

und bezeichnet die eine Substanz mit α -Chlordane (Fp 101–102,5° C), die andere mit β -Chlordane (Fp 103,5–105° C). Als vierte Substanz findet R. B. March⁸) neben den drei oben beschriebenen Verbindungen⁹) das 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden = Hexachlorcyclopentadien, Fp 154° C (II). Es entsteht bei der Diensynthese aus Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien und stellt die Grundsubstanz der Chlordane-Verbindungen dar.

Unsere Versuche hatten das Ziel, das Gemisch der Chlorkohlenwasserstoffe des technischen Chlordanes durch Chromatographie in einzelne reine Komponenten zu zerlegen. Das technische Chlordan stellten wir nach den Patentvorschriften¹⁰) der amerikanischen Erfinder her. Wir erhielten ein Produkt mit $D_4^{90} = 1,6456$ und einem Chlorgehalt von etwa 68%. Es ist uns gelungen, eine größere Anzahl kristalliner Substanzen aus dem komplexen Gemisch zu isolieren und einen Teil davon in analysenreine Form zu überführen. Neben Hexachlor-cyclopentadien (II) (Fp 154° C) haben wir 7 weitere Verbindungen, die aus dieser Grundsubstanz entweder durch Chlorsubstitution oder durch Chloraddition oder durch beide Reaktionen gleichzeitig entstanden sein müssen, in reiner Form isoliert.

Zu diesen 7 Verbindungen gehören 3 Isomere der Summenformel $C_{10}H_5Cl_3$, 3 Isomere der Summenformel $C_{10}H_6Cl_3$ (also die eigentlichen „Chlordane“-Substanzen) und eine Verbindung, die die Summenformel $C_{10}H_5Cl_2$ besitzt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Analysen-

⁸) Private Mitteilung.

⁹) March findet für α -Chlordane Fp 104,5–106° C und für β -Chlordane 106,5–108° C. Es soll sich um cis-trans Isomerie handeln, da α -Chlordane mit alkoholischem Alkali leicht HCl abspaltet, während das β -Isomere unter gleichen Bedingungen relativ beständig ist.

¹⁰) E. P. 614931 u. 618432.

werte und Schmelzpunkte der von uns aus technischem Chlordan isolierten, reinen Substanzen aufgeführt.

$C_{10}H_5Cl_3^{11)}$ (373,34)	Ber. C 32,17	H 1,35	Cl 66,48
$\alpha-C_{10}H_5Cl_3$, (Fp 143/4° C)	Gef. C 31,86	H 2,10	Cl 66,19 ¹¹⁾
$\beta-C_{10}H_5Cl_3$, (Fp 86° C)	Gef. C 32,32	H 1,93	Cl 65,48 ¹²⁾
$\gamma-C_{10}H_5Cl_3$, (Fp 102° C)	Gef. C 32,45	H 1,64	Cl 64,55 ¹²⁾
$C_{10}H_6Cl_3$ (409,80)	Ber. C 29,31	H 1,47	Cl 69,14
$\alpha-C_{10}H_6Cl_3^{13})$ (Fp 105,5/106,5° C)	Gef. C 29,67	H 1,40	Cl 67,71 ¹¹⁾
$\beta-C_{10}H_6Cl_3^{14})$ (Fp 102/103,5° C)	Gef. C 29,67	H 1,56	Cl 68,82 ¹²⁾
$\gamma-C_{10}H_6Cl_3$ (Fp 141/141,5° C)	Gef. C 29,43	H 2,04	Cl 68,78 ¹¹⁾
$C_{10}H_5Cl_2$ (444,25)	Ber. C 27,04	H 1,13	Cl 71,83
$C_{10}H_5Cl_2$ (Fp 209/211° C)	Gef. C 27,38	H 1,11	Cl 70,53 ¹²⁾

Über die Konstitutions-Ermittlung der hier beschriebenen Substanzen, sowie über ihre sehr verschiedene insektizide Wirkung, werden wir noch ausführlich berichten. Wir hoffen, daß die Isolierung dieser neuen Substanzen die Kenntnisse über Chlordan erweitern wird. Außerdem sehen wir darin einen wichtigen Hinweis für die optimale Durchführung der technischen Chlordan-Synthese.

Eingeg. am 13. Juli 1951

[Z 2]

¹¹⁾ A. Bernhardt, Mikroanalyt. Lab. im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

¹²⁾ A. Schoeller, Kronach/Obfr.

¹³⁾ Ein Isomeres $C_{10}H_6Cl_3$ mit Fp 92/93° C konnten wir aus unserem techn. Chlordan nicht isolieren.

¹⁴⁾ Diese beiden Substanzen stimmen in ihren Eigenschaften mit jenen von March für das α - und β -Chlordan ermittelten überein.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 20. Juni 1951

R. SUHRMANN und R. WALTER, Braunschweig: Über die Beeinflussung des Lösungsvermögens von Methanol für n-Hexan und verwandte Kohlenwasserstoffe durch Veränderung seines Assoziationszustandes. (Vortr. von R. Suhrmann)¹⁾.

Ein System aus zwei Flüssigkeiten A und B wird übersichtlich, wenn zwischen A und B keine Induktionskräfte, Wasserstoff-Brücken, Anziehungskräfte zwischen Dipolen und Solvatationskräfte im elektrischen Feld von Ionen, sondern lediglich quantenmechanische Dispersionskräfte auftreten. In solchem Falle sind A und B nur in beschränktem Maße miteinander mischbar, z. B. Methanol/n-Hexan, wo jedoch eine Komponente A (Methanol) in sich assoziiert und ihr Assoziationszustand beim Auflösen von A in B gelockert werden muß. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt daher infolge Entassoziation innerhalb A mit wachsender Temperatur zu. Der Assoziationszustand von A kann aber auch durch Hinzufügen einer geringen Menge einer dritten Substanz Z merklich beeinflußt werden. Die Befunde solcher Systeme sind besonders aufschlußreich, wenn zwischen B und Z keine größeren Kraftwirkungen zu erwarten sind.

Reine Methanol-Kohlenwasserstoff-Gemische (n-Hexan, aber auch beliebig herausgeschnittene Kohlenwasserstoff-Fraktionen zwischen C_6 und C_8) zeigen im Konzentrations-Temperatur-Diagramm den normalen Kurvenverlauf von Mischungslücken. Die Lage der Kurve mit der charakteristischen Lösungstemperatur (L. T.) hängt hierbei lediglich von der Kohlenwasserstoff-Komponente ab. Bei Zugabe kleiner Mengen Z wird die Lösungstemperatur um den Wert $\Delta L. T.$ geändert, und zwar in der Weise, daß $\Delta L. T.$ direkt proportional der Menge Z ist. Dieser Effekt ist völlig unabhängig von der Kohlenwasserstoff-Komponente und beruht somit nur auf einer Veränderung des Assoziationszustandes im Methanol. In der folgenden Tabelle wird die Änderung $\Delta L. T.$ der kritischen Lösungstemperatur von Methanol/Kohlenwasserstoff-Systemen bei Zugabe eines Mols Z auf 1000 Mole Methanol angegeben:

Z	$\Delta L. T.$	Alle $\Delta L. T.$ -Werte entsprechen hier einer Verbesserung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoff in Methanol. Am stärksten wird die Entassoziation im Methanol durch das symmetrische CCl_4 gefördert, während der Effekt durch das weniger symmetrische Chloroform schwächer wird. Daselbe beobachtet man bei Benzol- und Toluol-Zugaben; $\Delta L. T.$ liegt für C_6H_6 wesentlich niedriger als für CCl_4 , weil die leicht polarisierbare π -Elektronenwolke des Benzols bereits zu einer Mischaussoziation Methanol-Benzol führen kann ^{2,3)} . Bei Zugabe von Isopropylalkohol ist zwar eine Auflösung der Methanol-Komplexe zu erwarten, gleichzeitig kann aber auch Mischaussoziation CH_3OH/C_3H_7OH über Wasserstoff-Brücken eintreten. Da eine Erniedrigung der L.T. beobachtet wird, überwiegt der erste Vorgang (die OH-Gruppe im Isopropylalkohol ist abgeschirmt).
CCl_4	— 0,703°	Löslichkeit von Kohlenwasserstoff in Methanol. Am stärksten wird die Entassoziation im Methanol durch das symmetrische CCl_4 gefördert, während der Effekt durch das weniger symmetrische Chloroform schwächer wird. Daselbe beobachtet man bei Benzol- und Toluol-Zugaben; $\Delta L. T.$ liegt für C_6H_6 wesentlich niedriger als für CCl_4 , weil die leicht polarisierbare π -Elektronenwolke des Benzols bereits zu einer Mischaussoziation Methanol-Benzol führen kann ^{2,3)} . Bei Zugabe von Isopropylalkohol ist zwar eine Auflösung der Methanol-Komplexe zu erwarten, gleichzeitig kann aber auch Mischaussoziation CH_3OH/C_3H_7OH über Wasserstoff-Brücken eintreten. Da eine Erniedrigung der L.T. beobachtet wird, überwiegt der erste Vorgang (die OH-Gruppe im Isopropylalkohol ist abgeschirmt).
$CHCl_3$	— 0,231°	
C_6H_6	— 0,099°	
C_8H_8	— 0,0667°	
$CH_3CH(OH)CH_3$	— 0,210°	
$C_6H_5NH_2$	+ 0,056°	
H_2O	+ 0,886°	
HCl	+ 20,0°	

um eine Zehnerpotenz größer ist. Besonders stark ist die Verschlechterung der Löslichkeit bei Anwesenheit von HCl, bei dessen teilweiser Dissoziation Solvatation der Ionen eintritt. Die elektrostatische Kraftwirkung der Ionen (Aussalz-Effekt!) ist wesentlich größer als die bei H-Brücken wirkenden Kräfte.

Die Entassoziation des Methanols kann ultrarotspektroskopisch durch Messung der Maximalabsorptio ϵ der OH-Banden gemessen werden. Für Methanol liegen bei Anwesenheit der oben genannten Substanzen keine Ergebnisse vor, jedoch hat Mecke für das ähnlich dem Methanol assoziierte Phenol in CCl_4 , $CHCl_3$, C_6H_6 und $C_8H_8CH_3$ ϵ für die 2. OH-Oberschwingung ermittelt²⁾. Die ϵ -Werte nehmen in derselben Reihenfolge wie die $\Delta L. T.$ -Werte ab.

Wegen der linearer Beziehung zwischen $\Delta L. T.$, das sehr einfach zu messen ist, und der Menge Z kommt den Ergebnissen analytische Bedeutung zu: man kann Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen auf Reinheit prüfen; so läßt sich z. B. Wasser in Methanol noch bis zu 0,01 Vol% erfassen.

W. [VB 304]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 7. Juli 1951

T. H. WIELAND, Mainz: Über Curare-Alkaloide.

Der Vortr. gab einleitend einen historischen Überblick über die Kenntnis der südamerikanischen Pfeilgifte, die Überlieferung ihrer Herstellung und die dazu verwendeten Pflanzenarten. Nach kurzer Besprechung der Inhaltsstoffe des Tubo- und Topfcurare ging er auf die Alkalioide des Calebassencurare näher ein. Die 10 wirksamsten der von H. Wieland und P. Karrer aus Calebassen isolierten Curarestoffe wurden nach ihrer Toxizität, ihren Farbreaktionen und ihren UV-Spektren in drei Gruppen eingeteilt: 1. Toxiciferin I-Gruppe, 2. C-Curarin I und 3. Toxiciferin II-Gruppe.

Die Alkalioide von Gruppe 1 wurden in ihrem spektralen Verhalten, ihren Abbauprodukten (Zn-Staub- und Schwefel-dehydrierung) sowie ihren Farbreaktionen mit dem Yohimbin verglichen, mit dem sie weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Bereits 1947 hatten diese Indizien H. Wieland in München dazu bewogen, an eine Yohimbinalähnliche Formel für Toxiciferin I zu denken. C-Curarin I liefert beim Abbau ähnliche Heterocyclen wie Strychnin (Karrer). Da im Absorptionsspektrum zudem eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Strychnidin besteht, darf man vielleicht an ein gemeinsames Grundgerüst beider Alkalioide denken. Die Vertreter der Toxiciferin II-Gruppe – „Rotstoffe“ wegen ihrer Reaktion mit konz. HNO_3 genannt – wurden in ihrem Absorptionsspektrum ebenfalls dem Strychnidin und dem Geissospermin, einem Alkaloid aus der brasiliianischen Pereira-Rinde, gegenübergestellt.

Im Mainzer Laboratorium wurde der Curareextrakt an einer Cl^- -haltigen Al_2O_3 -Säule vorgereinigt. Durch anschließende Papierchromatographie im präparativen Maßstab gelangte man unmittelbar zu kristallisierten Alkaloiden (H. Merz). Die chromatographische Trennung wurde an einer in mehrere Abschnitte unterteilten Zellstoffpulver-Säule durchgeführt. Unter den auf diese Weise isolierten Stoffen befand sich auch das von H. Wieland erhaltenen C-Toxiciferin II (Vergleich mit einer Probe aus München). Ein gleiches Verhalten in den Farbreaktionen, im Schmelzpunkt des Pikrates, in der Toxizität und im 2-dimensionalen Papierchromatogramm zeigte auch das von Karrer beschriebene Calebassin, von dem eine authentische Probe zur Verfügung stand, so daß Vortr. die Identität von C-Toxiciferin II und Calebassin bewiesen haben dürfte.

H. M. [VB 303]

¹⁾ Ber. Braunschweig. Wissenschaftl. Ges. (im Druck).
²⁾ A. Eucken, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chem. 52, 255 [1948].
³⁾ W. Lüttke u. R. Mecke, ebenda 53, 241 [1949].