

wobei amorphes, bislang nicht sicher bekanntes $(\text{H}_2\text{NHg})\text{F}$ fast quantitativ zurückbleibt.

Beim Einengen methanolischer Lösungen von (II) in Glasgefäßen entstand $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6$, das sich ebenfalls aus H_2SiF_6 und Pyridin gewinnen läßt. Es ist hygroskopisch, gut löslich in Wasser, weniger in heißem CH_3OH . Aus HgO , wäßriger H_2SiF_6 und Pyridin entsteht schwerlösliches $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 110°C und 3 Torr das Kristallwasser abgibt. Auch die kristallinen wasserlöslichen Fluoborate: nicht hygroskopisches $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{BF}_4$, ferner $\text{Hg}(\text{Py})_n(\text{BF}_4)_2$ ($n = 2, 3$ oder 4) wurden dargestellt.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten fortgesetzt; über die vorliegenden Ergebnisse wird demnächst ausführlich berichtet.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 230]

Darstellung von Imino-Quecksilber(II)-halogeniden und Derivaten

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. G. WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Imino-Hg(II)-bromid $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ wurde 1910 von R. Widmann¹) aufgefunden, 1952 von W. Rüdorff und K. Brodersen²) neu dargestellt, röntgenographisch untersucht und strukturell als $[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]\text{Br} \cdot \text{HgBr}_2$ erkannt. Mit Hilfe der Umsetzung



konnte hier H. Gutsche erstmals $\text{HN}(\text{HgCl})_2$, auf anderem Wege auch dessen Äthyl-Derivat, gewinnen. G. Weiss stellte nach obiger Gleichung Imino-Hg(II)-halogenide dar, in denen $\text{R} = \text{H}$, C_6H_5 , C_6H_4 , C_6H_3 , Naphthyl- und NH_2 , $\text{Hal} = \text{Cl}$ oder Br sein kann. Die Umsetzungen wurden mit wäßrigen Suspensionen von frisch gefälltem HgO und geringem (NH_3R) -Hal-Überschuß bei entspr. Temperaturen vorgenommen. Jodide oder Rhodanide konnten nicht erhalten werden.

Die Verbindungen sind staubfeine, voluminöse, farblose bis gelbe, mehr oder weniger lichtempfindliche Pulver, in heißer $2n$ HCl unter Zersetzung löslich. $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ ist gegenüber kaltem Wasser einigermaßen beständig, das grünlich-gelbe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HgCl})_2$ verträgt in wäßriger Suspension sogar Temperaturen bis 80°C . Bei den Äthyl-Verbindungen gelang es, Hydrolyseprodukte zu fassen, deren Zusammensetzung recht gut der Formel $[\text{Hg}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH} \cdot \text{HgHal}_2$ entspricht.

Die oben formulierte Umsetzung vollzieht sich so, daß z. B. aus $(\text{NH}_3\text{R})\text{Cl}$ und gelbem HgO primär $(\text{HgNHR})\text{Cl}$ und daraus mit HgCl_2 erst $\text{R} \cdot \text{N}(\text{HgCl})_2$ entsteht. Derselben Reaktionsmechanismus folgt auch die Rüdorff und Brodersen²) gelungene $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ -Darstellung aus HgBr_2 und NH_3 in Gegenwart von NH_4Br .

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 232]

Über Hydrazin-Iso-disulfonate

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. H. TISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Neben freier $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ und deren Salzen³) sind bislang nur noch Hydrazin-disulfonate⁴) bekannt, denen man symmetrische Struktur $\text{MeO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ zuschreibt.

Durch Einwirkung von Sulfo-peramidsäure $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}^5$) auf $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ist es gelungen, isomere, asymmetrisch gebaute Hydrazin-iso-disulfonate $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ zu erhalten. Mit etwa 45% Ausbeute entsteht $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das im Gegensatz zur symmetrischen Verbindung $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wasserfrei kristallisiert. Von Lauge wird das Iso-disulfonat langsam unter N_2 -Entwicklung in Sulfid überführt. Mit $\text{Hg}(\text{I})$ -nitrat entsteht farbloses, in Wasser schwer lösliches $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{SO}_3\text{Hg})$, während Hg_2^{2+} mit symmetrischen $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Me})_2$ einen gelben Niederschlag erzeugt.

Durch Umsatz des asymmetrischen K-Salzes mit Ba-acetat wurde in Wasser schwer lösliches, weniger beständiges $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und daraus das Na- und NH_4 -Salz gewonnen, die abweichend von ihren symmetrisch gebauten Isomeren ebenfalls wasserfrei kristallisieren.

Endlich wurde aus $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ durch weitere Sulfonierung in guter Ausbeute $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie in geringer Menge ein Tetrasulfonat isoliert.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 231]

¹) R. Widmann, Z. anorg. allg. Chem. 68, 1 [1910].

²) W. Rüdorff u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 [1952]; Z. Naturforsch. 9b, 164 [1954].

³) W. Traube u. A. Vockerdt, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 938 [1914].

⁴) E. Stollé u. K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4523 [1904].

⁵) R. Konrad u. L. Fellens, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 137 [1926].

⁶) F. Sommer, O. F. Schulz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. 147, 143 [1925].

Ein neuer Weg zum Diazomethan

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. D. LUDSTECK
und Dipl.-Chem. W. RUNDEL

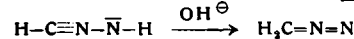
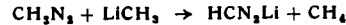
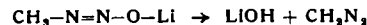
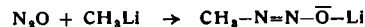
Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

Im Verlauf unserer Untersuchungen an Diazomethanen¹) erschien es von präparativem Interesse, eine einfache neue Methode zur Gewinnung von Diazomethan zu besitzen. Die Analogie des Elektronen-Aufbaus des von uns dargestellten Iso-diazomethans zur Stickstoffwasserstoffsäure legt eine weitere Analogie zum Elektronen-Aufbau des Di-stickstoffmonoxyds nahe:



Leitet man Di-stickstoffmonoxyd unter Kühlung in ätherische Methyl-lithium-Lösung ein, so fällt nach einiger Zeit ein farblos-weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abgetrennt. Er zeigt den charakteristischen Geruch des Diazomethyl-lithiums bzw. des Iso-diazomethans. Behandelt man diesen Niederschlag nach Übersichten mit frischem Äther mit 50%iger Kalilauge, so nimmt die Ätherschicht beim Umschütteln eine gelbe, grünstichige Farbe an. Die Ätherlösung methyliert z. B. m-Nitro-benzoesäure zu dem entsprechenden Methyl-ester, nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat.

Wir nehmen an, daß sich gemäß den Erfahrungen auch anderer Autoren²) zunächst das Methyl-diazotat bildet, das aber sehr unbeständig ist und z. T. bereits während des Einleitens des N_2O Lithiumhydroxyd unter Diazomethan-Bildung abgespalten. Das Diazomethan gibt mit Methyl-lithium das Diazomethyl-lithium³), dessen alkalische Hydrolyse über das Iso-diazomethan wieder zum Diazomethan führt:



Ein Versuch mit Phenyl-lithium⁴) ergibt, daß sich auch hier zunächst das Diazotat bildet, dessen vermutlich radikalischer Zerfall und Reaktionsweise zahlreiche Folgeprodukte gibt.

Die ausführliche Beschreibung unserer Diazomethan-Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Eingeg. am 24. Aug. 1955 [Z 233]

Die Konstitution des Despeptido-actinomycins

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. H. MUXFELDT

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie kürzlich mitgeteilt¹), ist das beim Baryt-Abbau der Actinomycine entstehende Despeptido-actinomycin²) ein Dioxymethyl-acridon-chinon-(5,8) (I). Auf Grund folgender Befunde gelang es nunmehr, auch die Stellung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen festzulegen.

Da Despeptido-actinomycin gegen Alkali sehr beständig ist, sich mit Methanol-Salzsäure nicht verestern läßt und mit Hypojodit unter Entfärbung 0,9 Mol Jodoform gibt, muß eine Methyl-Gruppe im Chinon-Ring stehen. Für die Anordnung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen gibt es auch dann noch 24 verschiedene Möglichkeiten. Durch stufenweisen Abbau hier eine Auswahl zu treffen, schien auf Grund von Vorversuchen aussichtslos. Deshalb wurde versucht, dieses Ziel spektroskopisch zu erreichen.

Despeptido-actinomycin läßt sich durch Reduktion seines chinoniden Systems und anschließende Methylierung in ein blaßgelbes, kristallisiertes Derivat vom Fp 184°C überführen, das seiner Entstehung und Analyse nach ein Tetramethoxy-dimethyl-acridon ist. Wie an einer größeren Zahl von Methoxy-acridonen und Methyl-acridonen gezeigt werden konnte, hängt die Lage ihrer Absorptionsmaxima in gesetzmäßiger Weise von Zahl und Stellung der Methoxy- und Methyl-Gruppen ab und kann additiv aus den „Verschiebungsbeiträgen“ der einzelnen Methoxy-Gruppen berechnet werden. Durch Anwendung dieser spektroskopischen

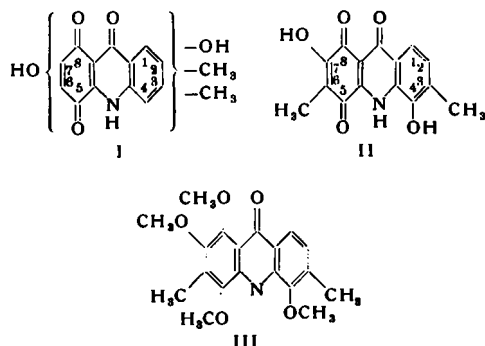
¹) E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954]; 88, 921 [1955]; E. Müller u. W. Rundel, Chem. Ber. 88, 917 [1955].

²) E. Zerner, Mh. Chem. 34, 1609 [1913]. — W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 [1928]. — F. M. Beringer u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953]. — R. Meier, Chem. Ber. 86, 1483 [1953]; ferner Vortragsreferat, diese Ztschr. 66, 341 [1954]; R. Meier u. K. Rappold, diese Ztschr. 65, 560 [1953].

³) H. Brockmann u. H. Muxfeldt, Naturwissenschaften 41, 500 [1954].

⁴) H. Brockmann u. N. Grubhofer, Naturwissenschaften 37, 494 [1950]; Chem. Ber. 86, 1407 [1953]; H. Brockmann u. K. Vohwinkel, Naturwissenschaften 41, 258 [1954].

Erfahrungen auf das Absorptionsspektrum des aus Despeptido-actinomycin erhaltenen Tetramethoxy-dimethyl-acridons hat sich die Zahl der für diese Verbindung in Betracht kommenden Formeln auf vier reduzieren lassen. Zwei von ihnen tragen die Methyl-Gruppen in 3,7-Stellung und sind somit Verbindungen, bei deren Zinkstaub-Destillation das Auftreten von 3,7-Dimethylacridin zu erwarten ist. Da wir bei der Zinkstaub-Destillation von Despeptido-actinomycin eine kristallisierte Verbindung vom Fp 121–122 °C erhielten, synthetisches 3,7-Dimethyl-acridin aber bei 175 °C schmilzt, entfielen auch die beiden eben genannten Formeln, so daß für das methylierte Reduktionsprodukt und damit auch für Despeptido-actinomycin nur noch zwei Strukturen in Frage kamen. Zwischen ihnen konnte mit Hilfe der Bleiacetat-Reaktion entschieden werden.



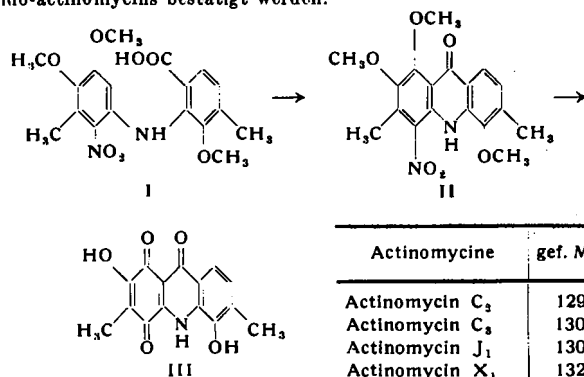
Versetzt man eine methanolische Lösung von Despeptido-actinomycin mit Blei(II)-acetat, so färbt sie sich blauviolett, und ein indigoblauer Niederschlag fällt aus. Diese Reaktion geben, wie wir an unseren Modellschubstanzen zeigen konnten, nur solche Acridon-chinone, in denen eine Oxy-Gruppe an C₂ oder C₄ steht. Damit bleibt für Despeptido-actinomycin allein Formel II und für sein methyliertes Reduktionsprodukt Formel III übrig. Die für III aus den „Verschiebungsbeiträgen“ der Methoxy- und Methyl-Gruppen berechnete Lage des langwelligsten Absorptions-maximums (403,5 mμ) stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der für das Reduktionsprodukt gefundenen (403 mμ) überein.

Eingeg. am 24. August 1955 [Z 236]

Die Synthese des Despeptido-actinomycins

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. H. MUXFELDT
Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Für Despeptido-actinomycin wurde in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ die Konstitutionsformel III abgeleitet. Sie konnte durch die auf folgendem Wege gelungene Synthese des Despeptido-actinomycins bestätigt werden.



Aus 2-Nitro-3-methoxy-4-methyl-benzoesäure wurde durch Reduktion 2-Amino-3-methoxy-4-methyl-benzoesäure und daraus nach Sandmeyer 2-Chlor-3-methoxy-4-methyl-benzoesäure dargestellt. Kondensation des Kaliumsalzes dieser Säure mit 6-Nitro-5-amino-2,3-dimethoxy-toluol nach Jourdan-Ullmann lieferte das in goldgelben Prismen vom Fp 212–213 °C kristallisierende Diphenylamin-carbonsäure-Derivat I. Durch Ringschluß der Carboxy-Gruppe entstand daraus 5-Nitro-4,7,8-trimethoxy-3,6-dimethyl-acridon (II) (orangefarbene Nadeln vom Fp 195–197 °C), das mit Raney-Nickel hydriert unter Auf-

¹⁾ H. Brockmann u. H. Muxfeldt, diese Ztschr. 67, 617 [1955].

nahme von 3 Mol Wasserstoff in das leicht zersetzliche 5-Amino-4,7,8-trimethoxy-3,6-dimethyl-acridon (hellgelbe, unter Zers. bei 183–188 °C schmelzende Nadeln) überging. Bei seiner Entmethylierung mit siedender Bromwasserstoffsäure fiel das kristallisierte, gelbe Hydrobromid des 5-Amino-4,7,8-trioxy-3,6-dimethyl-acridons aus, das in alkalischem Methanol mit Luftsauerstoff dehydriert wurde. Das im Reaktionsprodukt neben 4,7-Dioxy-3,6-dimethyl-acridonechinon-(5,8) (III) vorhandene Chinonimin von III wurde durch Verseifung mit Eisessig-HBr ins Chinon III übergeführt. Nach chromatographischer Reinigung kristallisierte III aus Chloroform in tiefroten Rhomben, die im Spektrum des sichtbaren sowie UV- und UR-Gebietes vollkommen mit Despeptido-actinomycin übereinstimmen. Das gelbe, kristallisierte Diacetat von III schmilzt wie das Diacetat des Despeptido-actinomycins bei 190 °C und gibt im Gemisch mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. Damit ist die Despeptido-actinomycinformel III vollkommen gesichert.

Eingeg. am 24. August 1955 [Z 237]

Molekulargewichtsbestimmung der Actinomycine und ihrer Abbauprodukte durch Redox titration

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN
und Dipl.-Chem. K. VOHWINKEL

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Actinomycine lassen sich dank ihres chinoiden Charakters durch katalytische Hydrierung leicht zu hellgelben Leukoverbindungen reduzieren, die an der Luft wieder in das Ausgangsmaterial übergehen. Infolgedessen kann das Äquivalentgewicht und – unter der Voraussetzung, daß nur ein chinoides System vorhanden ist – auch das Mol.-Gew. der Actinomycine recht genau durch katalytische Hydrierung ermittelt werden¹⁾.

Bei Untersuchungen über die Redoxpotentiale²⁾ der Actinomycine und ihrer Abbauprodukte fanden wir, daß man an Stelle der katalytischen Hydrierung mit Vorteil auch die Redox titration zur Mol.-Gew.-Bestimmung der Actinomycine und ihrer Abbauprodukte verwenden kann. Die Gefahr, daß außer dem chinoiden System noch andere Gruppen reduziert werden, ist hier noch geringer als bei der Hydrierung. Als Reduktionsmittel verwendeten wir Titan(III)-chlorid in 50proz. Essigsäure sowie Chrom(II)-acetat in 70proz. Methanol. In beiden Fällen wurden die orangefarbenen Actinomycin-Lösungen ohne Auftreten einer andersfarbigen Zwischenstufe hellgelb. Nach Rückoxydation an der Luft zeigte ihr Papierchromatogramm unverändertes Actinomycin.

Bei Einsatz von 5–15 mg Substanz läßt sich das Äquivalent- bzw. Mol.-Gew. der Actinomycine durch Redox titration auf ± 2,5 % genau bestimmen, bei größeren Einwaagen auf ± 1 %. Da kein Grund besteht, den Actinomycinen mehr als ein chinoides System zuzuschreiben, sind die für verschiedene Actinomycine³⁾ gefundenen Reduktions-Äquivalentgewichte (Mittelwerte mehrerer Bestimmungen) in der folgenden Tabelle als Mol.-Gew. angeführt. Sie stimmen bei 5 Actinomycinen innerhalb der Fehlergrenze überein. Einen deutlich größeren Wert zeigt nur Actinomycin X_{0β}⁴⁾, das auch in chemischer Hinsicht (Bildung eines Acetates, Gehalt an Oxy-prolin) eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Die Zahlen für Actinomycin C₂ und C₃ stimmen befriedigend mit dem für Actinomycin C durch potentiometrische Perchlorsäure-Titration ermittelten Wert 1335⁵⁾ überein. Durch katalytische Hydrierung wurde für das Mol.-Gew. von Actinomycin C früher 1250 ± 50 gefunden.

Actinomycine	gef. Mol.-Gew.	Abbauprodukte der Actinomycine	gef. Mol.-Gew.
Actinomycin C ₂	1296 ± 35	Desamino-actinomycin C**)	1308 ± 35
Actinomycin C ₃	1307 ± 35	Actinocyl-threonin-methylester**)	475 ± 13 (ber. 458,4)
Actinomycin J ₁	1305 ± 35	Actinocinlin**)	282 ± 7 (ber. 285)
Actinomycin X ₁	1320 ± 35	Despeptido-actinomycin*)	290 ± 8 (ber. 285)
Actinomycin X ₂	1307 ± 35		
Actinomycin X _{0β}	1393 ± 35		

*) TiCl₃ in 50proz. Eisessig.

***) Cr(OOCCH₃)₂ in 70proz. Methanol.

Bei der Redox titration der Desamino-actinomycine⁶⁾ mit Chrom(II)-acetat in 70proz. Methanol färbte sich die orangefarbene Lösung zunächst tiefgrün und dann hellgelb. Wie nach den che-

¹⁾ H. Brockmann, N. Grubhofer, W. Kass u. H. Kalbe, Chem. Ber. 84, 260 [1951].

²⁾ Diplomarbeit K. Vohwinkel, Göttingen 1955.

³⁾ Vgl. H. Brockmann u. H. Gröne, Chem. Ber. 87, 1036 [1954].

⁴⁾ H. Brockmann u. G. Pampus, diese Ztschr. 67, 519 [1955].

⁵⁾ H. Brockmann u. E. Meyer, Chem. Ber. 86, 1519 [1953].

⁶⁾ H. Brockmann u. B. Franck, Chem. Ber. 87, 1767 [1954].