

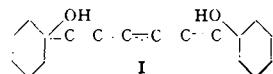
Darstellung von Triacetylen-Verbindungen

Von Dr. F. BOHLMANN

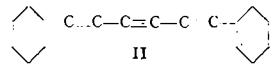
Organisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

Nachdem kürzlich einige Diacetylen-Verbindungen beschrieben werden konnten¹⁾, gelang jetzt auch die Synthese von Triacetylen-Verbindungen.

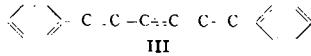
Durch Kondensation von Carbonyl-Verbindungen mit Triacetylen lassen sich Diole vom Typ I darstellen:



Die Verbindung schmilzt bei 164° und zeigt Absorptionsmaxima bei 259, 275, 290, 312 m μ ($\epsilon = 190, 217, 230, 155$) (in Methanol). Wasserabspaltung mit p-Toluolsulfosäure führt zu dem bei 71° schmelzenden Kohlenwasserstoff II:



Die Substanz zeigt Maxima bei 236, 254, 272, 290, 308, 330, 354 m μ ($\epsilon = 49500, 69000, 59500, 11000, 19500, 25400, 18400$) (in Äther). 1,6-Diphenyl-hexadien-2,4-diol-1,6 wurde mit Thionylchlorid in das Dichlorid überführt, und dieses durch Abspaltung von 2 Mol HCl in das bei 91° schmelzende Diphenyl-triacetylen(III):



Das Spektrum ist ähnlich dem von II, $\lambda_{\text{max.}} = 255, 265, 282, 310, 333, 358$, m μ ($\epsilon = 83500, 68200, 56200, 24200, 35700, 24900$) (in Methanol). Durch Kondensation von Benzophenon mit Triacetylen wurde das gleiche Diol vom Fp. 158° erhalten, wie das soeben in einem Kolloquiumsreferat von R. Kuhn²⁾ beschriebene. Die ausführlichen Ergebnisse sowie die Darstellung weiterer Verbindungen und die Diskussion der spektralen Verhältnisse erscheinen in Kürze an anderer Stelle.

Eingegangen am 10. April 1951 [A 350]

Über Additionsverbindungen von Heterocyclen mit Formamid, Harnstoff und Thioharnstoff

Von Dr. B. WENDT und Dr. W. RIED

Aus der wissenschaftl. Abtlg. der Dr. C. Schleussner-Photowerke, Frankfurt/M. und dem Organ.-Chem. Institut der Universität Frankfurt/M.

Es wurde beobachtet, daß eine Anzahl von Heterocyclen mit Formamid und konz., wässrigen Harnstoff- und Thioharnstoff-Lösungen gut kristallisierte Additionsverbindungen geben. Die Addukte mit Formamid bilden sich meistens schwerer als die mit den Harnstoffen. Die Herstellung der Molekельverbindungen ist äußerst einfach. Bringt man z. B. Chinolin mit Formamid zusammen, so kristallisiert fast augenblicklich die Additionsverbindung aus. Die Addukte sind ausgezeichnet kristallisiert und ergeben oft Kristalle beachtlicher Größe. Die Reaktion findet unter leichter Selbsterwärmung des Gemisches statt. Die Addukte lassen sich meist aus wenig Methanol umkristallisieren. Beim Erhitzen zerfallen sie in die Komponenten, dagegen beim Erwärmen in Wasser. Die Heterocyclen scheiden sich dann als Öle ab, während sich Formamid und Harnstoff mit dem Wasser vermischen. Die Analyse der Verbindungen ergab, daß es sich um echte Molekельverbindungen handelt, bei denen auf 1 Mol Heterocycle 1 Mol Formamid bzw. Harnstoff kommt. Es handelt sich hierbei offenbar um einen andersartigen Verbindungstyp als bei

Heterocyclen	Formamid	Harnstoff	Thioharnstoff
Chinolin	kein Addukt	Addukt	Addukt
Benzthiazol	" "	"	"
Chinaldin	Addukt	"	"
Lepidin	"	"	"
2-Methylbenzthiazol	"	"	"
2-Methylbenzoxazol	"	"	"
2-Methylchinoxalin	"	"	"
2-Methylbenzelenazol	"	"	"
2-Äthylbenzthiazol	"	"	"
6-Methylchinolin	kein Addukt	"	"
2-Methylmerkaptobenzthiazol	" "	"	"
2-Propylbenzthiazol	Addukt	"	"
2-Propenylbenzthiazol ...	kein Addukt	kein Addukt	kein Addukt
2-Methyl-naphthothiazol ..	Addukt	Addukt	Addukt
2-Methyl- β -naphthooxazol ..	"	"	"
Nikotin	kein Addukt	kein Addukt	kein Addukt

Tabelle 1

¹⁾ F. Bohlmann, diese Ztschr. 63, 149 [1951].

²⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 63, 173 [1951].

den von W. Schlenk jr. beschriebenen Harnstoff-Additionsverbindungen mit aliphatischen Komponenten¹⁾.

Röntgenuntersuchungen sollen die Verhältnisse im Kristall näher klären.

Die neuen Addukte erlauben es oftmals, Gemische von Heterocyclen, wie sie häufig in technischen Produkten vorliegen, zu trennen. So geben Heterocyclen mit α -ständiger gesättigter Seitenkette glatt Addukte, während bei α -ständigen ungesättigten Seitenketten die Adduktbildung ausbleibt.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über mögliche Molekельverbindungen. Eine ausführliche Besprechung der neuen Verbindungsklasse wird an anderer Stelle erfolgen.

Mit Dimethylformamid blieb bei allen Heterocyclen die Adduktbildung aus.

Eingeg. am 9. April 1951 [A 351]

Die Bedeutung der Hyaluronidase für Befruchtung und Fortpflanzung*

Von Priv.-Doz. Dr. K. WALLENFELS, Tutzing/Obb.

Biochemisches Laboratorium Tutzing der C. F. Boehringer u. Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof

Die zusammenfassende Darstellung über die Chemie, biologische Bedeutung und klinische Anwendung der Hyaluronidase von H. Gibian¹⁾ gibt mir Veranlassung, einige in Zusammenhang mit der Befruchtung diskutierte Fragen zu ergänzen bzw. klarzustellen.

Die bei der tierischen Befruchtung, d. h. bei der Vereinigung von Samenzelle und Eizelle zur entwicklungsähnlichen Zygote beobachtbaren Erscheinungen und wirksamen Stoffe sind durch die umfangreichen Arbeiten der Arbeitskreise um F. R. Lillie, M. Hartmann, R. Kuhn, A. Tyler und J. Runnström im Prinzip bekannt geworden. Diese Untersuchungen wurden fast ausschließlich an meist primitiven, im Wasser lebenden Tieren ausgeführt, doch handelt es sich dabei um Prinzipien, welche ihrer Natur nach im Gesamtbereich getrennt geschlechtlicher Lebewesen gültig sein müssen. Es ist festzustellen, daß die Hyaluronidase nicht zum Komplex dieser als Fertilisine bzw. Gamone bezeichneten Stoffe gehört. Sie stellt im Gegensatz zu diesen eine relativ junge Errungenschaft im Evolutionsprozeß dar, welche mit dem Übergang vom Leben im Wasser zum Leben am Land in Zusammenhang steht. Dieser machte verschiedeneartige zusätzliche Prinzipien zur Sicherstellung der Fortpflanzung notwendig. Mit dieser Betrachtung stimmt es überein, daß man nur bei Säugetieren und nicht einmal bei allen das Vorkommen von Hyaluronidase im Sperma beobachtet, ebenso wie auch die Einbettung der Eizellen in ein Gel aus Hyaluronsäure keine allgemeine Erscheinung ist (s. Tabelle).

Species	Hyaluronidase-Gehalt d. Spermatis.	Ovocumulus	Lit.
Rind	sehr hoch	sehr klein	²⁾
Opossum	kein	kein	²⁾
Kaninchen	sehr hoch	sehr groß	²⁾
Pferd	kein	groß und dicht	^{4a)}
Hund	niedrig oder kein	sehr groß	^{4a)}
Esel	kein	groß	^{4a)}
Ratte	hoch	sehr groß	²⁾
Schaf	hoch	kein	²⁾
Huhn	kein	kein	²⁾
Reptilien	kein	kein	³⁾
Mensch	niedrig	groß	²⁾
Seeigel	kein	kein	⁴⁾

Bei den meisten Säugetieren sind die Eier beim Verlassen des Eierstocks von dicht gepackten Follikelzellen umgeben, welche zwei deutlich unterscheidbare Hülle bilden (Bild 1): Eine innere, die *corona radiata*



Bild 1. Schematische Darstellung des Säugetier-Eies

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 299 [1950]; Liebigs Ann. Chem. 565, 204 [1949].

²⁾ Die im folgenden vertretene Anschauung wurde im wesentlichen bei dem von der Union internationale des sciences biologiques in Mailand im Juni 1948 veranstalteten Symposium über „Wechselwirkung zwischen Ei und Spermatoziden und Parthenogenese“ gewonnen. Sie beruht auf Vorträgen von J. W. Rowlands und M. C. Chang und auf ausführlichen persönlichen Diskussionen mit J. W. Rowlands, M. C. Chang, A. Walton, J. Runnström und G. Favilli.

³⁾ H. Gibian, diese Ztschr. 63, 105 [1951].

⁴⁾ I. W. Rowlands, pers. Mitt.

⁵⁾ G. I. M. Swyer, Nature [London] 160, 433 [1947].

⁶⁾ K. Wallenfels, unveröff. Vers. [1941]; J. Runnström, L. Monné, L. Broman, Arkiv. Zool. 35 A, No. 3, 1 [1943]; A. Tyler, Physiol. Rev. 28, 208 [1948]; dagegen: A. Monroy, A. Ruffo, Nature [London] 169, 603 [1947].

⁷⁾ R. Vignocchi, Boll. Soc. Med. Chir. Modena, No. 4 [1945].