

Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 23. Juni 1952

WOLFGANG SCHNEIDER, Braunschweig: *Thiosulfate organischer Basen und ihr Zusammenhang mit einigen Schwefel-Nachweisreaktionen.*

Vortr. behandelt die Deutung der Schwefel-Nachweisreaktion, die auf der Rotfärbung von Schwefel mit Piperidin beruht¹⁾. Im Gefolge dieser Reaktion wurde das Auftreten von Di-piperidinium-thiosulfat beobachtet. Für seine Darstellung wurden mehrere Verfahren angegeben (Luft- oder Sauerstoffoxydation von Schwefel oder Piperidinium-hydrosulfid in Piperidin als Lösungsmittel). Diese Verfahren sind auch für andere Amine anwendbar, so wurden z. B. die Eigenschaften von Di-diäthylammonium-thiosulfat näher beschrieben. Pyridin scheint kein Thiosulfat zu liefern, wohl andere Amine, die Schwefel direkt mit roter Farbe lösen (z. B. Methylamin, Dimethylamin). Die genannten Thiosulfate sind farblos, sehr hygroskopische Kristalle.

Für den Mechanismus der Rotfärbung des Schwefels in Piperidin und anderen Aminen wird die Bildung von polysulfidartigen Solvaten angenommen, in denen der Schwefel labil ist: er neigt zur Disproportionierung zu Sulfid und Thiosulfat und geht bei Luftoxydation ganz in dieses über, da das Thiosulfat in der Base selbst unlöslich ist. Außerdem wird die Anwesenheit echter Amminulfid-artiger Verbindungen diskutiert, da beim Verdünnen der Piperidin-Schwefel-Lösung mit Wasser ein Öl anfällt, aus dem Kristalle der Formel $C_5H_{11}NS_2$ (Fp 77,5°) gewonnen wurden. Der Schwefel wird hierin als am Stickstoff befindlich angenommen und daraufhin die Möglichkeit erwogen, daß in der roten Lösung Amminpolysulfid-artige Verbindungen vorhanden gewesen sind. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

H. [VB 397]

Kolloquium der chemischen Institute der Universität Tübingen

am 13. Juni 1952

K. BRODERSEN, Tübingen: *Neuere Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen.*

Zahlreiche Formeln für die schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitate sowie für die Millonische Base und ihre Salze sind bereits diskutiert worden. Zu ihrer Klärung wurden röntgenographische Strukturbestimmungen ausgeführt. Dabei wurde das schon 1856 von K. A. Hofmann vorgeschlagene Einteilungsprinzip als richtig gefunden. Danach sind alle Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen als Derivate von Ammoniumhalogeniden aufzufassen, bei denen mehr oder weniger Wasserstoff-Atome am Stickstoff-Atom durch Quecksilber-Atome ersetzt sind. In den schmelzbaren Präzipitaten (z. B. $Hg(NH_3)_2Cl_2$ oder $Hg(NH_3)_2Br_2$) liegen nach diesen neuen Untersuchungen $H_3N-Hg-NH_3$ Gruppen im Gitter vor, während bei den unschmelzbaren Präzipitaten (z. B. $HgNH_2Br-NH_2-Hg-NH_2-Hg-NH_2-Hg$ -Ketten) gefunden wurden, die sich durch das Gitter (am Stickstoff gewinkelt) ziehen. $Hg(NH_3)_2Cl_2$, $Hg(NH_3)_2Br_2$ und $HgNH_2Br$ kristallisieren kubisch mit den Gitterkonstanten: 4,06 kX; 4,223 kX bzw. 4,339 kX (1,002 kX = 1 Å). Zwischen NH_4Br , $Hg(NH_3)_2Br_2$ und $HgNH_2Br$ wurde Mischkristallbildung gefunden, die u. a. die Schwierigkeiten der Reindarstellung dieser Verbindungen und viele angeblich existierende Verbindungen, die aus Analysendaten gefolgert wurden, erklärt. Für NH_4NO_3 wird ein dreidimensionales Cristobalit-artiges NH_4 -Raumnetz angegeben.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche und die Diskussion der Ergebnisse folgt demnächst in der Z. anorg. Chem. L. [VB 387]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 10. Juni 1952

H. LETTRÉ, Heidelberg: *Chemische und biologische Untersuchungen über Colchicin.*

Konstitution des Colchicins: Während nach der von Windaus aufgestellten Formulierung Colchicin als ein Phenanthren-Derivat angesehen werden mußte, erscheint heute durch neuere Arbeiten (Cook, Dewar, Tarbell, Rapoport und eigene) die Formulierung mit der Kombination eines Benzol-Kerns mit zwei angular kondensierten Siebenringen begründet. Es werden die Umlagerungsreaktionen besprochen, die zu einem Phenanthren-Skelett führen, das aber nicht primär im Colchicin enthalten ist. Synthetische Tropolone und Colchicin werden verglichen.

Beziehung zwischen Konstitution und antimittotischer Wirkung: Die Wirksamkeit von Colchicin und -Derivaten als Mitosegifte werden diskutiert. Die neue Colchicin-Formel nötigte

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 64, 112 [1952].

zu einer erneuten Überprüfung der Wirksamkeit von „ringoffenen“ Analogen von Colchicin-Derivaten, insbes. des N-Acetylcolchicin-methyläthers. Auch bei völlig übereinstimmender Substitution zeigen aber α,γ -Diphenyl-propylamine keine antimittotische Wirkung, ebensowenig wie β,γ -Diphenyl-propylamin-Derivate, die ringgeschlossenen wirksamen synthetischen Verbindungen analog sind. Aus dem Vergleich von ringoffenen und ringgeschlossenen Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit können also keine Rückschlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Die Wirksamkeit substituierter α,β -Diphenyläthylamine (Stilbylamin-Gruppe), die an zahlreichen synthetischen Verbindungen und Naturstoffen nachgewiesen wurde, ist also nicht durch die strukturelle Übereinstimmung mit dem Colchicin bedingt, sondern die eines selbständigen Typs von Mitosegiften. Tropolone und ihre Äther haben keine antimittotische Wirkung, zeigen aber synergistische Wirkung zum Colchicin, so daß die quantitativ stärkere Wirkung von Colchicin-Derivaten mit dem Tropolon-System durch eine Kombination von synergistischer und antimittotischer Gruppierung in der gleichen Molekel bedingt sein könnte.

Zellstoffwechsel und Zellteilung: Colchicin hemmt mit antimittotisch wirksamen Dosen weder die Atmung noch die Glykolyse von Zellen. Seine antimittotische Wirkung kommt also nicht durch eine Hemmung des Stoffwechsels zustande. Sie ist aber vom Stoffwechselzustand der Zelle abhängig, insbes. der Produktion energiereicher Verbindungen wie Adenosin-triphosphorsäure; durch das Actomyosin-Modell von Szent-Györgyi war damit eine Beziehung zum Kontraktilitätsproblem gegeben. Untersuchungen über die Plasmabeweglichkeit von Fibroblasten zeigten, daß durch Atmungsausschaltung auch bei Ruhezellen die gleichen Plasmabewegungen ausgelöst werden können, die sonst nur Zellen im Teilungsstadium zeigen. In diesem muß also der Energiegewinn durch glykolytische Prozesse erfolgen, d. h. die sich teilende Zelle zeigt den Stoffwechsel der aeroben Glykolyse. Nach Warburg ist dieser Stoffwechselzustand für maligne Zellen charakteristisch, die im Ruhezustand also schon einen Stoffwechsel zeigen, der für sich teilende Zellen charakteristisch ist. Möglicherweise liegen hier kausale Beziehungen zum Problem der Malignität. L. [VB 388]

Symposium über Probleme der Nebennierenrindenhormone

vom 8.-10. Juni 1952 in Freiburg i. Br.

In der Medizinischen Universitätsklinik Freiburg i.Br. trafen sich auf Anregung von Dozent Dr. L. Weißbecker etwa 70 Biochemiker, Physiologen, Pathologen, Pharmakologen und Kliniker aus Deutschland, der Schweiz und aus Österreich und diskutierten sehr erfolgreich unter Leitung von Prof. Dr. L. Heilmeyer schließlich Probleme der Nebennierenrindenhormone.

Die Tagung wurde eingeleitet durch einen Vortrag von Staudinger (Mannheim) über die „Biochemie der Nebennierenrindenhormone und des ACTH“. Ausgehend von den bekannten Tatsachen der Konstitution der Nebennierenrindenhormone und deren Wirkung wurden einige neue Ergebnisse besprochen. Das Problem der amorphen Fraktion, insbes. deren papierchromatographische Abtrennung und Charakterisierung (Tait) wurde hervorgehoben. Sodann stand vor allem die Frage der Biosynthese der Corticosteroide im Vordergrund; besonders die Ergebnisse der Arbeiten von Pincus, von Wettstein und von Staudinger wurden herangezogen. Der zweite Abschnitt galt der Frage des Stoffwechsels der Steroide. Im Harn erscheinen als Metaboliten der Corticosteroide, (d. h. der biologisch aktiven Nebennierenrindenhormone), neben den 17-Ketosteroiden reduzierende biologisch inaktive Corticoide und alkoholische Steroide. Die Möglichkeiten zur Bestimmung der Corticoide sowie die Bedeutung der Erfassung dieser Gruppe von Steroidmetaboliten wurde kritisch abgehandelt. Abschließend wurde kurz auf die Biochemie, des ACTH eingegangen. Hier sind noch fast alle Probleme offen, wenn man die gegensätzlichen Ansichten von Li einerseits, Astwood andererseits berücksichtigt. Beide Theorien und die sie stützenden Ergebnisse biochemischer Forschungen mußten deshalb zur Diskussion nebeneinander gestellt werden.

In der anschließenden ausführlichen Diskussion betonte Wettstein, daß die genannte amorphe Fraktion von Tait bisher mit keinem der in der Nebennierenrinde von Reichstein aufgefundenen Allopregnan-Derivate identifiziert werden konnte, da diese Verbindungen, soweit sie bisher geprüft wurden, im Gegensatz zur amorphen Fraktion im Mineralstoffwechseltest nur schwach wirksam sind. Der Vortrag von Laszt (Fribourg) handelte die Physiologie der Nebennierenrindenhormone ab. Im wesentlichen vertrat Laszt den Standpunkt, daß man nicht, wie heute üblich, zwischen den Gruppen: „Mineralo“- und „Glucocorticosteroiden“- unterscheiden dürfe. Die Wirkung der sechs Nebennierenrindenhormone

sei im wesentlichen gleichartig und unterscheide sich nur quantitativ, vor allem aber in einer unterschiedlichen Wirkungsdauer, bzw. in einem verschiedenen schnellen Wirkungseintritt. Vortr. belegte seine These mit einem großen experimentellen Material. Als gemeinsamen Wirkungsmechanismus der Corticosteroide stellte er den Schutz oder die Aktivierung der SH-Gruppen-haltigen Fermente durch die reduzierende α -Ketoalkohol-Gruppe der Corticosteroide zur Diskussion. Am nächsten Tag handelte *Felinger* (Wien) die Pathophysiologie, *Bahner* (Heidelberg) die klinischen Funktionsproben des Hypophysen-Nebennierensystems ab. Am dritten Tag schließlich sprach *Heilmeyer* (Freiburg) über die allgemeine Klinik dieses Systems und *Weißbecker* (Freiburg) über die Therapie mit Cortison und ACTH. Diese Vorträge waren

für den Kliniker bestimmt¹⁾. Das „Symposion“ faßte den Beschluß, eine deutsche endokrinologische Gesellschaft zu gründen, die aber keine Tagung, sondern nur „Symposien“ abhalten will. Prof. *Jores*, Med. Klinik Hamburg-Eppendorf, hat die Gründung dieser Gesellschaft in die Hand genommen. *St.* [VB 390]

¹⁾ Die Vorträge und Diskussionsbemerkungen werden als Buch im Springer-Verlag erscheinen.

Berichtigung

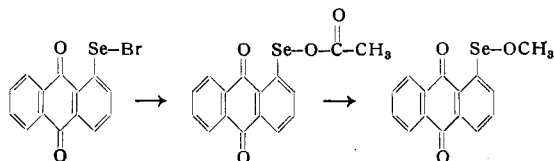
In dem Vortrag „Neuere Ergebnisse der Hydridforschung“ von *E. Wiberg*, diese Zeitschrift 64, 354 [1952], muß es in der 2. Textzeile richtig heißen: „metallisch oder kovalent“.

Rundschau

Die Darstellung neuer Komplexverbindungen des 2-wertigen Germaniums. $\text{GeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{CH}_3$, $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{GeCl}_2$, $3\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{GeBr}_2$, beschreibt *D. A. Everest*. Sie ähneln den entspr. Sn-Verbindungen. Durch Einwirkung von trockenem Methylamin auf GeJ_2 entstand über eine schön rote Zwischenverbindung, vielleicht $\text{GeJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{CH}_3$, eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $\text{GeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{CH}_3$, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war, sich zwischen 190–200° zersetzte und mit Wasser $\text{Ge}(\text{OH})_2$ und 2 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{J}$ gab. Das Doppelsalz $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{GeCl}_2$ wurde durch Erhitzen von frischgefälltem GeO_2 in 6n HCl und 50proz. unterphosphoriger Säure kristallisiert erhalten (Fp 124°). 3 $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{GeBr}_2$ entstand analog mit 36proz. HBr (Fp 129°). Beide Verbindungen bildeten sich unabhängig vom Mengenverhältnis der unterphosphorigen Säure und der Halogenwasserstoffsäuren. Sie waren in Luft ziemlich beständig, wurden durch Wasser zu $\text{Ge}(\text{OH})_2$ hydrolysiert und durch konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure zu GeO_2 oxydiert. (*J. Chem. Soc. [London] 1952, 1670*). —Ma. (597)

Über die Darstellung und Eigenschaften von Telluritgläsern berichtet *J. E. Stanworth*. Telluritgläser wurden bislang kaum untersucht. Die Systeme $\text{BaO}-\text{TeO}_2$ und $\text{PbO}-\text{TeO}_2$ zeigten ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. Ein Glas der Zusammensetzung $\text{BaO}-5 \text{TeO}_2$ besaß einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $19 \cdot 10^{-6}$, eine Deformationstemperatur von 325° und einen Brechungsindex von 2,08 (λ 5780 Å). $\text{PbO}-5 \text{TeO}_2$ von $17,7 \cdot 10^{-6}$, 280°, 2,25. Aus 3 Komponenten bestehende Gläser der Systeme $\text{TeO}_2-\text{PbO}-\text{Li}_2\text{O}$ bzw. Na_2O , BaO , P_2O_5 , P_2O_5 , GeO_2 , V_2O_5 , Cb_2O_5 , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 und ZnF_2 wiesen für oxydische Gläser ungewöhnlich hohe Ausdehnungskoeffizienten neben niedrigen Deformationstemperaturen und teilweise sehr großen Dichten auf. Besonders interessant waren Infrarotdurchlässigkeit und die dielektrischen Eigenschaften der Telluritgläser. Es wurden zahlreiche Sorten mit Dielektrizitätskonstanten von 25 bis 30 und solche mit sehr niedriger Infrarotabsorption bis zu Wellenlängen von 5,5 μ hergestellt. (*Nature [London] 169, 581 [1952]*). —Ma. (551)

Selenensäure-ester stellte erstmalig *W. Jenny* durch Einwirkung von Alkoholen auf Anthrachinon-1-selenacetat her; dies wird aus dem entspr. Selenbromid mit Silberacetat erhalten. Je nach dem Lösemittel, in dem man die Umsetzung ausführt, kristallisieren der Methyl- (Fp 178/79°), Äthyl- (Fp 145/46°), Iso-Propyl- (Fp 145°) oder n-Butyl-ester (Fp 78 und 87°) in roten Nadeln aus. Beim Lösen in alkoholischen Alkalien erhält man die grünen, in Wasser blauen, Salze der Selenensäure. Wasser zersetzt die Ester nicht.

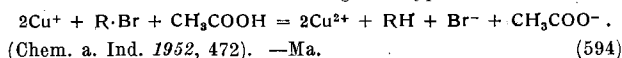


(*Helv. Chim. Acta 35, 845 [1952]*). —J. (599)

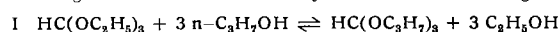
Die Existenz von monomerem Eisen(III)-laurat in nichtpolarem Lösungsmittel, einem neuen Typ von Metallseifen, wiesen *S. M. Nelson* und *R. C. Pink* nach. Metallseifen bilden in nichtpolaren Solventen zwei Aggregationstypen: die meisten ein- und zweiwertigen Seifen liegen in Form großer, durch Dipolassoziation zusammengehaltener Komplexe, die dreiwertigen Al-Verbindungen als basische Mono- und Di-Seifen, die eine polymere, durch Metall-Sauerstoff-Koordinationsbindungen oder H-Brücken bedingte Struktur aufweisen, vor. Eisen(III)-laurat gehört keinem dieser Typen an. In genügend verdünnten Toluol-Lösungen ist es monomer, in konzentrierteren dimer dispergiert. Es stellt die neutrale Triseife dar. Die fehlenden OH-Gruppen lassen eine „Polymerisation“ analog wie bei den Al-Seifen nicht zu. Die durch

die drei Kohlenwasserstoff-Ketten erhöhte Löslichkeit drängt die Aggregation zu größeren Komplexen zurück und ist über das Dimere hinaus, möglicherweise infolge sterischer Hinderung, anscheinend nicht realisierbar. (*Nature [London] 169, 620 [1952]*). —Ma. (554)

Eine Enthallogenierungsmethode mit einem Kupfer(I)-acetat-Pyridin-Komplex geben *W. G. H. Edwards* und *R. G. Stewart* an. 5-Jod- oder 5-Bromacenaphthen liefern bei Einwirkung von Cupier(I)-acetat/Pyridin in 60proz. Ausbeute Acenaphthen. An Stelle des schwerer zugänglichen Cuproacetats kann mit dem gleichen Erfolg eine Mischung von Cuprooxyd und der berechneten Menge Acetanhydrid angewandt werden. Unter den gleichen Bedingungen geben 1-Bromnaphthalin, Brom- und Chlorbenzol Naphthalin und Benzol (60 % Ausbeute). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach einer Gleichung des Typs:

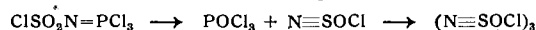


Eine Synthese von Ortho-ameisensäureestern geben *E. R. Alexander* und *H. M. Busch* an. Da Orthoameisensäure-äthylester und Alkohole ein Gleichgewicht bilden, ist es möglich, durch Entfernung des entstandenen Äthylalkohols das Gleichgewicht

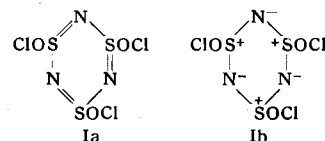


weitgehend nach rechts zu verschieben. Zur Darstellung der Orthoformiate werden die Mischungen auf 79° erhitzt (24 h) und die Alkohol-Dämpfe über eine Fraktionierkolumne entfernt. Die Ausbeuten liegen zwischen 74 bis 95 %. Folgende Orthoester wurden neu hergestellt; sec-Butyl- (Kp 115°/23 mm), n-Amyl- (101 bis 103°/0,3 mm), n-Hexyl- (127 bis 128°/135 mm), Benzyl- (n_D^{20} 1,5645). Bei dem Versuch der Darstellung von Isopropyl- und t-Butyl-ortho-ameisensäureester trat keine Umesterung ein. (*J. Amer. Chem. Soc. 74, 554 [1952]*). —Ma. (555)

Die Darstellung von Sulfanurechlorid, dem ersten Derivat der hypothetischen Sulfansäure, beschreibt *A. W. Kirssanov*. Beim Erhitzen der vom Autor erstmalig erhaltenen Verbindung $\text{ClSO}_2\text{N} = \text{PCl}_3$ (Fp 35–36°) (*J. Allg. Chem. 22, 88 [1952]*) im Vakuum auf 118–119° werden ca. 0,92 Mol POCl_3 abgespalten unter Bildung



einer H- und P-freien Verbindung (Ausbeute 24 %), deren Zusammensetzung der Formel $\text{N} \equiv \text{SOCl}$ entspricht und deren Molekulargewicht das Dreifache dieser Bruttoformel beträgt; Fp 144,5–145,5°. Bei der Hydrolyse der Verbindung entstehen 6 Äquivalente Säure. Es kommt ihr die Konstitution Ia oder Ib zu.



Sie ist demnach ein S-Analogon des Cyanurechlorids. Daneben entsteht in ca. 18,5proz. Ausbeute eine Verbindung von Fp 47,5°, die wahrscheinlich das geometrische Isomere von I darstellt. (*J. Allg. Chem. (russ.) 22, 81 [1952]*). —Ma. (552)

Die direkte Chlorierung fluorierter aliphatischer Äther des Typs $\text{ROCF}_2 \cdot \text{CX}_3\text{H}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 ; $\text{X} = \text{Cl}$, F oder H) im Licht untersuchten *J. D. Park*, *D. M. Griffin* und *J. R. Lacher*. Sie fanden, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Henne* an fluorierten Kohlenwasserstoffen, daß das Chlor an das der CF_2 -Gruppe entfernteste Kohlenstoff-Atom tritt. Die geringe Reaktionsfähigkeit der H-Atome in β -Stellung zur Fluoräthyl-Gruppe läßt sich durch den induktiven Effekt des Fluors erklären: Dadurch werden die H-Atome ionisiert. Außerdem werden die Ra-