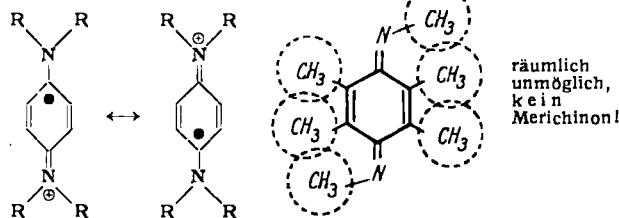


Lediglich das quantitative Ausmaß der Existenz dieser monomolekularen Radikalsalze und die damit zusammenhängenden Fragen sind noch nicht in allen Fällen geklärt. Doch wird davon die Auffassung dieser Stoffe als Radikal-salze (und nicht als Chinhydron) überhaupt nicht berührt. In der Unmöglichkeit der Zuordnung des Einzelelektrons bzw. der positiven Ladung zu einem bestimmten Atom in der Moleköl, kommt der Mesomeriebegriff klar zum Ausdruck:



Die Bedeutung der ebenen Raumlage, wie sie die chinoindinen Grenzformen fordern, erhellt aus den Versuchen am N,N'-Dimethyl-aminodurool, das infolge nicht koplanarer Lagerung aller Atome kein Merichinon bildet<sup>39)</sup>.

E. Weitz, aus der Schule von J. Thiele kommend, hat in hervorragenden Arbeiten das klassische Gedankengut auf  
39) L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1981 [1939].

zahlreichen, nicht nur den hier erwähnten Gebieten<sup>40)</sup> mit außergewöhnlichem Feingefühl und großem Weitblick fortentwickelt und es bis dicht an die Schwelle unserer heutigen, physikalisch fundierten Vorstellungswelt geführt.

Ausgehend vom Phänomen des „metallartigen“ Charakters des Tetraäthylammonium-Radikals<sup>41)</sup>, das allerdings nur in Form seines Amalgams beständig ist, erwartete und fand er auch bei solchen Verbindungen, die er als „doppelte Ammonium-Radikale“ auffaßte, metall-ähnliche, chemische Eigenschaften. Das N,N'-Dibenzyl-dihydropyridylen erwies sich durch die Bildung des (farblosen) Dichlorids bzw. (farbigen) Monohalogenids oder „Halogenürs“ als organisches Analogon eines relativ unedlen Erdalkalimetalls.

Den „Quantensprung“ in die neueren Anschauungen der organischen Chemie mit ihren elektronentheoretischen Vorstellungen und ihrer auf den neueren Erkenntnissen der Atomphysik ruhenden Basis hat E. Weitz bewußt nicht getan, aber die Notwendigkeit hierzu intuitiv erfühlt. Seine Lebensarbeit stellt eine Pionierleistung auf dem Gebiet der Chemie dar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [A 505]

<sup>40)</sup> Siehe hierzu die voranstehende Ausführungen von F. Kroll-pfeiffer.

<sup>41)</sup> Siehe hierzu auch „Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge“, E. Weitz u. Fr. Schmidt, J. prakt. Chemie N. F. 158, 211 [1941].

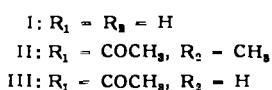
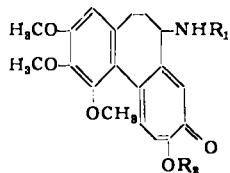
## Zuschriften

### Zur Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure

Von Dr. H. FERNHOLZ

Aus dem Institut für experimentelle Krebsforschung  
der Universität Heidelberg

Trimethyl-colchicinsäure (= Desacetyl-colchicein, I) dient vielfach als Zwischenprodukt bei Versuchen, durch Abwandlung des Colchicins (II) zu antimitotisch wirksameren oder auch therapeutisch geeigneteren Verbindungen zu gelangen, z. B.<sup>1)</sup>:



Die erste Darstellung wurde von Zeisel<sup>2)</sup> beschrieben. Sie geht vom Colchicein (III) aus, das mit konz. Salzsäure erhitzt wird. Diese Methode ist jedoch wenig befriedigend, so daß eine Modifizierung wünschenswert erschien. Eine verbesserte Darstellung wurde inzwischen von Santavy mitgeteilt<sup>3)</sup>. Dabei diente wiederum Colchicein als Ausgangsprodukt (I-Ausbeute: 60–76%). Da aber die Gewinnung des Colchiceins nicht ohne Verluste verläuft, erscheint eine Methode vorteilhafter, die direkt vom Colchicin ausgeht. So konnten neuerdings Raffauf, Farren und Ulliyot<sup>4)</sup> durch Erwärmen des Colchicins mit 20–30 proz. Schwefelsäure Trimethyl-colchicinsäure in 80 proz. Ausbeute erhalten.

Da eigene Versuche ergeben haben, daß eine weitere Steigerung der Ausbeute möglich ist, sei die Methode, nach der wir seit einiger Zeit Trimethyl-colchicinsäure herstellen, kurz beschrieben. Dabei wird Colchicin mit einem Gemisch von Methanol – konz. Salzsäure (1:1) gekocht. Das gleiche Gemisch wurde schon von Windaus<sup>5)</sup> zur Desacetylierung des N-Acetylcolchicins angewandt. Die Ausbeute an reiner Trimethyl-colchicinsäure beträgt durchschnittlich 90%, berechnet auf die Menge des Ausgangspräparates „Colchicum puriss. cryst. Merck“. Dieses Handelspräparat enthält Verunreinigungen, die durch Umkristallisieren aus Essigester entfernt werden können. Reines Colchicin erhält man dabei in

<sup>1)</sup> H. Lettré, diese Ztschr. 59, 218 [1947], 63, 421 [1951].

<sup>2)</sup> S. Zeisel, Mh. Chem., 9, 1 [1888].

<sup>3)</sup> F. Santavy, Chem. Listy 46, 280 [1952].

<sup>4)</sup> Im Druck. Das Manuskript dieser Arbeit stellte Dr. Ulliyot Prof. Dr. Lettré zur Verfügung.

<sup>5)</sup> A. Windaus, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., Mathem.-naturw. Kl., 1919, 16. Abhdg.

90–93 proz. Ausbeute, so daß die hier beschriebene Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure mit praktisch quantitativer Ausbeute verläuft.

Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure: 5 g Colchicin (Merck) wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und nach Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 12 h (über Nacht) am Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde dann mit etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit verd. Natronlauge neutralisiert (pH 6,5–7), wobei sich das Reaktionsprodukt zum großen Teil ausschied. Das Gemisch wurde zweimal mit je 100–150 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung über Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 cm<sup>3</sup> eingeengt. Nach Zugabe von 100–150 cm<sup>3</sup> Methanol kristallisierte die Trimethyl-colchicinsäure in Form gelblicher Nadeln aus. Das Produkt ist fast rein; Fp 160–162 °C. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform – Methanol (1:6): Fp 166–167 °C. Ausbeute: 3,7–3,9 g.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N (343,4) Ber. C 66,45 H 6,17 N 4,08  
Gef. C 66,18 H 6,35 N 3,82

Eingeg. am 8. Juni 1953 [Z 71]

### Eine Molekulargewichtsbestimmung vom Papierchromatogramm

Von Dipl.-Chem. F. W. CONTI

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität Göttingen.

Anlässlich einer Untersuchung über die Inulide der Topinambur<sup>1)</sup> war die Frage nach dem Molekulargewicht verschiedener, erstmalig papierchromatographisch trennbarer Oligosaccharide aufgetaucht. Eine geeignete Methode, die mit den wenigen mg auskommt, welche auf einem Bogen zur Chromatographie aufgetragen werden können, war nicht bekannt. Ein solches Verfahren darf nur wenige mg Substanz erfordern, und es darf keine völlig reine Substanz dazu nötig sein.

Der letztere Grundsatz ist eine Erfahrung dieser Untersuchung. Der Extrakt eines Papierblindwertes lieferte bereits etwa so viel Mole unbekannter Substanzen, wie sich Oligosaccharid auf einer gleich großen Stelle des Chromatogramms findet. Es waren 0,029 bis 0,030 Millimol von 100 cm<sup>2</sup> Papier (Schleicher & Schüll 2043 b). Wohl ist es möglich, daß dieser Wert noch erheblich gemindert werden kann, z. B. durch Herstellung besonderer Papiere, aber ebensoviel wie den Blindwert bei der Zuckerbestimmung wird man ihn ganz ausschalten können.

<sup>1)</sup> F. W. Conti, Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. 96, 335 [1953].