenester zu einer „ungesättigten Kette“ (von „Dien“-Charakter) zusammgetreten und daß sich dann eine 3. Molekül Acetylenester unter Dien-Synthese und Bildung von Mellithsäureester anlagert:

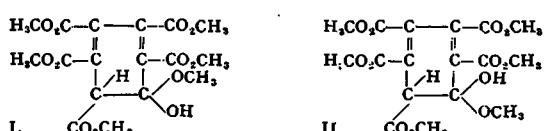


Auch bei der Einwirkung von Pyridinacetat auf Chinon spielt sich unter offensichtlicher Mitbeteiligung von Pyridin eine bemerkenswerte Synthese ab, die zu einem dreifach Polymeren des Chinons führt. Dabei reagiert zunächst 1 Mol. Pyridin mit 1 Mol. Chinon unter Bildung eines Betains, von dem dann 2 Moleküle mit einem 3. Mol. Chinon, unter Zwischenbildung eines Pyridin-haltigen Produktes, zum Tripolymeren des Chinons verankert werden:

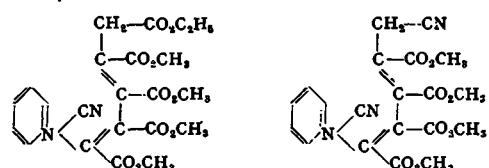


Es wurde dann versucht, die Annahme einer unter der Wirkung von Pyridinacetat auf Acetylenester sich bildenden „ungesättigten Kette“ (vgl. oben) durch weitere geeignete Synthesen zu beweisen. Dies gelang durch Einbeziehung von Malonestern, Cyanessigestern und von Malonitril in die Reaktion.

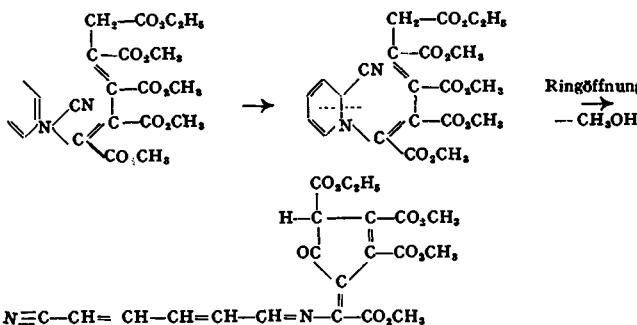
Die Malonester lagern sich dabei, wie bewiesen werden konnte, in ihrer Enol-Form — als „philodiene“ Komponenten — an die „ungesättigte Kette“ an, wobei beim Malonsäure-dimethylester zwei Addukte — zweifellos gebildet aus den beiden cis-trans-Formen des enolisierten Esters — entstehen:



Bei der Übertragung der Reaktion auf die Ester der Cyanessigäure und auf Malonitril entstehen tief gelb gefärbte Addukte, die wegen der Neigung der genannten Cyan-haltigen Verbindungen zur Abgabe von Cyan-Ionen und der Neigung des Pyridins, solche Ionen aufzunehmen, Pyridin im Molekül enthalten, z. B.:

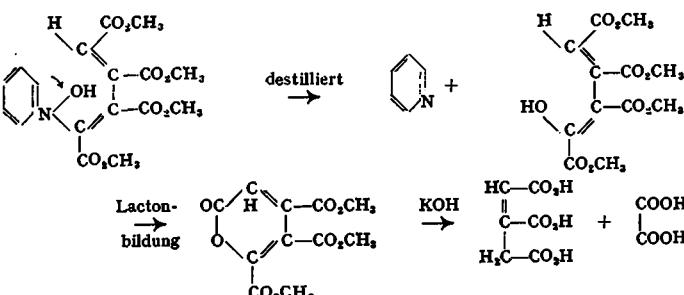


Diese gelben Addukte gehen — wobei analytisch nur der Austritt von 1 Mol. CH3OH festzustellen ist — sehr leicht in dunkelindigoblaue gefärbte, prachtvoll kristallisierte Stoffe über, bei deren Entstehung es sich — für den Fall des Cyanessigesters — wohl um folgende Vorgänge handelt:

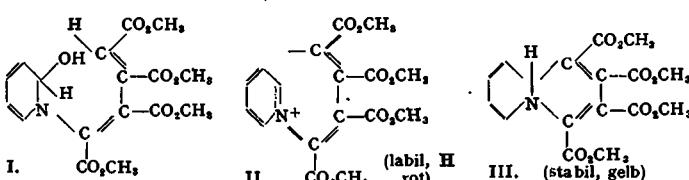


Diettblaue Farbe der Verbindungen findet durch die lange Folge „konjugierter Doppelbindungen“ und durch ihre den „Fulvenen“ nahestehende Struktur ihre Erklärung.

Beim weiteren systematischen Studium der Einwirkung von Pyridinacetat auf Acetylen-dicarbonsäureester wurde bei sehr vorsichtig geleiteten Reaktionsverlauf ein Addukt aus 1 Mol Pyridin + 2 Mol. Acetylenester + 1 Mol. H2O beobachtet. Seine Strukturformel, die ebenfalls von der Annahme der „ungesättigten Kette“ ausgehend aufgestellt wurde, konnte einwandfrei bewiesen werden, vor allem durch den glatt verlaufenden Abbau bei der Hochvakuumdestillation, wobei neben Pyridin ein Ester erhalten wurde, der beim weiteren Erhitzen in ein Lacton übergeht, das von Alkali leicht und quantitativ in Oxalsäure und Aconitsäure gespalten wird:



Durch dieses Ergebnis hat die früher als Arbeitshypothese aufgestellte Annahme der „ungesättigten Kette“ eine sichere experimentelle Grundlage erhalten. Man sollte meinen, daß das zuletzt genannte Addukt aus Pyridin, 2 Acetylenestern und 1 H2O sich in eine der früher in zahlreichen Untersuchungen beschriebenen „labilen“ und „stabilen“ Addukte aus Pyridin (und anderen heterocyclischen Basen) und Acetylenester überführen lassen und daß auch der umgekehrte Vorgang möglich sein müsse. Diese Erwartung hat sich trotz der nahen Beziehungen, in denen die drei Stoffe nach ihren Strukturformeln zu stehen scheinen:



bis jetzt nicht erfüllt, offenbar deswegen, weil bei dem Addukt I die Neigung zur Aufspaltung des unbeständigen Dihydropyridin-Ringes größer ist als die zur Abspaltung von Wasser und damit zum Übergang in II bzw. III.

Man wird nach dem Mitgeteilten damit rechnen dürfen, daß eine entsprechend abgestufte Anwendung der „Pyridinacetat-Methode“ zu einer erheblichen Erweiterung des Anwendungsbereichs der „Dien“, aber auch anderer organischer Synthesen führen wird.

### Sitzung am 13. Mai 1944.

W. Böttger, Hannover: Arbeiten mit der Quecksilber-Kathode, Bestimmung von Quecksilber und anderen Kationen.

Vortr. berichtet über eine kritische Prüfung quantitativer analytischer Methoden, wie sie insbes. zur Einstellung und Prüfung (mit einer Genauigkeitsgrenze von  $\pm 0,2\%$ ) von Standard-Lösungen benötigt werden. Folgende Punkte sind vor allem zu beachten: Die Verwendung sehr reiner Präparate, die Benutzung größerer Einwaagen, die Ausführung von Restbestimmungen bei Fällungsanalysen, die Benutzung von Wägebüretten bei volu-

metrischen Bestimmungen und die Beachtung von Abweichungen des Umschlagspunktes vom Äquivalenzpunkt (Indicatorkorrektion).

Im einzelnen wurden dann behandelt:

a) Die Abscheidung von Hg aus Hg(II)-nitrat-Lösungen. Mit einer Testlösung wird der Hg-Gehalt sowohl durch Titration mit Rhodanid nach Volhard als auch durch elektrolytische Abscheidung (wobei ein Schwefelsäure-Zusatz notwendig ist) kontrolliert. Bei Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln führen beide Methoden zu sehr genauen Ergebnissen.

b) Die Abscheidung von Hg aus  $HgCl_3$ -Lösung: Die Elektrolyse ist wegen der störenden Reaktion  $HgCl_3 + Hg = Hg_2Cl_3$  und des damit verbundenen Substanzerlustes durch Abschwimmen von Kalomel mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Verwendung von Nickelamalgam (0,5—0,7 % Nickel) und geeigneten Zusätzen an Hydroxylaminsulfat und Schwefelsäure lässt sie sich aber befriedigend ausführen, wobei allerdings eine Restbestimmung empfohlen wird. Die gravimetrische Bestimmung als  $HgS$  führt wegen offenbar mitgefallenen Sulfochlorids ( $Hg_2SCl_3$ ) leicht zu zu hohen Werten.

c) Zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks an der Quecksilber-Kathode empfiehlt Vortr. einen Zusatz von 0,5 % Ni zum Quecksilber, da das Ni-Zn-Amalgam sich als wesentlich beständiger gegen Luft und gegen das Auswaschen mit Wasser oder mit Aceton erweist. Möglicherweise liegt eine Verbindungsbildung vor, worauf die Erstarrungskurve hinweist ( $NiZn_2$ ).

**W. Böttger, Hannover:** *Bestimmung von Phosphorsäure unter Abscheidung als Ammonium-magnesium-phosphat im Vergleich mit der alkalimetrischen Titration.*

Ein genauer Vergleich von Phosphorsäure-Bestimmungen durch Abscheidung als Magnesium-ammonium-phosphat und durch alkalimetrische Titration (Phenolphthalein) ergibt auch bei der Einhaltung sorgfältigster Bedingungen keine genaue Übereinstimmung. Die Titrationswerte liegen etwa um 0,24 % tiefer.

**J. Goubeau, Göttingen:** *Das Raman-Spektrum von Athylfluorid.*

Aus dem im verflüssigten Zustand aufgenommenen Raman-Spektrum des Athylfluorids werden unter der vereinfachten Annahme einer gewinkelten Dreimassenmolekül die Bindekräfte der C—C und der C—F-Bindung berechnet. Durch Vergleich mit den entsprechenden Werten der übrigen Athylhalogenide und -pseudo-halogenide kann der Schluß gezogen werden, daß beim „A-Effekt“ das gesamte Elektronen-Oktett des dem Schlüsselatom benachbarten Kohlenstoff-Atoms gestört wird, was sich in einer Schwächung sämtlicher Bindkräfte dieses Kohlenstoff-Atoms bemerkbar macht. Dies äußert sich besonders deutlich an den C—H-Bindekräften.

**H. Lettré, Göttingen:** *Passive Immunisierung bei Impftumoren.*

Nach den Untersuchungen über Mitosegifte<sup>1)</sup> kann das ungehemmte Wachstum der Krebszelle durch die Unwirksamkeit körpereigener Mitoseregulatoren gedeutet werden. Impft man Krebszellen einer Tierart auf Tiere gleicher Art, so findet (meistens) Wachstum der übertragenen Krebszellen statt. Bei der Impfung auf eine andere Tierart können die Krebszellen jedoch nicht wachsen. Es konnte in Übereinstimmung mit Lumsden nachgewiesen werden, daß hierbei Abwehrstoffe gebildet werden, die das Wachstum der körperfremden Krebszelle hemmen. Durch Behandlung von Kaninchen mit Aufschwemmungen von Zellen des Mäuse-Ascites-Tumors wird die Bildung von Hemmstoffen gegen diese Zellen ausgelöst, die man durch die Beeinflussung des Wachstums des Mäuse-Ascites-Tumors und von in der Gewebekultur gezüchteten Zellen des Ehrlichschen Mäusecarcinoms regelmäßig nachweisen kann. Der Hemmstoff zeigt Spezifität gegen den erzeugenden Tumor. Im artgleichen Organismus findet eine solche Bildung von Abwehrstoffen nicht oder nicht in großem Umfange statt, so daß hier das ungehemmte Wachstum möglich ist.

#### Sitzung am 29. Juli 1944.

**Prof. Dr. Masing, Göttingen:** *Zur Potentialbildung des Aluminiums.*

Auf Grund von Potentialmessungen und Polarisationsmessungen wird geschlossen, daß der Angriff des Aluminiums in einer neutralen Kochsalz-Lösung durch die Zufuhr des Sauerstoffs, der dabei zu Hydroxyl-Ionen reduziert wird, gesteuert wird. Das Potential dagegen wird durch den anodischen Vorgang der Auflösung des Aluminiums bestimmt. Beim Anlegen eines äußeren Stromes ändert sich das Potential zunächst innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Hieraus muß gefolgt werden, daß die Stromstärke innerhalb einer einzelnen Lokalanode durch den äußeren Strom nicht beeinflußt wird, daß dagegen die Zahl der wirksam werdenen Lokalanoden verändert wird.

**Doz. Dr. K. Dimroth, Marburg:** *Über Solvatochromie.*

Es wird ein Überblick gegeben über Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit ausgeprägt verschiedenen Farben zu lösen („Solvatochromie“). Wie an Beispielen einer Reihe von Farbstoffklassen gezeigt werden kann, läßt sich die starke Farbänderung durch den Lösungsmitteneinfluß in den meisten Fällen auf das Vorhandensein und die Verschiebbarkeit eines Mesomeriegleichgewichtes (dem

u. U. ein Tautomeriegleichgewicht überlagert sein kann) zwischen einer polaren, betain-artigen Form und einer unpolaren Form zurückführen. Dementsprechend geht die Farbänderung im wesentlichen parallel mit den Dipoleigenschaften des Lösungsmittels; die Farbe ist wenig temperaturempfindlich.

Ganz anders verhalten sich jedoch einige, z. T. schon von Schneider u. Mitarb. untersuchte betain-artige Farbstoffe der Pyridin- und Chinolin-Reihe. Hier ist in erster Linie das starke Solvationsvermögen für die Solvatochromie entscheidend; von einem Parallelgehen der Farbänderung mit dem polaren Charakter des Lösungsmittels kann keine Rede sein, der Temperatureinfluß auf die Lösungsfarbe ist außerordentlich groß. Hierdurch ist eine Abschätzung, welcher Art der Einfluß des Lösungsmittels ist, möglich. Die Untersuchung der Lösungsspektren der durch ihr locker gebundenes Elektronensystem ausgezeichneten Farbstoffe ist in hervorragender Weise geeignet, um die Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel (Polarisation, Polymerisation, Sovatation u. a.) eingehend zu studieren.

**Doz. Dr. O. Westphal** (gemeinsam mit D. v. Gontard), Göttingen: *Die immunchemische Beziehung von Bact. proteus X 19 zu den Erregern des Fleckfiebers.<sup>2)</sup>*

Im Serum Fleckfieberkranker treten mit großer Regelmäßigkeit Agglutinine gegen Bact. proteus X 19 auf. Diese von Weil und Felix (1916/17) aufgefundene Reaktion dient bekanntlich als Fleckfieberdiagnose (WF-Reaktion). Wie Castaneda (1934) zeigte, beruht die immunologische Verwandtschaft von Proteus X 19 zu den Erregern des Fleckfiebers (Rickettsien) auf dem Vorhandensein zweier gleichartiger, kreuzreagierender Kohlenhydrate, die aus beiden Mikroorganismen isoliert werden konnten. Das Proteus-Kohlenhydrat wird durch Fleckfieberserum und das Rickettsien-Kohlenhydrat durch Antiproteusserum spezifisch präcipitiert. Die an diese Versuche geknüpfte Erwartung, daß Antiproteus X 19-Seren agglutinierende Wirkung gegenüber Rickettsien besitzen, hat sich in zahlreichen Untersuchungen nicht bestätigt: Rickettsien werden durch Antiproteus-Seren normalerweise nicht agglutiniert. Zur Klärung dieses Befundes haben Vff. den für die WF-Reaktion verantwortlichen Antikörper mittels spezifischer Methoden dargestellt und serologisch geprüft. Fleckfieber-Seren mit hohen WF-Titern (1:3200—1:12800) wurden zunächst auf ihren Gehalt an WF-Antikörper-Protein analysiert (Mikro-Kjeldahl-Methode), der in allen Fällen relativ gering war (2,5—11 mg/cm<sup>3</sup>). Anschließend wurden Ansätze von je 10 cm<sup>3</sup> Fleckfieberserum mit entsprechenden Mengen hitzegetöteter Proteus X 19-Bakterien adsorbiert. Die agglutinierten Bakterien wurden abzentrifugiert und mehrfach mit 0,9 %iger Kochsalz-Lösung gewaschen. Das Agglutinat wurde dann bei 0° mit Barytwasser vom pH 9,5—10,0 behandelt. Hierbei dissoziierte ein Teil des WF-Antikörpers ab und ging in Lösung. Die zentrifugierte Lösung wurde auf pH 7,5 gebracht und gegen schwach alkalische physiol. Kochsalz-Lösung dialysiert. Die erhaltenen Lösungen zeigten gute Agglutinationswirkung gegenüber Proteus X 19. Die Ausbeute an WF-Antikörper betrug 13—50 %. Das WF-Protein ist sehr empfindlich; isolektr. Punkt ~6,5. Gegenüber Rickettsien waren die erhaltenen Lösungen ohne agglutinierende Wirkung.

Demnach befinden sich die determinanten Gruppen des Proteus-Kohlenhydrates an der dem WF-Antikörper zugänglichen bakteriellen Oberfläche, während diese bei Rickettsien durch andere Gruppen oberflächlich blockiert sind. Die Entstehung des WF-Antikörpers während der Fleckfieberkrankung wird dadurch zustande kommen, daß lytische Prozesse die serologisch wirksamen Gruppen des Rickettsien-Kohlenhydrates freilegen. Auf die mögliche therapeutische Wirkung des WF-Antikörpers als eines Antitoxins wird hingewiesen. Der Zusatz des Proteus-Antigens zu Fleckfieber-Impfstoffen wird daher empfohlen.

Eine einfache Methode zur Gewinnung des betreffenden Antigens aus Proteus X 19 (gemeinsam mit F. Bister) besteht darin, daß die Bakterien mit Phenol-Wasser-Emulsionen aufgeschlossen werden, wobei das antigene Glykoproteid in die wässrige Phase gelangt und daraus leicht rein isoliert werden kann. Das Verfahren hat sich allgemein zur Gewinnung antigener Glykoproteide aus Bakterien als geeignet erwiesen.

**Dr. S. Olsen, Göttingen:** *Synthesen in der Cyclohexan-Reihe. Matt<sup>3)</sup> hat 1932 nach Prins<sup>4)</sup> aus Cyclohexen, Formaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure das Mono- und Diacetat des Hexahydrosaligenins dargestellt. Dieser Reaktion kommt als „aufbauender Veresterung“ ein erhöhtes Interesse zu. Das Reaktionsgemisch besteht aus einem Gemenge verschiedener Stoffe, die sich durch fraktionierte Destillation nur unvollständig voneinander trennen lassen. Durch Heranziehung der chemischen Kennzahlenanalyse (E. Z., S. Z., OH. Z., J. Z.) war es möglich, in die Natur der einzelnen Fraktionen qualitativ und quantitativ Einblick zu gewinnen. Folgende Substanzen konnten nachgewiesen werden: Cyclohexylacetat, Tetrahydrobenzylacetat, Hexahydrosaligenin-*

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 55, 220 [1943].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 51, 974 [1932]; Chem. Zbl. 1932 II, 2958.

<sup>3)</sup> Chem. Weekbl. 14, 982 [1917]; Chem. Zbl. 1918, I, 168; Kon. Akad. Weekensch. Amsterdam Wiss. ent. Natk. 27, 1496 [1919]; Chem. Zbl. 1919, III, 1001; Chem. Weekbl. 16, 1510 [1919]; Chem. Zbl. 1920 I, 423.

<sup>4)</sup> Vgl. Lettré, diese Ztschr. 55, 80, 265 [1942].