

Zur Struktur der Galliumchalkogenide¹⁾

Zur Zusehrift von K. Geiersberger und H. Galster „Über Arbeiten auf metallorganischem Gebiet“²⁾.

Von Doz. Dr. HARRY HAHN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

In der oben genannten Zusehrift berichten K. Geiersberger und H. Galster u. a., daß Al_2S_3 und Al_2Se_3 Wurtzitstruktur haben und mit Ga_2S_3 und Ga_2Se_3 isomorph sind. Allerdings treten bei den Al-Verbindungen Überstrukturlinien auf, die sich mit einer gegenüber dem Wurtzit verdreifachten a- und c-Achse indizieren lassen. Wir haben, angeregt durch den Befund von K. Geiersberger und H. Galster, schon vor längerer Zeit ähnliche Überstrukturlinien auch bei Ga_2S_3 Präparaten – Ga_2Se_3 hat Zinkblende-Struktur, vgl.¹⁾ – festgestellt, die eine Woche lang bei 1150° C getempert worden sind. Hierauf wurde bereits in einem Vortrag „Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur“ 1951 hingewiesen³⁾. Die früher untersuchten Präparate waren nur kurze Zeit auf die Darstellungstemperatur von 1250° C erhitzt worden. Auch die beim Ga_2S_3 festgestellten Überstrukturlinien ließen sich bei Verdreifachung der ursprünglich gefundenen Gitterkonstanten gut indizieren. Beim Tempern der Präparate muß offenbar eine Ordnung der unter der Annahme eines einfachen Wurtzitgitters vorhandenen und über das Metallteilgitter statistisch verteilten Lücken eingetreten sein, die bedingt sind durch den Unterschluß an Metall entsprechend der Zusammensetzung $\text{Ga}_{0,67}\text{S}$ gegenüber ZnS , was zu einer Überstruktur bzw. einer neuen, aber Wurtzit-ähnlichen Struktur führt. Eine vollständige Strukturauflösung des getemperten Ga_2S_3 ist nur an Hand von Einkristallaufnahmen möglich und soll, gemeinsam mit K. Geiersberger, auch für die Al-Verbindungen in Angriff genommen werden.

Auch bei den im Zinkblende-Gitter kristallisierenden Verbindungen Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 und In_2Te_3 wurden nach längerem Tempern Überstrukturlinien beobachtet, die auf eine geordnete Verteilung der Metallatome schließen lassen. Auch hier sind Untersuchungen zur Aufklärung der Überstruktur im Gange.

Eingeg. am 11. März 1952

[Z 21]

Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Gegenwart von Methanol-¹⁴C

Von Prof. Dr. FRIEDRICH WEYGAND und Dipl.-Chem. KARL-DIETER KIRCHNER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Nach A. Schönberg und A. Mustafa⁴⁾ steigt bei der Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Äther die Ausbeute an Stilböstrol-dimethyläther von etwa 25% auf 80% d. Th., wenn man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in Gegenwart von Methanol methyliert. Zur Erklärung dieses Befundes wurde angenommen, daß in Gegenwart von Methanol nicht das Diazomethan, sondern eine Zwischenverbindung aus Methanol und Di-

azomethan die Methylierung bewirke, wobei die Methyläther-Gruppen aus dem Methanol stammen sollen.

Um diese These zu stützen, verwendeten die Autoren an Stelle von Methanol das n-Propanol und erhielten, wie erwartet, den Dipropyläther des Stilböstrols. Jedoch konnten S. M. Gerber und D. Y. Curtin⁵⁾, die den zuletzt genannten Versuch wiederholten, dieses Resultat nicht bestätigen, denn sie isolierten beim Umsatz von Stilböstrol mit Diazomethan in Gegenwart von Propanol lediglich den Dimethyläther neben dem Monomethyläther und etwas Ausgangsmaterial.

Die Frage, ob der zugesetzte Alkohol an der Verätherung des Stilböstrols teilnimmt oder nicht, wurde nun durch Anwendung von ¹⁴C-markiertem Methanol zu entscheiden versucht, da sich selbst die Bildung kleinster Mengen radioaktiven Stilböstrol- (¹⁴C-dimethyläthers) (~ 0.1% bei der verwendeten Aktivität) noch sicher nachweisen lassen muß.

Nach den Angaben von J. D. Cox, H. S. Turner und R. J. Warne⁶⁾ wurde aus $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (1 mC in 1 mMol) radioaktives Methanol hergestellt und dieses nach Verdünnung mit inaktivem Methanol zu folgendem Versuch verwendet: 0,4 g Stilböstrol, gelöst in 10 cm³ wasserfreiem Äther, wurden mit 6 g Methanol-¹⁴C (enthaltend etwa 0,6 mC) und 50 cm³ Diazomethan-Lösung (hergestellt⁷⁾ aus 4 g Nitrosomethylharnstoff, getrocknet über KOH-Plätzchen) 24 h bei 0 bis –3° stehengelassen. Über eine Widmer-Spirale wurde zunächst der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan, sodann das Methanol-¹⁴C abdestilliert und schließlich wurden 2 mal je 5 cm³ inaktives Methanol nachdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach E. E. Reid und E. Wilson⁸⁾ zur Entfernung von unverändertem Stilböstrol mit 1 n NaOH ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Die Verbindung wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 0,36 g (81% d. Th.), Fp 118–119° (unkorr.). Dieses Produkt zeigte in unserer Meßanordnung in unendlich dicker Schicht eine Aktivität von 14 Impulsen/min/cm². Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Äthanol bzw. aus Äthanol + Wasser (Fp 121–122° (unkorr.)) lag die Aktivität innerhalb der Fehlergrenze des Nulleffektes. Zum Vergleich wurde aus einer Probe des ursprünglich verwendeten Methanols-¹⁴C das Phenylurethan hergestellt, das in der gleichen Meßanordnung 12000 Impulse/min/cm² zeigte. Etwa die gleiche Anzahl von Impulsen (12300) wäre zu erwarten gewesen, wenn die Methyläther-Gruppen des Stilböstrol-dimethyläthers aus dem radioaktiven Methanol gestammt hätten.

Um ferner die Möglichkeit des Austausches der Methyläther-Gruppen des Stilböstrol-dimethyläthers mit Methanol auszuschließen, wurden 0,34 g inaktiver Stilböstrol-dimethyläther mit 4 g Methanol-¹⁴C (Aktivität etwa 0,4 mC) 48 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde das Methanol unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäure + Wasser umkristallisiert (Fp 121–122° (unkorr.)). Die Aktivität lag nicht außerhalb der Fehlergrenze des Nulleffektes.

Es ergibt sich somit, daß bei der Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Äther in Gegenwart von Methanol das Methanol nicht im Methylierungsprodukt erscheint.

Eingeg. am 17. März 1952 [Z 22]

¹⁾ Vgl. H. Hahn u. W. Kltngler, Z. anorg. Chem. 259, 135 [1949].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 81 [1952].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 486 [1951].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 746.

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 1499 [1949].

⁶⁾ J. Chem. Soc. [London] 1950, 3167.

⁷⁾ Nach Org. Syntheses 15, 3.

⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 1625 [1942].

Rundschau

Bei der Diffusion von Metallen ineinander*) fanden W. Seith und A. Kottmann Volumenänderungen der aneinandergeschweißten Diffusionsproben. Untersucht wurden die Systeme Au-Ag, Ag-Pd, Ni-Au, Cu-Ni und Ni-Co. Die Wolfram-Markierungsdrähte in der Schweißnaht bewegten sich stets zur Seite der niedriger schmelzenden Komponente. Die Gesamtlänge der Diffusionsproben vergrößerte oder verkleinerte sich. Auf der Seite mit dem geringeren partiellen Diffusionskoeffizienten zeigte sich in der Nähe der Schweißnaht eine Zunahme und auf der anderen Seite der Schweißnaht eine Abnahme des Probendurchmessers. Bei Ni-Cu, Ag-Pd und Ni-Au bildeten sich auf der Seite der niedriger schmelzenden Komponente innerhalb der Diffusionszone Löcher aus. In einer zweiten Arbeit konnten dieselben Autoren und Th. Heumann die Darkenske Annahme nachweisen, daß jeder Komponente ein besonderer („partieller“) Diffusionskoeffizient zuzuordnen ist und daß diese Diffusionskoeffizienten vom Konzentrationsgefälle abhängig sind. (Naturwiss. 39, 40 u. 41 [1952]). —Bz. (433)

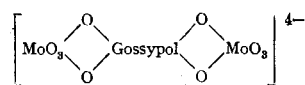
*) Vgl. W. Seith: „Über die Diffusion in festen Metallen“; demnächst in dieser Zeitschrift.

Reagenzien zur Härtebestimmung des Wassers. Mit Äthylendiamin-tetraessigsäure bzw. deren Natriumsalz, dem Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamin-tetraacetat sind Härtetitraktionen mit scharfem, leicht erkennbarem Farbumschlag möglich (Komplexon-Methode n. Schwarzenbach). Aus der Gruppe der Komplexe ist ferner die Nitrilo-triessigsäure zu nennen, mit der ebenfalls eine Reihe analytischer Aufgaben elegant und zeitsparend gelöst werden kann. Die Riedel-de Haën A.G., Seelze bei Hannover, bringt die drei Reagenzien sowie die notwendigen Farbindikatoren Eriochromschwarz T und Murexid, analysenrein in den Handel. (386)

Eine einfache photometrische Titration von Sulfat beschreibt H. Frey. In die eine Küvette des Lange-Kolorimeters kommt Wasser, in die andere gibt man die zu analysierende Lösung, die auf 45° und pH 4,5 bis 7,5 gebracht ist. Es wird das halbe Volumen Alkohol zugesetzt und mechanisch gerührt. Als Maßflüssigkeit dient 0,02 n Bariumchlorid-Lösung, die langsam und gleichmäßig in die Versuchslösung tropft. Es bildet sich Bariumsulfat; dadurch nimmt die Lichtdurchlässigkeit so lange ab, wie sich noch

Niederschlag bildet. Hat man sich vom Stillstand des Galvanometerzeigers überzeugt, was, wie empirisch ermittelt wurde, nach Mehrverbrauch von 0.3 ml Titriermittel der Fall ist, liest man das verbrauchte Volumen ab, das dann um den Faktor 0.3 zu vermindern ist. Die Küvetten werden zweckmäßig durch eine passende Verschlussvorrichtung abgedeckt. In das Kolorimeter wird ein Grünblau-Filter eingesetzt. Die Fehlergrenze der Bestimmung beträgt $\pm 1-2\%$, man kann kleine Mengen brauchbar titrieren, doch soll der Verbrauch nicht unter 5 ml Maßlösung liegen. (Anal. Chim. Acta 6, 126 [1952]). —J. (416)

Gossypol als Reagens auf SnIV und MoVI schlägt A. Vioque-Pizarro vor. Gossypol ist ein 4-wertiges Phenol, das mit den beiden Metallen rote innere Komplexsalze bildet; bei Molybdän etwa der Form:



Diese können zum Tüpfelnachweis dienen und dadurch noch 0,15 γ /ml erkannt werden. Für Zinn ist die Empfindlichkeit etwas geringer. Während die Reaktion auf Zinn IV am empfindlichsten bei Salzsäure-Konzentrationen von 0,4 bis 1 n ist, muß beim Molybdät 5 bis 11 n Säure, am besten Salpetersäure, angewandt werden. Dabei entsteht der Zinn-Komplex nicht mehr. Andererseits maskiert Wasserstoffperoxyd das MoIV vollständig; auf diese Weise kann Zinn neben Molybdän nachgewiesen werden. Man benutzt eine 0,1proz. Gossypol-Lösung in Alkohol oder Aceton und führt die Reaktion auf der Tüpfelplatte oder auf Filtrierpapier aus. Auf letzterem läßt sich das den Nachweis störende Eisen abtrennen, da sein gelbgrüner Komplex im Papier rascher wandert. Von Anionen stören Fluorid und Phosphat. (Anal. Chim. Acta 6, 105 [1952]). —J. (412)

Die papierchromatographische, qualitative und quantitative Bestimmung von Metallionen, besonders bei Wasseruntersuchungen, gelingt H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer mit Hilfe der Acetate. Andere Anionen werden an einem Amberlite 410-Acetat ausgetauscht. Die Lage der Kationen wird durch Violsäure sichtbar gemacht, die mit den verschiedenen Metallen gefärbte Salze bildet. Die Tabelle gibt R_F -Werte und Farbe der Metallsalze

Metall	Farbe	R_F -Wert
Lithium	rotviolett	0,75
Zink	bläurot	0,72
Magnesium	gelbrosa	0,70
Kupfer	gelb	0,60
Calcium	orange	0,58
Natrium	rotviolett	0,45
Strontium	orange	0,38
Kalium	violett	0,35
Barium	orange	0,32
Eisen	blau	0,00

Thioviolsäure ist etwas empfindlicher und gibt teilweise fluoreszierende Flecke. Die Chromatogramme lassen sich in gewissen Grenzen quantitativ planimetrisch auswerten, da Metallmenge und Fleckengröße recht genau, aber mit einem für jedes Metall spezifischen Faktor parallel geht. (Helv. Chim. Acta 35, 120 [1952]). —J. (413)

Über eine vereinfachte Darstellung des Lithium-aluminium-wasserstoffs nach der Gleichung $4 \text{LiH} + \text{AlX}_3 = \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiX}$, unter Verwendung von Aluminiumbromid an Stelle von Aluminiumchlorid berichten E. Wiberg und Max Schmidt. Diese Änderung bietet folgende Vorteile: Das mühsame und gesundheits-schädigende feinste Mahlen des sehr harten Lithium-wasserstoffs kann unterbleiben, eine „Zündung“ der Reaktion durch zugesetztes Lithium-alanat ist nicht notwendig, die Wärmetönung ist geringer, da das Aluminiumbromid-ätherat stabiler ist und Lithiumbromid eine geringere Bildungswärme hat. Das Lithiumhydrid wird quantitativ verbraucht, ein Überschuß des teuren Hydrids ist nicht mehr erforderlich. Der Lithiumbromid-Gehalt der Lösungen stört die weiteren Umsetzungs-Reaktionen nicht. — Die gekühlte Lösung von 1 Mol AlBr_3 in 750 ml Äther läßt man binnen 1–2 h zu einer Mischung von 4.1 Mol grob zerkleinertem LiH in 250 ml Äther tropfen, die im 2-l-Rührkolben unter Rückfluß gekocht wird. Man hält weitere 3–4 h am Sieden, kühlt und gießt vom ausgeschiedenen LiBr ab. Ausbeute 37 g $\text{LiAlH}_4 = 97\%$. (Z. Naturforsch. 7b, 59 [1952]). —J. (407)

Die Darstellung von Technetium-heptoxyd gelang G. E. Woyd, J. W. Cobble, T. M. Nelson und W. T. Smith jr. Tc-Metall wurde durch Erhitzen in trockenem O_2 auf 400–600° zum hellgelben Oxyd verbrannt ($\text{Fp } 119,5 \pm 0,1^\circ$), dieses nach wiederholter Reinigung durch Sublimation in Wasser gelöst, die Lösung potentiometrisch mit wäbrigem NH_3 titriert, die neutralisierte Lösung zur Trockne verdampft und das Gewicht des reinen, nicht hygroskopischen NH_4TcO_4 bestimmt. Die analytische Untersuchung ergab für das gelbe Oxydationsprodukt die Zusammensetzung Tc_2O_7 . Die intensive UV-Absorption des Pertechmetat-Ions in wärriger Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 2470 \text{ \AA}$) ermöglicht die spektrophotometrische Bestimmung von 7-wertigem Tc. Beim Verdampfen wärriger Lösungen von Tc_2O_7 entstehen dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder HTcO_4 , wasserfreier Pertechmetium-säure entsprechend. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 556 [1952]). —Ma. (388)

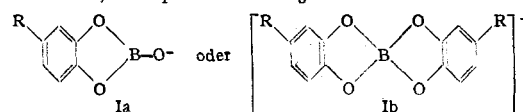
Additionsverbindungen von Zirkonium- und Hafniumtetrachlorid mit Estern stellten W. S. Hummer, S. Y. Tyree jr. und S. Yolles her. $\text{ZrCl}_4 \cdot 2$ Methylbenzoat, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2$ Äthylbenzoat, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2$ Phenylbenzoat, $\text{HfCl}_4 \cdot 2$ Methylbenzoat und $\text{HfCl}_4 \cdot 2$ Äthylbenzoat wurden durch Umsetzung der Metallhalogenide in trockenem, flüssigem SO_2 unter Rühren mit den entspr. Estern umgesetzt. Alle Verbindungen sind weiße, kristalline Pulver, die extrem hygroskopisch sind, mit Wasser den unzersetzten Ester abscheiden und beim Erhitzen Alkylchlorid und polymeres Material bilden. Die Lösungswärmen wurden in Nitrobenzol zu –2.3 bis –6.4 Kal/Mol ermittelt. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 139 [1952]). —Ma. (385)

Additionsverbindungen von Siliciumtetrachlorid mit Aminen erhielt W. R. Trost. SiCl_4 bildet mit Aminen im Verhältnis 1:4, 1:2 und 1:1 Additionsverbindungen. Während nur ein einziges Monoaminat (mit Dimethylanilin) erhalten werden konnte, entstehen Di- und Tetraaminat allgemein beim Vermischen von Aminen, wie Butylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Piperidin, Pyridin, Dimethylanilin, Anilin, mit SiCl_4 . Die Verbindungen fallen sofort als feinkörnige, unlösliche Niederschläge aus. Die weißen Tetraaminat sind chemisch weniger reaktionsfähig und thermisch stabiler als die gefärbten Diaminate. Auch sauerstoff-haltige organische Verbindungen, wie Alkohole, Ketone, Säuren oder Ester usw., bilden in Mischung mit SiCl_4 , manchmal erst nach Erwärmen, mehr oder weniger feste, gallertartige Additionsverbindungen, die sich jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften stark von den Aminaten unterscheiden. (Nature [London] 169, 289 [1952]). —Ma. (387)

Ein Gegenmittel bei Beryllium-Vergiftungen ist Aurin-tricarbon-säure, fand J. Schubert. Diese Verbindung verhindert im Tierversuch bei tödlichen Dosen den letalen Ausgang. Be-Vergiftungen treten durch Einatmung kleinerer Mengen von metallischem Be oder seinen Verbindungen ein und rufen eine schleichende Erkrankung der Lungen hervor, für die bislang keine wirksame Behandlungsmöglichkeit bestand. (Chem. Engng. Progr. 48, 26 [1952]). —Ma. (391)

Die Darstellung von Aminoaryl-trialkyl-silanen aus Nitro-Verbindungen von Phenyl-trimethyl-silan und Benzyl-trimethyl-silan gelang R. A. Benkeser und Ph. E. Brumfield. Derartige Amine waren bislang wenig bekannt, da ihre Synthese infolge der leichten Aufspaltung der aromatischen C-Si-Bindung schwierig ist. Die Säureinstabilität der Aminoaryl-trialkyl-silane macht die Reduktion der Nitro-Verbindungen in stark saurem, wärrigem Medium unmöglich. Diese gelang durch Hydrierung mit Raney-Ni bei niedrigem Druck. o-, m-, p-Aminophenyl-trimethyl-silan: Kp 101°, 111°, 113° (10 mm); o-, p-Aminobenzyl-trimethyl-silan: Kp 114°, 119° (10 mm). Die Amino-silane lassen sich diazotieren und dann mit β -Naphthol kuppeln. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 253 [1952]). —Ma. (384)

Die Hemmung der Oxydation des Adrenalins durch äquimolekulare Mengen Borat ist in vitro möglich, wie E. M. Trautner und M. Messer berichten. Borat bildet mit o-Diphenolen, darunter auch Adrenalin, Komplexverbindungen der Formeln Ia oder Ib.



Diese Komplexe sind oberhalb pH 9 instabil. Die Oxydation des Adrenalins beginnt mit einer Dehydrierung der Hydroxyl-Gruppen, so daß deren Blockierung die Hemmung der Oxydation verständlich macht. Zusatz von Borat zu Adrenalin-Präparaten verlängert deren Wirkung jedoch nicht. Andererseits kann aber die

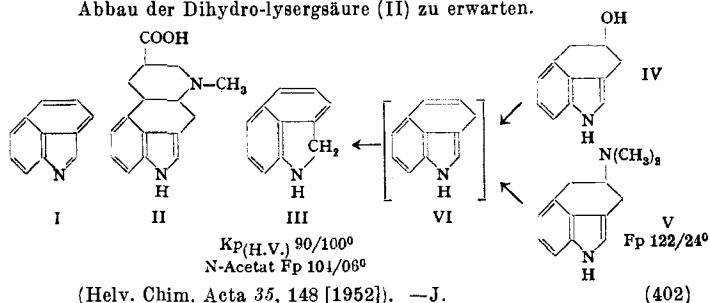
Borsäure-Vergiftung dadurch erklärt werden, daß bei großen Dosen der normale Stoffwechsel der Polyoxy-Verbindung unterbrochen wird. Bei einem kürzlich mitgeteilten Fall war die Blutkonzentration etwa 0,01 molar! (Nature [London] 169, 31 [1952]). —J. (409)

Die Synthese von Butatrien beschreiben W. M. Schubert, Th. H. Liddicoat und W. A. Lanka. Die Verbindung wurde in vortrefflicher Ausbeute durch Einwirkung von Zinkpulver auf 1,4-Dibrombutin in Diäthylenglycol-diäthyläther bei 70° als niedrigsiedende Flüssigkeit erhalten; λ_{\max} 241 und 310 m μ . Sie polymerisiert beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Mit Br₂/CCl₄ bildet Butatrien 1.2.3.4-Tetrabrom-buten-(2); Fp 68 bis 69,5°, Ausbeute 80%. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 569 [1952]). —Ma. (389)

Die Darstellung amphoterer Polyelektrolyte beschreiben T. Alfrey jr. und H. Morawetz. Die Mischpolymerisate aus 2-Vinylpyridin und Methacrylsäure enthalten gleichzeitig kationische und anionische Gruppen. In alkalischer Lösung verhalten sie sich als Polyanionen, in saurer als Polykationen. Sie lösen sich in verschiedenen organischen Solvenzien, z. B. in Dimethylformamid, Pyridin, Essigsäure. Die Viskosität verdünnter Lösungen ist in saurer Lösung der von Polyvinyl-pyridin und in basischer der von Polymethacrylsäure ähnlich. Auf Grund ihres Verhaltens scheinen die Polymeren im isoelektrischen Bereich ungeladen und nicht als dipolares Ion vorzuliegen. Die Copolymeren von Methacrylsäure und Methacrylsäure-(N,N-diäthylaminoäthyl)ester enthalten stärker basische Gruppen. Sie liegen bei niedrigen p_H-Werten als Polykationen, bei hohen als Polyanionen, bei mittleren wahrscheinlich als Polyzwitterionen vor. Jedes dieser Mischpolymere besitzt einen definierten isoelektrischen Punkt, der durch ein Minimum der Viskosität der Lösungen und einer Umkehr der elektrophoretischen Beweglichkeit gekennzeichnet ist. Der isoelektrische Punkt nähert sich mit zunehmendem Verhältnis Amin/Säure höheren p_H-Werten. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 436, 438 [1952]). —Ma. (390)

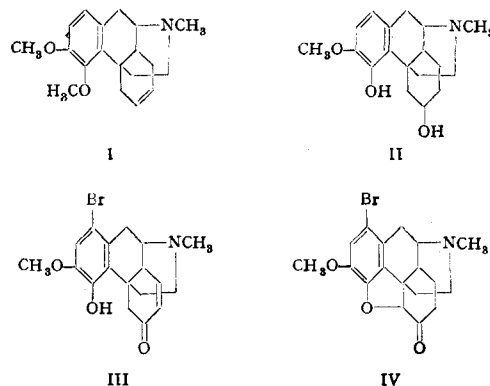
Zur Spaltung von Phthalyl-amino-säuren empfehlen I. Schumann und R. A. Boissonnas statt Kochen mit alkoholischem Hydrazinhydrat, 2 h mit 1,5 bis 2 Äquivalenten Phenyl-hydrazin und einem Äquivalent N-Tri-n-butylamin in 96proz. Alkohol zu kochen. Nach Zugabe von 1,5 Vol Methyläthylketon und einem Äquivalent Eisessig kristallisiert die freie Aminosäure oder das Peptid in sehr guter Ausbeute. Dabei bietet die Methode zusätzlich den Vorteil, in einem Schritt zu verlaufen, ohne Verwendung stark saurer wässriger Medien und daß Phenylhydrazin bedeutend einfacher darzustellen und zu handhaben ist, als Hydrazinhydrat. (Nature [London] 169, 154 [1952]). —J. (406)

Das Ringsystem des Benz(cd)indols (I) ist in den Mutterkorn-Alkaloiden, z. B. der daraus zu erhaltenden Dihydro-lysergsäure (II) enthalten. A. Stoll und Th. Petrzilka beschreiben neue Synthesen seines Dihydroproduktes, des Benz-(cd)indolins (III), indem sie aus 4-Oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)-indol (IV) nach Tsugaeff über das Methylxanthogenat Wasser abspalteten oder das 4-Dimethylamino-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)-indol (V) dem Hofmannschen Abbau unterwarfen. Die instabile Vorstufe (VI) geht dabei in das Benz(cd)-indolin über, und nicht, wie gehofft, in den unsubstituierten Grundkörper der aus Mutterkorn spaltbaren Benzindole. Bei Einführung einer Doppelbindung in Ring C des Tetrahydrobenzindols wird dieses also momentan in Benzindolin umgelagert. Diese Reaktion ist auch beim doppelten Hofmannschen Abbau der Dihydro-lysergsäure (II) zu erwarten.



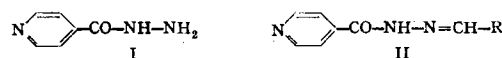
Die Entschwefelung von Proteinen gelingt S. L. Cooley und J. L. Wood durch 70-stündiges Behandeln mit Raney-Katalysator bei Raumtemperatur in schwach alkalischer (p_H = 8) Lösung. Es wird der Schwefel des Cystins und Methionins entfernt, während andere essentielle Aminosäuren vollkommen unangegriffen bleiben. Verwendet man gepulverte Raney-Nickel-Aluminium-Legierung, bleibt fast das ganze Methionin intakt und nur das Cystin wird vollständig entschwefelt. (Arch. Biochem. Biophys. 34, 372 [1951]). —J. (405)

Totalsynthese des Morphins von Gates und Tschudi. Nach einer 1950 beschriebenen Methode wurde, ausgehend vom 2,6-Dioxy-naphthalin, über 4-Cyanomethyl-5,6-dimethoxy-1,2-naphthochinon durch Addition von Butadien und anschließende Reduktionsreaktionen, der β - Δ^4 -Dihydro-desoxy-codein-methyläther (I) hergestellt. Nach optischer Spaltung mit Dibenzoil-Weinsäure wurde nur die (+)-Form dieser Base weiterverarbeitet. Es folgt Wasseranlagerung an die isolierte Doppelbindung und alkalische Spaltung einer Methoxy-Gruppe zur Verbindung II. Nach Oxydation zum Keton bromierte man mit 2 Mol. Br₂ und isolierte das Dibromid als Dinitro-phenylhydrazon. Dabei trat Umkehrung der Konfiguration am C-Atom 14 von trans nach cis ein. Zerlegung des Brom-dinitro-phenylhydrazons führt zum 1-Brom-thebainon (III). Durch Reduktionsreaktionen gelangte man weiter zum Dihydro-thebainon, das beim Behandeln mit 3 Mol. Br₂ direkt 1-Brom-codeinon (IV) lieferte. Herausreduzieren des Broms führte zum Codein, dessen Umwandlung in Morphin bekannt ist. Die Gesamtausbeute des sehr stufenreichen Weges ist sehr gering.



Ein neues Antituberkulosemittel ist das Pyridin-4-carbonsäure-hydrazid (I). Es soll sich nach klinischen Befunden bei schweren Tbc-Fällen vortrefflich bewährt haben (Lungentuberkulose). Es wird von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, als „Neoteben“, von der Fa. Hoffmann-La Roche als „Rimifon“ und der Fa. I. R. Squibb a. Sons als „Nydrasid“ bezeichnet. Wie die Fa. Hoffmann-La Roche mitteilt¹⁾, entwickelte sie das Präparat ausgehend von der Beobachtung Chorines, daß Nicotinsäureamid die Meer-schweinchen-Tbc hemmt (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 220, 150 [1945]). So wurde gefunden, daß die von Behnisch, Mietzsch und Schmidt 1948 beschriebenen²⁾ Thiosemicarbazone des Pyridin-3- und des Pyridin-4-aldehyds im Tierversuch gegen Tbc sehr wirksam sind. Bei der Darstellung des erforderlichen Pyridin-4-aldehyds aus Pyridin-4-carbonsäure über das Hydrazid, dessen Tosyl-Derivat nach Stevens zum Aldehyd reduziert wurde, erkannten Schnitzer und Grunberg (Nutley, USA), daß bereits das Hydrazid wirksam ist, und zwar stärker als das Thiosemicarbazone. Der Schwefel der Thiosemicarbazone ist also nicht ausschlaggebend. In vitro hemmt Pyridin-4-carbonsäurehydrazid bereits bei Verdünnungen von 1 : 60 Mill., Streptomycin 1 : 1 Mill. (Tagesdosen 5 mg/kg oral, 10–20 mg/kg subcutan bei Mäusen).

In den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen³⁾, wurde bei der Aufgabe, Zusammenhänge zwischen chemischem Aufbau und tuberkulostatischer Wirksamkeit zu finden, von Offe, Siefken und Domagk erkannt, daß die Konfiguration R·CX·NH·N = C·R₂·R₁ ausschlaggebend ist. Während der systematischen Untersuchung entspr. Hydrazide wurden auch das Hydrazid der Nicotinsäure und die davon abgeleiteten Hydrazone, wegen der bekannten Beeinflussung tuberkulöser Prozesse durch Nicotinsäureamid, geprüft. Die Hemmwirkung auf Tbc war nicht befriedigend. Um so mehr überraschte es, als sich das Pyridin-4-carbonsäurehydrazid und die daraus ableitbaren Hydrazone (II) als hochwirksam erwiesen.



Es wird vermutlich noch einige Zeit vergehen, bis man sich ein endgültiges Bild über die Wirksamkeit der neuen Präparate bei der Tbc mit ihrem im Einzelfall kaum vorauszu sehenden Verlauf machen kann. (441)

¹⁾ Mitteilung an die Redaktion.

²⁾ D. Pat. Anm. p. 14595 IV c/120 vom 1. 10. 48.

³⁾ H. A. Offe, W. Siefken u. G. Domagk, Naturwiss. 39, 118 [1952].