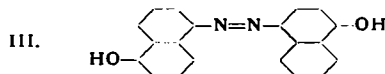
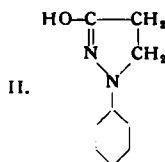
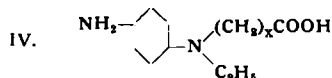


Lumiere aufgestellten und von Kendall verallgemeinerten Entwicklerregel dar, um auch Entwickler wie z. B. 1-Phenyl-pyrazolidon-3 (II) oder Verbindungen wie III²⁾ in diese Regel einzubeziehen.



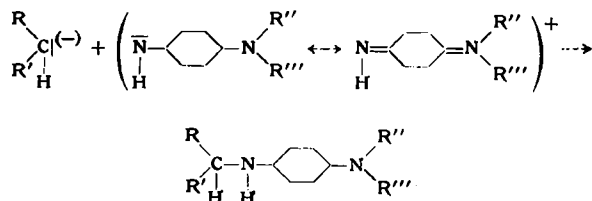
Substituenten in der Farhentwicklermolekel wirken im wesentlichen durch die Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am primären Stickstoff und die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung der oxydierten Form. Z. B. steigt das Entwicklungsvermögen bei einem Farhentwickler der allgemeinen Formel IV von $x = 1$ bis $x = 5$ an, um dann aus kolloidchemischen Gründen



wieder abzufallen. Die Einführung der elektronenanziehenden COOH-Gruppen bewirkt eine Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am primären Stickstoff im Sinne eines elektrostatischen Feldeffektes, so daß es für den Reduktionsvorgang nicht mehr im vollen Umfang zur Verfügung steht.

Beim Reduktionsvorgang selbst werden stufenweise zwei Elektronen an das Ag-Ion unter gleichzeitiger Dissoziation eines Protons abgegeben und das entstehende positive Chinondiimin tritt beim Kupplungsvorgang in erster Stufe mit dem Carbeniat-Ion der Kupplermolekel in eine Art Ionenbeziehung, aus der sich

Gleichg. 1



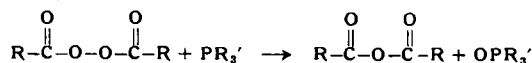
dann unter Einlagerung des einsamen Elektronenpaares des Carbeniat-Ions in die Oktettlücke des primären Stickstoff die Leukoverbindung des Farbstoffes bildet (Gleichg. 1), die durch weiteren oxydierten Entwickler zum Azomethin oder Indoanilin-Farbstoff oxydiert wird. Der Kupplungsvorgang steht formal in Analogie zur Azokupplung. [VB 542]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 17. Dezember 1958

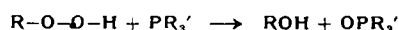
L. HORNER, Mainz: *Dreiwertige phosphor-organische Verbindungen als Hilfsmittel der organischen Chemie.*

Diacylierte Peroxyde werden durch tert. Phosphine in Säureanhydride und Phosphinoxide umgewandelt:



Gemischte Säureanhydride sind nach diesem Verfahren in guter Ausbeute und hoher Reinheit zugänglich.

Alkylhydroperoxyde (auch ungesättigte), werden durch tert. Phosphine bei Zimmertemperatur in inertem Lösungsmittel praktisch quantitativ in die entsprechenden Alkohole überführt:



Dialkylperoxyde und Endoperoxyde lassen sich nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 100°C in die zugehörigen offenen oder cyclischen Äther umwandeln. Der bemerkenswert große Unter-

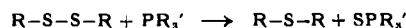
²⁾ B. P. 646376.

schied in der Reaktivität mono- und dialkylierter Peroxyde läßt sich zur Aufklärung von Autoxydationsvorgängen nutzbar machen.

Oxyalkyl-hydroperoxyde und Ozonide liefern in guter Ausbeute die entsprechenden Mono- bzw. Diacarbonyl-Verbindungen.

Persäuren und deren Ester setzen sich mit tert. Phosphinen glatt zu Säuren bzw. Estern um.

Disulfide (vgl. auch die Untersuchungen von A. Schönberg und F. Challenger) reagieren mit tert. Phosphinen wie folgt:



Dibenzoylcystin ergibt glatt Dibenzoyl-lanthionin.

p-Chinon, o-Chinone und p-Chinon-benzolsulf-imin addieren tert. Phosphine zu isolierbaren Enol-phosphonium-betainen, deren Hydrolyse die zugehörigen Dihydro-Verbindungen und Phosphinoxid ergibt. Dibenzoyläthylene (cis und trans) verhalten sich analog.

Auch o-Dinitrobenzol und o-Nitrobenzaldehyd addieren tert. Phosphine. Die isolierbaren Addukte sind innere Salze.

Diazoniumsalze treten mit tert. Phosphinen zu labilen, farbigen Addukten zusammen, welche in Abwesenheit von überschüssigem tert. Phosphin in Stickstoff, Phosphinoxid und die dem Diazoniumsalz entsprechende H-Verbindung zerfallen. (Reduktive Desaminierung).

Mit überschüssigem tert. Phosphin werden Diazoniumsalze in die farblosen, beständigen und gut kristallisierten Arylhydrazyl-phosphoniumsalze überführt, welche bei der Hydrolyse in Arylhydrazine und Phosphinoxid zerfallen. Gegen Reduktionsmittel labile Gruppierungen (z. B. NO₂) bleiben unberührt. Die Umsetzung ist einfach, die Ausbeute an Arylhydrazinen vorzüglich.

Azide setzen sich mit tert. Phosphinen zu Phosphin-iminen um (Staudinger). Diese Reaktion ist zur Einführung prim. Amino-Gruppen geeignet. Über die Stufen der Halogenide, Azide, Phosphin-imine lassen sich in vorzüglicher Ausbeute eine Reihe von Aminosäuren gewinnen. Für die Phosphin-imine wird die polare Strukturformel begründet.

Tert. Phosphine lagern sich spontan an ausreichend polarisierte C-C-Doppelbindungen an (z. B. Vinyliden-dinitril und Derivate). Acrylnitril polymerisiert nach einem anionotropen Mechanismus bereits bei -70 °C. Wasser bewirkt Kettenabbruch; O₂ ist ohne Einfluß. Die Polymeren enthalten pro Kette ein P-Atom.

In einer Reihe von Verbindungen (z. B. Azlaktone, Benzalbarbitursäure u. a.) sind Doppelbindungen durch das Aromatisierungsbestreben (Einbeziehung eines weiteren Elektronenpaares zum Aufbau einer cyclischen Mesomerie) nachbarständiger Ringe so stark polarisiert, daß mit tert. Phosphinen eine Adduktbildung eintritt. Auch Cyclohexadien liefert mit tert. Phosphinen unter geeigneten Bedingungen ein isolierbares Addukt 1:1!

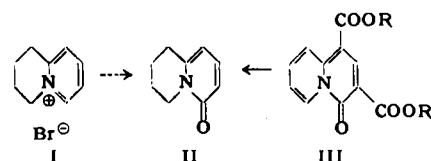
H. [VB 531]

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig

am 80. November 1958

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Reaktionen von Pyridin-Derivaten.*

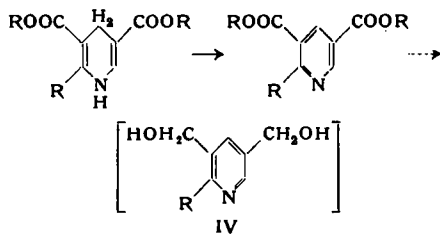
Im Hinblick auf eine Synthese des Cytisins wurde die Oxydation von substituierten Pyridiniumsalzen untersucht. Substituenten in β-Stellung lenken den Eintritt der C=O-Gruppe in die Nachbarstellung, α-substituierte Pyridiniumsalze geben keine Pyridone. So konnte das Salz I nicht in das Tetrahydro-chinolizon (II) überführt werden:



Diese Verbindung, die einen Teil der Cytisin-Molekel darstellt, wurde durch partielle Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung von III erhalten. III entsteht durch Kondensation von β-Pyridyl-essigester und Äthoxymethylen-malonester mit Natriumäthylat. Die gleiche Substanz wurde inzwischen auch von V. Boekelheide und J. Lodge¹⁾ durch thermische Kondensation dargestellt. Für die Synthese des Cytisins selbst müßte das Diol IV dargestellt werden. Es zeigte sich jedoch, daß Pyridin-Derivate mit negativen Substituenten in 3- und 5-Stellung bei der Reduk-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 3681 [1951].

tion mit Lithiumaluminiumhydrid nicht die Diöle vom Typ IV geben, sondern die 1,4-Dihydro-Verbindungen³⁾:



W. AWE und H. STOHLMANN, Braunschweig: Die Einwirkung von Brom auf 1-(Oxy-phenyl)-2-alkylamino-äthane und -propane (vorgetr. von W. Awe).

1-(4'- bzw. 3'-Oxy-phenyl)-2-alkylamino-äthane(-1) oder -propane(-1) werden vielfach als Arzneimittel verwendet (Sympatol, Suprifen, Adrianol, Effortil, Dilatol, Vasculat u. a.). Die Analytik ist wenig bekannt. Bromatometrische Bestimmungen konnten so durchgeführt werden, daß diese Alkanolamine jetzt mit $\pm 1\%$ Genauigkeit bestimmbar sind. Die Einwirkung von Brom ist p_H -abhängig. Präparativ ergab die Weiterverfolgung der Titrationsergebnisse, daß die (p-Oxy-phenyl)-alkanolamine zunächst in 2',6'-Dibrom-Derivate, die (m-Oxy-phenyl)-alkanolamine in 2',4',6'-Tribrom-Derivate übergeführt werden.

In schwach saurer Reaktion (wie im Titrationsverfahren) und bei niedrigerem p_H entstehen praktisch ausschließlich das Di- bzw. Tribrom-Derivat. Am Sympatol wurde in sehr schwach saurer oder neutraler Lösung eine Spaltung zu Tribromphenol beobachtet. In alkalischer Lösung wirkt Hypobromit auf (p-Oxy-phenyl)-alkanolamine sofort spaltend, indem hier 4-Oxybenzaldehyd entsteht, der bei weiterer Einwirkung von Brom nach dem Ansäuern in 2,6-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd übergeht. — Durch Spaltung der m-Oxy-Verbindungen in alkalischer Lösung entsteht in entspr. Reaktionsfolge Tribrom-m-oxy-benzaldehyd. — 1-(4'-Oxy-phenyl)-2-methylamino-propan (Veritol) läßt sich ebenfalls bromatometrisch erfassen. Es entsteht das 2',6'-Dibromderivat. Da hier ein Alkylamin vorliegt, wird in alkalischer Lösung keine Bildung von „Oxybenzaldehyd“ beobachtet. Das Dibrom-derivat ist zum Unterschied von Dibromsympatol und ähnlichen bromierten Alkanolaminen nicht in Ammoniak löslich.

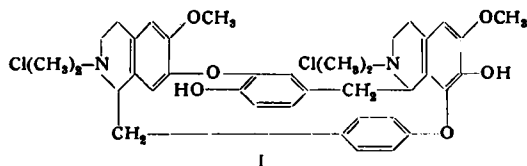
Die Untersuchungen ergaben auch für das zu den Phenyl-alkanolaminen zu rechnende Antibiotikum Chloromycetin eine bromatometrische Bestimmungsmethode nach Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe. P. [VB 540]

Chemisches Kolloquium der Universität Heidelberg

am 21. Januar 1954

P. KARRER, Zürich: Neues über Calebassen-Curare.

Man teilt die Curare-Alkaloide, die Pfeilgifte der südamerikanischen Eingeborenen, nach ihrer Verpackungsart in Tubo-, Topf- und Calebassencurare ein. Jede Art ist pharmakologisch verschieden wirksam. Tubocurare wird aus Chondodendron-Arten gewonnen. Dem Hauptalkaloid I, der quartären Base des Curarins, liegt ein Bis-benzyl-isochinolin-Ringsystem zu Grunde.



Calebassencurare ist die wirksamste und giftigste Art, die letale Dosis ist $1/3$ –1 mg/kg Frosch. Sie wird aus Strychnos-Ausgüssen bereitet. Die chemische Bearbeitung wird erschwert durch die stark wechselnde Zusammensetzung je nach Herkunft des Curare und die große Zahl schwer trennbarer Isomere. 30 quartäre Ammoniumbasen wurden chromatographisch nachgewiesen. H. Wieland chromatographierte die Alkaloide als Reineckate an Al_2O_3 -Säulen. P. Karrer und Mitarbeiter entwickelten ein neues Trennverfahren: die Verteilungschromatographie an Cellulosepulver. Sie arbeiteten ein Jahr und drei Monate an der Isolierung von 23 teils kristallisierten Alkaloiden, von denen zwei Drittel

erstmalig rein erhalten wurden. Im Chromatogramm ließen sich vier große Gruppen erkennen, die nach den jeweiligen Hauptalkaloiden benannt werden: Curarin, Calebassin, Toxiferin und Fluorocurin. Auf Grund der Adsorptionsspektren unterteilte er die Alkaloide nach ihren chromatophoren Gruppen in acht Arten.

Karrer konnte aus den Abbauprodukten bei der Zinkstaubdestillation aus UV- und UR-Spektren ermitteln, daß das Curarin, das Hauptalkaloid des Calebassencurare, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, ein quartäres und ein zu einem Indol-Ring gehöriges Stickstoffatom enthält. Die Spektren von Calebassin, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, deuten auf eine Verwandtschaft mit Strychnin hin. Aus den Abbauprodukten β -Äthylindol und Isocchinolin kann man beim Toxiferin, $C_{20}H_{25}ON_2^+$, auf einen Indol-Typus schließen. Die Spektren vom Fluorocurin, $C_{20}H_{25}O_2N_2^+$, ähneln denen von Indoxylderivaten. Ein Dehydrierungsprodukt vom Fluorocurin ist das Mavaurin; es kommt stets vergesellschaftet mit ihm vor und scheint in genetischem Zusammenhang mit ihm zu stehen.

Es ist bekannt, daß die starke pharmakologische Wirkung der Curare-Alkaloide von der quartären Ammonium-Gruppe ausgeht. Die Theorie von O. Pekkol, daß die quartäre Gruppe erst bei der Bereitung des Calebassencurare durch Methylierung der in der Pflanze vorkommenden tertiären Amine gebildet wird, wurde von Karrer widerlegt. Er untersuchte die Rindenalkaloide der Strychnos-Arten und fand im Papierchromatogramm alle vier Gruppen der Calebassen-Alkaloide vertreten. 5–7% der Alkaloide sind wirksam.

Die pharmakologische Wirkung besteht in einer Lähmung der quergestreiften Muskeln. Der Angriffspunkt ist die motorische Endplatte; Curare schwächt den Endplattenstrom so stark, daß er nicht mehr zur Erregung des Muskels ausreicht. Die Wirkung wird durch Eserin aufgehoben. Man benutzt Curare zur Muskelerlähmung bei chirurgischen Eingriffen und in der Psychiatrie zur Aufhebung des Elektroschocks. Die Toxizität schwankt zwischen 0,3–20 mg/kg. Bei Injektion von radioaktivem Nor-Curarin wurden nach drei Stunden 25% im Harn gefunden, vom Rest konnte der größte Teil in Galle, Leber und Niere nachgewiesen werden.

Auch Strychnos-Alkaloide haben curarisierende Wirkung, aber erst in hundert- oder tausendfach größerer Dosis. Die Ähnlichkeit von Curare- und Strychnin-Alkaloiden zeigt sich also auch in der Wirkung. W. [VB 538]

GDCh-Ortsverband München

am 28. Februar 1954

G. HESSE, R. WÄCHTER und H. KAUTH, Erlangen und Freiburg/Br.: Fraßlockstoffe beim Fichtenrüsselkäfer¹⁾.

Der Große Braune Fichtenrüsselkäfer, *Hylobius abietis* L., findet seine Futterpflanze mit Hilfe des Geruchssinns. Er frißt Papier, das mit dem Preßsaft von Nadeln oder Rinde getränkt wurde. Mit diesem Test werden drei Faktoren aufgefunden, deren Zusammenwirken das Verhalten der Tiere bestimmt: 1.) Ein Schreckstoff (repellent), der im Fichtenharz enthalten ist, vertreibt die Tiere bei genügender Konzentration; die gleiche Wirkung hat α -Pinen. 2.) Starker Fraß kommt nur in Anwesenheit wasserlöslicher „Geschmacksstoffe“ zustande. Diese wurden als Glucose, Fructose und Saccharose erkannt, die in Mengen von 5–15% im Preßsaft vorkommen. Sie haben keinerlei Fernwirkung. 3.) Anlockend wirkt der schwer wasserdampf-flüchtige Lipid-Anteil aus Fichtennadeln und -bast. In diesem wurde nach Verseifung Methanol sowie die folgenden Säuren sicher nachgewiesen und ihre Grenzverdünnungen bestimmt:

	Säure	Methylester
Palmitinsäure	1 : 10 ⁶	1 : 10 ⁸
Stearinsäure	1 : 10 ⁶	1 : 10 ⁸
Ölsäure	1 : 10 ⁷	1 : 10 ¹⁰
Linolsäure	1 : 10 ⁸	1 : 10 ¹¹
Linolensäure	1 : 10 ⁹	1 : 10 ¹²

Diese Zahlen gelten nur, wenn sich die Stoffe auf feuchter Unterlage befinden; in trockenem Zustand ist ihre Wirkung viel geringer. — Innerhalb der untersuchten Reihe tritt also mit jeder hinzukommenden Doppelbindung eine Verzehnfachung der Wirkung ein; die Ester der ungesättigten Säuren sind jeweils tausendmal wirksamer als diese selbst. Das Acetat des Linolensäurealkohols, das sich vom Linolensäure-methylester nur durch die Umstellung der Carboxyl-Gruppe unterscheidet, ist vollkommen

³⁾ F. Bohlmann u. M. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 1419 [1953].

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.