

Abschließende Bemerkung

Im Laboratorium in Pirna war ich nicht 6 Monate tätig, sondern nur vom 1. 7. – 31. 10. 1944. Ein großer Teil der Zeit entfiel auf die Untersuchungen über die Holzreaktion mit Benzopersäure und die Herstellung hochproz. Peressigsäure. Wer die damaligen Arbeitsbedingungen kennt, wird beurteilen können, wie weit die Untersuchungen am 1. 11. 1944 fortgeschritten sein konnten. Der genannte Vierteljahresbericht ist naturgemäß erst nach dem 30. 6., also schon während meiner Anwesenheit in Pirna zusammengestellt und muß als Beweis in dieser Angelegenheit

auch dementsprechend gewertet werden. Herr Ogait als Bevollmächtigter des Laboratoriums hätte mir, als Angestellten des Konzerns, das selbstständige Weiterbearbeitungs- und Auswertungsrecht – gem. Vereinbarung vom 25. 8. 1945 – niemals eingeräumt, wenn es sich um ein von ihm selbst gefundenes Verfahren handeln würde, an dem ich nur kurzzeitig mitgearbeitet hatte. Das geistige Urheberrecht an der Holzreaktion mit Peressigsäure beanspruche ich nach wie vor weiter.

Dr. Poljak [A 323]

Versammlungsberichte

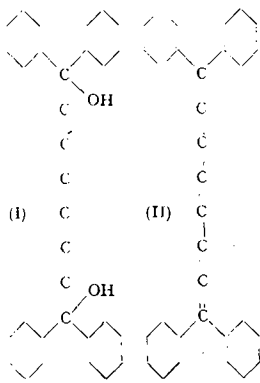
Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung

Heidelberg, 12. März 1951

R. KUHN, Heidelberg: *Synthesen mit Triacetylen. Über Aureomycin.*

1. Synthesen mit Triacetylen.

Ausgehend von Diacetylen sind Verbindungen mit 5 kumulierten Doppelbindungen (Hexapentaene) aufgebaut worden¹). Mit Hilfe von Triacetylen²) gelingt es Kumulene mit 7 Doppelbindungen (Oktapentaene) zu gewinnen. Gemeinsam mit H. Zahn wurde 1,6-Dichlor-hexadiin $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2\text{Cl}$ in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid



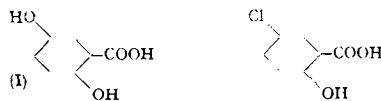
bei -70 bis -80° und anschließend mit Benzophenon sowie mit Fluorenol zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Tetraphenyl-octatriin-diol (I) (Fp 158° , Ausbeute 30–50% d. Th.) ließ sich mit Chrom(II)-chlorid + HCl nicht in gewünschtem Sinne reduzieren, wohl aber mit Phosphordijodid (P_2J_4) + Triäthylamin. Die violette Lösung von Tetraphenyl-octapentaen (II) in Benzol läßt sich an Al_2O_3 chromatographisch reinigen. Sie zeigt Absorptionsbanden bei 557, 530, 492 m μ . Gegen Luft und Licht ist sie sehr beständig. Bei Zusatz einer Spur Jod wird das Kumulen im Licht schnell unter Entfärbung verändert. Beim Verdampfen, auch beim Wegsublimieren des Benzols von der gefrorenen violetten Lösung,

hinterbleibt ein braunes, unlösliches Produkt. Es gelang jedoch, violette, haltbare Mischkristalle mit Benzophenon zu gewinnen.

Das ausgehend von Triacetylen und Fluorenol erhaltene Bis-diphenyl-octapentaen ist in Benzol tief blau. Die Lösung zeigt Absorptionsbanden bei 597, 540, 460 m μ .

2. Über Aureomycin.

Der mit K. Dury vorgenommene, alkalische Abbau liefert bei 180° 1 Mol Dimethylamin und Gentisinsäure (I). Führt man den Abbau vorsichtig bei 170 – 175° durch, so wird an Stelle von Gentisinsäure



5-Chlor-salicylsäure (Fp und Misch-Fp 170 – 171°) aus Aureomycin erhalten. Terramycin liefert unter denselben Bedingungen Dimethylamin, Ammoniak und Salicylsäure. K. [VB 270]

Chemisches Kolloquium Universität Erlangen

am 20. Februar 1951

F. TURBA, Mainz: *Biochemische Untersuchungen zur Muskelkontraktion.*

Die kontraktile Elemente der Muskelfaser enthalten als Hauptbestandteil das Aktomyosin, den Symplex aus den Proteinen Aktin und Myosin (H. H. Weber, Szent-Györgyi u. Mitarb.). Adenosintriphosphorsäure (ATP) bewirkt bei Zugabe zu Lösungen des Aktomyosins in Kaliumchlorid eine Dissoziation in die beiden Komponenten, während die gleiche Substanz bei Zugabe zu gefälltem Aktomyosin eine als „Kontraktion“ bezeichnete Synärese bewirkt. Mit einer neuen Methodik wurden die quantitativen Verhältnisse dieser Reaktion des kontraktile Proteins näher untersucht und zahlreiche Parallelen zur Muskelkontraktion und -erschaffung gefunden. Untersuchungen zeigten, daß Carboxyle wahrscheinlich keine wesentliche Rolle bei dieser Reaktion spielen, während Amino- und vor allem Sulfhydryl-Gruppen entscheidenden Einfluß haben. Bei letzteren kann man auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit 2 Gruppen unterscheiden: während Kaliumeisen(III)-cyanid keinen Einfluß auf die Kontraktion hat, hemmen quecksilberorganische Verbindungen, durch Cystein reversibel, den Vorgang vollständig. Die Einbeziehung der übrigen Prozesse des Kontraktions-Erschlaffungszyklus

am Aktomyosin und seinen Komponenten in diese Art von Untersuchungen, bei denen Arsen- und Antimon-Verbindungen benutzt wurden, ergaben, daß alle untersuchten Vorgänge (Kontraktion, Dissoziation des Symplexes in die Komponenten, die Symplexbildung der Komponenten, die Polymerisation des globulären G-Aktins zum fibrillären F-Aktin sowie die ATPase-Wirkung des Myosins und Aktomyosins) SH-empfindlich sind. Andererseits lassen sich die an den einzelnen Vorgängen beteiligten SH-Gruppen infolge ihrer unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber den untersuchten Schwermetallverbindungen voneinander differenzieren und die Prozesse demgemäß wahlweise und reversibel blockieren. Einen Hinweis auf den Wirkungsmechanismus der Kontraktion des Aktomyosins durch ATP geben Hemmungsversuche am Sol mit der Arsen-Verbindung. Aus ihnen ist zu schließen, daß ATP bereits im Sol-Zustand des Aktomyosins die für die Kontraktion verantwortlichen SH-Gruppen besetzt. Das zentrale Problem ist die Übertragung der beobachteten Effekte auf das biologische Objekt. Das von Szent-Györgyi gefundene Modell der glycerin-extrahierten, auf ATP-Zusatz sich kontrahierenden Muskelfaser spielt hier die Rolle eines Bindeglieds, an dem sich viele der am Aktomyosin beobachteten Effekte, z. B. die Schwermetallhemmung, wiederholen lassen. Zur endgültigen Beantwortung der Frage nach der Identität der in vitro und in vivo stattfindenden Vorgänge ist es notwendig, die bei einer Einzelaufnahme einer Muskelfaser gebildeten Ab- und Umbauprodukte der ATP quantitativ zu bestimmen. Dazu wurde eine Verteilungschromatographische Trennung der ATP-Abkömmlinge in Filterpapier entwickelt, die eine solche Differenzierung erlaubt und die in Verbindung mit einer Meßanordnung mit Photozelle und Sekundär-Elektronen-Vervielfacher durch Bestimmung der UV-Absorption eine Erfassung bis zu $0,05 \gamma$ ADP/cm² gestattet. Die Erfassung derart kleiner Mengen ist darum wichtig, weil nur bei sehr dünnen Muskelbündeln eine genügend rasche Fixierung des Kontraktionszustandes durch Abkühlung möglich ist. T. [VB 265]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 14. März 1951

A. SCHLEEDER, Bargteheide: *Über den gegenwärtigen Stand der Leuchtstoff-Forschung.*

Nach einem allgem. Überblick behandelte Vortr. das Thema speziell am Beispiel der am meisten bearbeiteten Leuchtstoff-Gruppe, dem Zinksulfid und seiner Substitutionsprodukte (O, Se, Cd). Das Zinksulfid kann nicht nur durch Einfügung kleiner Konzentrationen von aktivierenden Fremdmetallatomen in Phosphore übergeführt werden, sondern ist auch für sich allein nach geeigneter Präparation (Glühkristallisation bei Gegenwart von etwas schmelzbarem Halogenid) lumineszenzfähig. Über diese Eigenlumineszenz wurde vom Vortr.¹) s. Zt. mitgeteilt, daß sie – nach allen vorliegenden Kriterien zu urteilen – ebenso wie beim lumineszenzfähigen Zinkoxyd²) durch eine stöchiometrische Unschärfe mit Zinküberschuß bewirkt wird. Dies wurde in der Folgezeit allgem. übernommen, bedarf aber, wie später, im Laboratorium des Vortr.³) durchgeführte Untersuchungen und Arbeiten von Kröger und Hellingman⁴) zeigten, einer weiteren Verfeinerung. Im Gegensatz nämlich zu den Erdalkalisulfid-Phosphoren, für deren Bereitung verschiedenste Schmelzmittel verwendet werden können, sind bei der Zinksulfid-Gruppe nur Halogenide brauchbar. Versuchsbedingungen, durch die Halogenionen völlig entfernt werden (Glühen im Vakuum oder im Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoff-Strom), lassen keine Lumineszenzfähigkeit entstehen, und zwar gleichgültig, ob es sich um Präparationen bei Ab- oder Anwesenheit von Aktivatoren handelt. Dies weist aber für das blau leuchtende, selbstaktivierte Zinksulfid – in Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen – auf den Einbau eines Zinkhalogenids niedrigerer Wertigkeitsstufe (ZnCl) hin, und für die zusätzlich mit Kupfer oder Silber aktivierten, vornehmlich grün bzw. violettblau leuchtenden Zinksulfidphosphore auf den zusätzlichen Einbau von CuCl und AgCl . Besonders zu beachten ist dabei, daß die Fremdmetallaktivierung immer begleitet ist von der Selbstaktivierung, die in Abhängigkeit von der Aktivatorkonzentration und den Erregungsbedingungen verschieden stark in Erscheinung tritt.

¹) A. Schleeder, diese Ztschr. 50, 908 [1937].

²) B. Schaefer, Dipl.-Arbeit TH. Berlin 1937; Vgl. dazu: H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physikal. Chem. B 22, 199 [1933]; O. Fritsch, Ann. Physik 22, 375 [1935]; P. H. Miller jr., Physic. Rev. 60, 890 [1941].

³) J. Glassner, Diss. TH. Berlin 1938; A. Schleeder u. J. Schleeder-Glassner, Veröffentl. i. Vorber.

⁴) F. A. Kröger u. J. E. Hellingman, J. Electrochem. Soc. Amer. 93, 156 [1948]; 95, 68 [1949].

¹) R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 [1938] 71, 1510 [1938]; R. Kuhn u. G. Platzer, ebenda 73, 1440 [1940].

²) W. Hunsmann, Chem. Ber. 83, 213 [1950].

Diese Erkenntnisse weisen allgemein auf ähnliche Zusammenhänge bei der *Lenard*-schen Bandenpräparation hin (Erzeugung verschiedener Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Konzentration des Aktivators oder von der Art oder der Konzentration des Schmelzmittels). Die ersten Deutungsversuche nach dieser Richtung hin wurden bezüglich des Auftretens einer grünen und einer blauen Kupferbande im Zinksulfid von verschiedenen Autoren⁶⁾ unternommen, doch ist die Diskussion darüber noch nicht abgeschlossen. Sch. [VB 272]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 12. Januar 1951

G. SCHEIBE, München: Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischen Eigenschaften. (Unter Mitarbeit von D. Brück und F. Dörr).

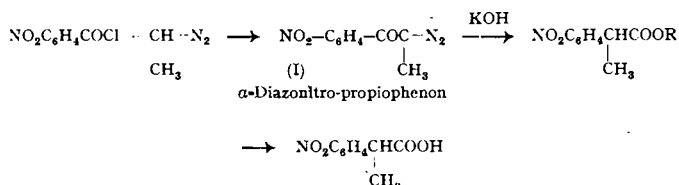
Die Messung der Lichtabsorption im Gebiet des Elektronensprungs ergibt die Energiedifferenz von Grundzustand und angeregtem Zustand. Über die Absoluthöhe des Grundzustandes läßt sich hieraus nicht ohne weiteres ein Schluß ziehen. Die Energiehöhe des Grundzustandes hängt aber mit chemischen Eigenschaften zusammen und würde Interesse beanspruchen, z. B. um den Formeln der Mesomerielehre einen exakten Inhalt zu geben. Es wurde eine Gesetzmäßigkeit aufgefunden, die in guter Näherung für sehr verschiedenartige Atome und Molekeln gilt (H, He, Li, Äthylen, Butadien, Hexatrien, Carotinoide, Polymethinfarbstoffe, Acetaldehyd, Halogenmethyle u. s. w.) und die besagt, daß bestimmte Absorptionslinien oder -banden den Übergang in einen angeregten Zustand bedeuten, der so wasserstoffähnlich ist, daß der Abstand von hier bis zur Abtrennung eines Elektrons (Ionisierung) nahe der gleiche ist (3,38 e. V) wie beim Wasserstoffatom. So werden Befunde verständlich, die die Protonenaffinität bei einer Reihe von Polymethin-Farbstoffen, die C-H Azidität zeigen, mit der Lage der ersten Absorptionsbande derart verknüpfen, daß die Summe $Nl \cdot h \cdot \nu_{\max} + R.T.lnK$ konstant bleibt. (S. G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochemie 54, 403 [1950]). Diese Gesetzmäßigkeit konnte auch an anderen Verbindungen bestätigt werden, z. B. an Carbonyl-Verbindungen. Hier hängt die Lage der langwelligsten Absorptionsbande (der sog. Carbonyl-Bande) mit den von Ender (Z. Elektrochemie 54, 219 [1950]) gemessenen Halbwellenpotentialen nach der gleichen Gesetzmäßigkeit zusammen. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei der Lichtabsorption bei den verschiedenen Carbonyl-Verbindungen ein oberer Zustand erreicht wird, der für die verschiedenen Verbindungen annähernd gleich hoch liegt. Das gleiche gilt auch (Gleichhöhe der Energielage) für die mit einem Proton am Sauerstoff beladenen Carbonyl-Verbindungen, die als Zwischenprodukte bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode angenommen werden. Mit derartigen Überlegungen ist es möglich, bestimmte chemische Eigenschaften mit der Lichtabsorption in Verbindung zu bringen. Sch. [VB 269]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 12. Februar 1951

F. NERDEL, Berlin: Über eine Ausweitung der Arndt-Eistertschen Synthese.

Im Zusammenhang mit kürzlich bekannt gewordenen Arbeiten von Wilde und Meader¹⁾ sowie von Baddeley, Holt und Kenner²⁾ über die Verwendung von höheren Diazoalkanen bei der Arndt-Eistertschen Synthese teilt Vortr. eigene Erfahrungen mit. Es wurden die stellungsisomeren Nitrohydratropasäuren dargestellt nach dem Schema:



Der Ersatz von CH_2N_2 durch CH_3CHN_2 bei diesen Arndt-Eistertschen Synthesen bringt mehrere Änderungen bei der Darstellung und im reaktiven Verhalten von (I) mit sich (o-Verbindung Fp 79–80°, m-Verb. Fp. 50–51,5°, p-Verb. Fp. 109–110°). Bei der Darstellung muß zur Erzielung guter Ausbeuten an kristallinem I bei möglichst tiefer Temperatur und unter Begrenzung der Reaktionsdauer ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ h) gearbeitet werden, andernfalls entstehen ölige Produkte. Sehr bewährt hat sich eine von Newman und Beal³⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise: Zutropfen von 0,9 Mol Säurechlorid zu der ätherischen Lösung von je 1 Mol CH_3CHN_2 und Triäthylamin. Da hierbei der größte Teil des bei der Reaktion gebildeten

HCl als $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$ abgefangen wird, kann einmal das CH_3CHN_2 voll ausgenutzt werden, zum anderen wird auch die von Baddeley bei p-I beobachtete Nebenreaktion – Bildung eines Azins aus I und überschüssigem CH_3CHN_2 – vermieden.

Versuche, die verschiedenen I unter den für Acyldiazomethane üblichen milden Bedingungen umzulagern, schlugen fehl. In Gegenwart von Ag_2O entstanden in Methanol bzw. in methanolischem NH_3 nur Harze, beim Erwärmen von I in Methanol-Anilin mit Ag_2O wurden nicht Säureanilide, sondern zu diesen isomere Verbindungen erhalten ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, p-Verb. Fp. 132–133°, m-Verb. Fp. 122–123°). Analog den von Baddeley beschriebenen Produkten werden diese vorläufig als Nitro- ω -anilinopropiophenone aufgefaßt.

Eine glatte Umlagerung von I in die Nitrohydratropasäure-benzylester erfolgt dagegen beim Eintragen in ein Gemisch von Dimethylanilin bzw. Chinolin und Benzylalkohol bei 170–190° nach dem Verfahren von Wilde.

Beim Diazotoluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$ erfolgt die Diazoketon-Bildung mit Säurechloriden nach den bisherigen Versuchen erst unter verschärften Bedingungen (in siedendem Äther), die Stabilität dieser Verbindung ist leicht erklärlich durch das Auftreten neuer Resonanzformen, an denen der Benzolkern beteiligt ist.

Das unter den Bedingungen der N-Oxyisatin-Bildung⁴⁾ aus o-I mit wässriger HOOCH in Eisessig entstehende rotbraune Pulver (vielleicht Chinolin-3,4-chinon?) wird noch weiter untersucht. [VB 268]

GDCh-Ortsverband Bonn und GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“

am 14. Februar 1951

S. NITZSCHE, Burghausen (Obb.): Chemie und Technologie der Siliciumkunststoffe.

Nach einem Überblick über die Herstellungsverfahren siliciumorganischer Verbindungen ging Vortr. näher auf die Rochow-Müller-Synthese ein, die wahrscheinlich als topochemische Reaktion über die Subchloride des Siliciums verläuft. Die Subchloride des Siliciums entsprechen atomtheoretisch jenen Metallen, die direkt metallorganische Verbindungen liefern. Wenn vielleicht auch in der Gasphase gewisse Umsetzungen stattfinden, so ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, daß diese außerhalb des Umsetzungsgefäßes bei der technischen Herstellung eine wesentliche Rolle spielen. Vortr. diskutierte neuere, von ihm gefundene Reaktionen mit Silicium-Verbindungen. Z. B. die Addition von Alkylenoxyden und Tetrahydrofuran an Siliciumhalogenide, die Umsetzungen von einfachen Silicium-Verbindungen und Siloxanen, die anionischen Wasserstoff enthalten, mit ungesättigten Verbindungen, die Acyloxylierung, Alkoxylierung usw. der SiH-Bindung sowie einige Beispiele neuerer Umsetzungen von Siloxanen mit metallorganischen Verbindungen. Umsetzungen von Chlorsilanen in säurebasen-analogen Lösungsmitteln verlaufen in sehr guter Ausbeute. Die verschiedenen Siliciumöle mit ihren Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten, sowie die Theorie, um diese Eigenschaften zu verstehen, wurden diskutiert. Für die Herstellung von Lacken ist die Verwendung von besonderen Siliciumölen, die das Ausschwimmen der Pigmente verhindern, von größter Bedeutung geworden. Siliciumfette, Pasten, Antischaummittel bieten bei richtiger Verwendung große Vorteile. An Beispielen konnte gezeigt werden, daß Siliciumharze ideale Isolierstoffe für den Elektromaschinenbau sind und von organischen Isolierstoffen wohl kaum erreicht werden können. Auf die Theorie des Siliciumharzaufbaues wurde eingegangen. Die bei manchen Siliciumharzen während des Einbrennens zuweilen beobachtbare eigenartige Zwischenphase, daß bei sehr rascher Verformung die Harze eine glasige Spröde zeigen, die beim weiteren Einbrennen wieder verschwindet, ist so zu erklären, daß der geschmeidige Zustand eine Äther-Vernetzung darstellt. Die spröde Phase aber ist ein Übergangszustand durch Dipolvernetzung. Die durch Kombination von Siliciumharzen mit anorganischem Füllmaterial herstellbaren Materialien, die beim Aushärten steinharte, bzw. keramikartige Körper darstellen und vom Vortr. als Siliciumkeramik bezeichnet werden, wurden in verschiedenen Mustern vorgelegt und auf ihre vielseitige Verwendbarkeit hingewiesen. Das Material ist außerordentlich hitzefest und kann mit üblichen Werkzeugen leicht bearbeitet werden. Da diese Materialien im noch nicht eingebrannten Zustand wie Kitt verformbar sind, wird sich vielleicht ein neuer Weg für einen hitzefesten Nutzenabschluß anbahnen. Die Entwicklung des Silastics geht rasch vorwärts, so daß bereits erstaunliche Elastizitäts- und Festigkeitswerte erreicht werden. Die Produkte, die vor einigen Jahren hergestellt wurden, können mit den heutigen kaum noch verglichen werden. Zu den immer größer werdenden Anwendungsgebieten des Silastics scheint auch neuerdings das medizinisch-chirurgische Gebiet hinzuzukommen, da dieser „Gummi“ leicht durch Hitze sterilisiert werden kann. Es ist jetzt möglich, Silastie vollkommen fest und dauerhaft auf Metall aufzukleben. Die eigenartigen Verhältnisse, die die Siliciumsauerstoff-Kette bedingt, erfordern bei der Herstellung die Beachtung vieler Einzelheiten, die von den Erfahrungen der üblichen Gummierstellung abweichen. In physiologischer Hinsicht sind die Siloxane völlig indifferent. Siliconglasplatten wachsen ohne Störung in tierischen Geweben ein. N. [VB 266]

⁴⁾ Vgl. Arndt, Eistert u. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1364 [1927].

⁶⁾ S. Rothschild, Trans. Faraday Soc. 42, 635 [1946]; D. Pearlman, N. R. Nail u. F. Urbach: Preparation and characteristics of solid luminescent materials, S. 365 [1948]; N. Riehl u. H. Ortmann, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 66, 613, 841 [1949]; A. A. Tscherepniew u. T. S. Dobrolubskaja, ebenda 66, 621 [1949]; F. A. Kröger, J. E. Hellingman u. N. W. Smit, Physica 15, 990 [1949]; F. A. Kröger u. N. W. Smit, ebenda 16, 317 [1950].

¹⁾ J. org. Chemistry 13, 763 [1948].

²⁾ Nature [London] 163, 766 [1949].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 1506 [1949].