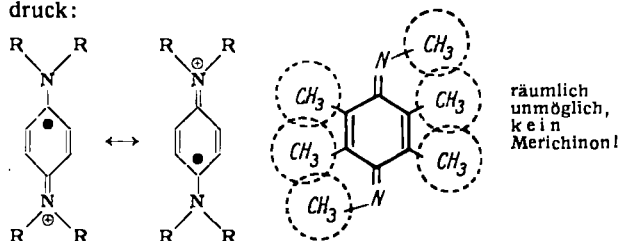


Lediglich das quantitative Ausmaß der Existenz dieser monomolekularen Radikalsalze und die damit zusammenhängenden Fragen sind noch nicht in allen Fällen geklärt. Doch wird davon die Auffassung dieser Stoffe als Radikalsalze (und nicht als Chinhydrone) überhaupt nicht berührt. In der Unmöglichkeit der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



Die Bedeutung der ebenen Raumlage, wie sie die chinoiden Grenzformen fordern, erhellt aus den Versuchen am N,N'-Dimethyl-aminodurol, das infolge nicht koplana- rer Lagerung aller Atome kein Merichinon bildet⁸⁹⁾.

E. Weitz, aus der Schule von J. Thiele kommend, hat in hervorragenden Arbeiten das klassische Gedankengut auf

⁸⁹⁾ L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1981 [1939].

zahlreichen, nicht nur den hier erwähnten Gebieten⁴⁰⁾ 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-Radikals⁴¹⁾, 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-dihydrodipyridylen 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 erfüllt. Seine Lebensarbeit stellt eine Pionierleistung auf dem Gebiet der Chemie dar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [A 505]

⁴⁰⁾ Siehe hierzu die voranstehende Ausführungen von F. Kroll-pfeiffer.

⁴¹⁾ Siehe hierzu auch „Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge“, E. Weitz u. Fr. Schmidt, J. prakt. Chemie N. F. 168, 211 [1941].

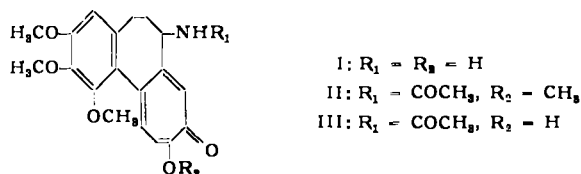
Zuschriften

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.¹⁾:



Die erste Darstellung wurde von Zeisel²⁾ 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 mitgeteilt³⁾. Dabei diente wiederum Colchicein als Ausgangsprodukt (I-Ausbeute: 60–76 %). Da aber die Gewinnung des Colchicins nicht ohne Verluste verläuft, erscheint eine Methode vorteilhafter, die direkt vom Colchicin ausgeht. So konnten neuerdings Raffauf, Farren und Ulyot⁴⁾ durch Erwärmen des Colchicins mit 20–30proz. Schwefelsäure Trimethyl-colchicinsäure in 80proz. 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 Windaus⁵⁾ zur Desacetylierung des N-Acetylcolchinols angewandt. Die Ausbeute an reiner Trimethyl-colchicinsäure beträgt durchschnittlich 90 %, berechnet auf die Menge des Ausgangspräparates „Colchicin puriss. cryst. Merck“. Dieses Handelspräparat enthält Verunreinigungen, die durch Umkristallisieren aus Essigester entfernt werden können. Reines Colchicin erhält man dabei in

90–93proz. 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 cm³ Methanol gelöst und nach Zusatz von 30 cm³ konz. Salzsäure 12 h (über Nacht) am Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde dann mit etwa 100 cm³ Wasser versetzt und mit verd. Natronlauge neutralisiert (p_H 6,5–7), wobei sich das Reaktionsprodukt zum großen Teil ausschied. Das Gemisch wurde zweimal mit je 100–150 cm³ Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung über Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 cm³ eingedunstet. Nach Zugabe von 100–150 cm³ 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.

C₁₈H₂₁O₅N (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.

Anlaßlich einer Untersuchung über die Inuline der Topinambur¹⁾ 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 cm² Papier (Schleicher & Schüll 2043 b). Wohl ist es möglich, daß dieser Wert noch erheblich gemindert werden kann, z. B. durch Herstellung besonderer Papiere, aber ebensowenig wie den Blindwert bei der Zuckerbestimmung wird man ihn ganz ausschalten können.

¹⁾ F. W. Conti, Z. Lebensm.-Unters. u. Forschg. 96, 335 [1953].

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

²⁾ S. Zeisel, Mh. Chem. 9, 1 [1888].

³⁾ F. Santavy, Chem. Listy 46, 280 [1952].

⁴⁾ Im Druck. Das Manuskript dieser Arbeit stellte Dr. Ulyot Prof. Dr. Lettré zur Verfügung.

⁵⁾ A. Windaus, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., Mathem.-naturw. Kl., 1919, 16. Abhdlg.