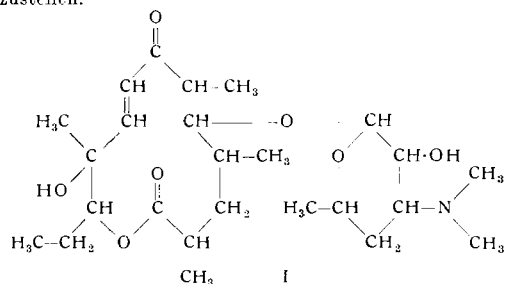


H. Brockmann und W. Henkel gefundene Antibioticum Pikromycin, das am längsten bekannte Makrolid, Konstitutionsformel I aufzustellen.



[VB 890]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 14. Januar 1957

H. ZINNER, Rostock: Synthesen mit Aldose-mercaptalen.

Die Aldose-mercaptale lassen sich allgemein bei tiefer Temperatur mit Benzoylchlorid in Pyridin zu den Monobenzoyl-aldose-mercaptalen, mit p-Nitro-benzoylchlorid zu Mono-[p-nitrobenzoyl]-aldose-mercaptalen und mit Acetanhydrid zu den Monoacetyl-aldose-mercaptalen partiell verestern. Daraus erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid Monobenzoyl-, Mono-[p-nitrobenzoyl]- bzw. Monoacetyl-aldosen, die über die gut kristallisierten Phenylhydrazone gereinigt werden.

Die Phenylhydrazone der 5-Benzoyl-pentosen sind keine cyclisch aufgebauten N-Glykoside. Sie leiten sich von der Aldehyd-Form der Pentosen ab. Es ist bemerkenswert, daß sie keine Osazone bilden.

In den Pentabenzoyl-hexose- und in den Tetrabenzoyl-pentose-mercaptalen kann man durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure die Mercaptan-Reste durch Acetat-Gruppen austauschen. Dabei entstehen 1,1-Diacetyl-2,3,4,5-tetrabenzoyl-pentosen bzw. 1,1-Diacetyl-2,3,4,5,6-pentabenzoyl-hexosen, die sich in Dioxan mit Perchlorsäure partiell zu den Benzoyl-al-zuckern verseifen lassen.

Aus Pentose-mercaptalen und Aceton werden 2,3-Isopropyliden- und 4,5-Isopropyliden-pentose-mercaptale dargestellt. Aus ersteren lassen sich 4,5-Diacetyl- und 4,5-Dimethyl-pentosen, aus letzteren 2,3-Diacetyl- und 2,3-Dimethyl-pentosen gewinnen.

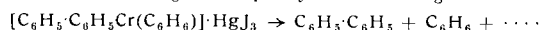
Die Aldose-mercaptale können mit Diazomethan und Aluminiumalkoholat in einem Lösungsmittelgemisch von Dimethylformamid und Cyclohexan zu 2,3,4,5-Tetramethyl-pentose- bzw. zu 2,3,4,5,6-Pentamethyl-hexose-mercaptalen methyliert werden.

[VB 885]

am 4. Februar 1957

FR. HEIN, Jena: Zur Chemie der Chromorgano-Verbindungen.

Vortr. behandelte speziell die sog. Tri- und Pentaphenylchrom-Verbindungen. Triphenylchrom wurde aus der entspr. Base durch Reduktion dargestellt und das diamagnetische Verhalten ermittelt, was angesichts der Monomolarität gut mit der Formel $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ im Einklang steht. Die thermische Zersetzung des entspr. Quecksilber-Komplexes ermöglichte demgemäß eine fast quantitative Erfassung von Diphenyl und Benzol gemäß

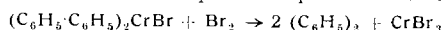


Während die Einwirkung von LiC_6H_5 nur reduktiv zum $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ führte, gelang es aus diesem durch Einwirkung von Diphenyl in Gegenwart von $AlCl_3$ das $[(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2Cr]$ zu erhalten, was den lange gesuchten Übergang von der „Tri“- in die „Tetra“-Reihe bedeutet.

Besonders beweiskräftig für die Komplexauffassung war die Synthese von Verbindungen der „Tri“-Reihe mittels der Fischer-Methode aus Benzol, Diphenyl und Chromchlorid.

Die Radikalnatur des $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ zeigt das Verhalten zum Chloranil, mit dem nicht nur prompt das zugehörige Hydrochinon, sondern bei Überschuß auch ein Chinhydron gebildet wurde.

In der „Penta“-Reihe bestätigten chromatographische Untersuchungen die schon früher vermutete Phenolat-Struktur der sog. Pentabase gemäß $(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2CrOC_6H_5$. Demgemäß erwiesen sich die Pentasalze als Phenol-Addukte der betr. Bisdiphenylchrom-Salze, deren Komplexkonstitution dadurch bekräftigt wurde, daß sie sich mit Brom praktisch quantitativ umsetzten:



Schließlich wurde der Reaktionsmechanismus der jetzt so völlig neuartig und ungewöhnlich erscheinenden Grignard-Umsetzung diskutiert, die statt zu echten Metallorgano-Verbindungen entsprechend der normalen Erfahrung beim Chrom zu derartigen

Aromatenkomplexen führte. Dabei wurde Bezug genommen auf die vor kurzem von H. Zeiss geäußerte Ansicht, daß als Zwischenprodukte Komplexe aus primär gebildetem CrX_3 und Grignard-Reagens, z. B. $Cl_3Cr(C_6H_5MgBr)_2$, auftreten sollen. [VB 899]

GDCh-Ortsverband Marl

am 20. Februar 1957

S. STRUGGER, Münster: Anwendung des Elektronenmikroskopes zur Strukturaufklärung molekularer Probleme.

Bei den Bemühungen um die Aufklärung der Struktur der Zelle sind mit Hilfe des Elektronenmikroskopes einige Fortschritte zu verzeichnen. Besonders die Verwendung des Uranylacetates als Kontrastierungsmittel bei Ultradünnschnitten, welche makromolekulare Eiweißstrukturen enthalten, hat sich als neue Methode für die elektronenmikroskopische Strukturforsehung an der Zelle bewährt. Von der Überlegung ausgehend, daß die elektronegativ geladenen Eiweißmizellen mit den positiv geladenen Uranyl-Kationen elektroadsorptiv belegt werden können, wurde dieses neue Kontrastierungsverfahren in die elektronenmikroskopische Untersuchungstechnik eingeführt. Die Ergebnisse mit Hilfe dieser neuen Methodik sind folgende: Es gelang, im Cytoplasma embryonaler Pflanzenzellen die morphologische Natur der sublichtmikroskopisch dimensionierten dispersen Phase aufzuklären. Die disperse Phase des Cytoplasmas besteht aus schraubig gewundenen Fäden. Der Durchmesser eines Fadens beträgt rund 170 Å. Der Windungsdurchmesser beträgt etwa 400 Å, und die Länge dieser schraubig gewundenen „Cytonemata“ ist 2500 bis 3000 Å. Diese im Plasmasol zu Millionen anzutreffenden schraubigen Gebilde sind sehr regelmäßig gewunden und müssen wohl diejenigen Einheiten sein, welche in der lebendigen Materie eine art-eigene Musterordnung der Enzyme tragen.

Mit Hilfe der Uranyl-Methode konnten auch Angaben über die Feinstruktur des Zellkernes gemacht werden. Das interessanteste Ergebnis beim Vergleich zwischen dem Cytoplasma und dem Zellkern ist die Tatsache, daß beide Systeme sublichtmikroskopisch dimensionierte schraubig gewundene Fadensysteme als Struktureinheiten besitzen.

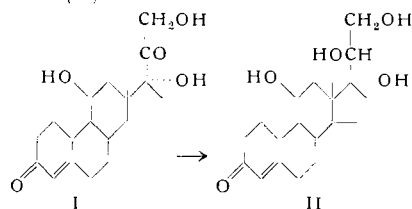
[VB 894]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 29. Januar 1957

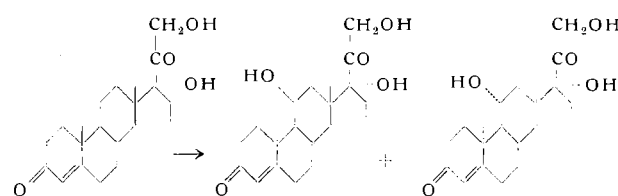
J. SCHMIDT-THOMÉ, Frankfurt/M.: Spezifische Reaktionen an Steroiden mit Hilfe von Mikroorganismen.

Mit Hilfe von Mikroorganismen gelingen spezifische Reaktionen an Steroiden¹⁾. Es wurde speziell über die Hydrierung von 20-Ketosteroiden zu 20 β-Hydroxysteroiden mit Hilfe eines neu isolierten *Streptomyces*-Stammes, des *Streptomyces hydrogenans*, berichtet. Er ist spezifisch eingestellt auf 17,21-Dihydroxy-20-ketosteroid; die Hydrierung verläuft mit Ausbeuten von durchschnittlich 80 %. So entsteht z. B. aus Hydrocortison (I) die sog. Substanz B von Reichstein (II).



Entsprechend werden Reichsteins Substanz S, Cortison, 11-epi-Hydrocortison, Prednison und Prednisolon in die 20 β-Hydroxy-Verbindungen überführt²⁾.

Ein schon mehrfach bearbeitetes Problem ist die Überführung von Substanz S in Hydrocortison durch β-Hydroxylierung in 11-Stellung¹⁾. Aus einer Erprobung wurde ein Schimmelpilzstamm isoliert, der zur Gattung *absidia* gehört, und der Substanz S in ein Gemisch etwa gleicher Teile Hydrocortison und 11-epi-Hydrocortison umwandelt.



¹⁾ Zusammenfassung: A. Wettstein, Experientia 11, 465 [1955].

²⁾ Vgl. hierzu ¹⁾ und S. A. Szpilfogel, P. A. van Hemert u. M. S. de Winter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 1227 [1956].

Die direkte Fraktionierung des Gemischs ist schwierig. Sehr gut gelingt sie dagegen, wenn man durch Acylierung eine Mischung von Hydrocortison-21-monoacrylat und 11-*epi*-Hydrocortison-11, 21-diacrylat herstellt, das durch Kristallisation quantitativ trennbar ist. Hierbei kann man mit Vorteil auch gemischte Acrylate verwenden.

Die zur Herstellung von Prednison und Prednisolon wichtige Einführung einer zusätzlichen Doppelbindung in Δ_4 -3-Ketosteroiden unter Bildung von $\Delta_{1,4}$ -Dien-3-ketosteroiden ist mit Hilfe von Schimmelpilzen und Bakterien möglich^{1, 3, 4}). Es wurde gefunden, daß auch bestimmte Stämme von *B. subtilis* hierzu in der Lage sind⁵). Es kann so z. B. Cortison in Prednison und Hydrocortison in Prednisolon umgewandelt werden. [VB 895]

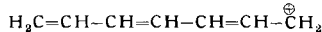
GDCh-Ortsverband Freiburg

am 18. Januar 1957

HANS KUHN, Marburg-L.: Zweidimensionales Elektronengasmodell organischer Farbstoffe.

Der eindimensionalen Elektronengasmethode liegt die Modellvorstellung zugrunde, daß die Zustände der π -Elektronen in Farbstoffmolekeln durch die stationären Schwingungszustände einer Saite beschrieben werden können, die dem Molekelgerüst entsprechend verzweigt ist. Um diese Modellvorstellung zu prüfen und zu einer verfeinerten Beschreibung der π -Elektronenzustände zu gelangen, werden die π -Elektronen als Elektronen behandelt, die sich in der Ebene des Molekelgerüsts der flachen Farbstoffmolekel ausbreiten können und sich in einer der einzelnen Zweigen des Molekelgerüsts entlang sich erstreckenden Potentialmulde befinden, deren genaue Form durch Elektronegativität und Ladung der einzelnen Atome der Farbstoffkette bestimmt ist. Die Zustände eines Elektrons, das sich in einer vorgegebenen Potentialmulde befindet, können mit Hilfe einer in Marburg-L. entwickelten elektrischen Analogierechenvorrichtung ermittelt werden⁶).

Im Falle der symmetrischen Polymethine wurde mit W. Huber und G. Handschig eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse des zweidimensionalen mit denjenigen des eindimensionalen Modells festgestellt. Beispielsweise ergab sich im Falle des hypothetischen Ions



für die Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums auf Grund des zweidimensionalen Modells der Wert $\lambda_1 = 470 \text{ m}\mu$, während das eindimensionale Modell den Betrag $\lambda_1 = 453 \text{ m}\mu$ liefert, falls dem Modell wie üblich die Vorstellung zugrundegelegt wird, daß sich das eindimensionale Elektronengas entlang der Kohlenstoff-Zickzackkette und um einen CC-Bindungsabstand über die Mitte jedes der beiden endständigen C-Atome hinaus erstreckt.

Zusammen mit W. Huber und F. Bär wurde die verfeinerte Betrachtung auf die Polyene mit bis zu 12 konjugierten Doppelbindungen angewandt, wobei die Annahme zugrundegelegt wurde, daß entlang der konjugierten Kette die CC-Bindungsabstände aller „Doppel“-Bindungen bzw. aller „Einfach“-Bindungen wie bei Butadien 1,35 Å bzw. 1,46 Å betragen. Es wurde eine gute Übereinstimmung der so sich ergebenden Wellenlängen der Absorptionsmaxima mit dem Experiment festgestellt. Die Untersuchung ergibt, daß im Grundzustand der Polyene in der Mitte jeder „Doppel“-Bindung dieselbe π -Elektronendichte herrscht wie in der Mitte der „Doppel“-Bindungen von Butadien; entsprechendes gilt für die π -Elektronendichte in der Mitte jeder „Einfach“-Bindung der konjugierten Kette. Da durch die π -Elektronendichte, welche in der Umgebung der Mitte einer Bindung herrscht, die Bindungslänge bestimmt ist, folgt, daß das zugrundegelegte Modell in sich konsistent ist, d. h. das Modell liefert dieselben CC-Bindungsabstände, die anfänglich eingeführt wurden. Diese Konsistenz gilt nur unter Zugrundelegung der erwähnten Bindungsabstände, und es ist daher anzunehmen, daß jene Abstände auch tatsächlich vorliegen. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu der Auffassung⁷), daß mit zunehmender Kettenlänge der Polyene ein Bindungsungleich erfolgt, der Unterschied im Bindungscharakter aufeinanderfolgender CC-Bindungen also abnimmt. Eine experimentelle Bestimmung der Bindungslängen eines höheren Polyens durch Kristallstrukturanalyse wäre in diesem Zusammenhang von Interesse. [VB 887]

³) A. Nobile, W. Charney, P. L. Perlman, H. L. Herzog, C. C. Payne, M. E. Tully u. M. A. Jevnik, J. Amer. chem. Soc. 77, 4184 [1955].

⁴) T. H. Stoudt, W. J. McAteer, J. M. Chemerda, M. A. Kozlowski, R. F. Hirschmann, V. Mariatt u. R. Miller, Arch. Biochem. Biophys. 59, 304 [1955].

⁵) F. Lindner, R. Junk, H. Kehl, G. Neesemann u. J. Schmidt-Thomé, Naturwissenschaften 43, 39 [1956].

⁶) Zusammenfassung: Chimia 9, 237 [1955].

⁷) J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 158, 280 [1937]; C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 169, 413 [1939]; J. Chem. Physics 7, 1069 [1939]; W. S. Penney, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 153, 306 [1937]; R. S. Mulliken, J. Chem. Physics 7, 364, [1939].

am 1. Februar 1957

H. ZAHN, Heidelberg: Synthese der kristallinen Bereiche von Polyamiden und Polyestern¹).

In der Reihe der Poly- ϵ -aminocapronsäuren $H(Cap)_nOH$ wurden die analysereinen Verbindungen bis $n = 12$ nach der Anhydrid-Methode dargestellt²). Vom Pentameren an ist die Kristallstruktur und das IR-Spektrum des Polymeren festzustellen. In Richtung der Kettenachse nimmt der Netzebenenabstand von Glied zu Glied um 8,6 Å zu. Zur Darstellung von Benzylestern läßt man die Carbobenzoxy-oligamid-carbonsäuren $Z(Cap)_nOH$ in mit HCl gesättigtem Benzylalkohol stehen und erwärmt 1 h auf 80 °C. Man erhält bei gleichzeitiger Abspaltung der Schutzgruppe die Hydrochloride der gewünschten Benzylester $HCl \cdot H(Cap)_nO \cdot Bz$ in hohen Ausbeuten.

Eine von den linearen Modellen für die kristallinen Bereiche des Polycaprolactam abweichende Röntgenstruktur wurde bei den cyclischen Poly- ϵ -aminocapronsäuren festgestellt. Diese wurden aus den Hydrobromiden der Azide $HBr \cdot H(Cap)_nN_3$ ($n = 2-6$) durch Stehenlassen in viel Wasser (Verdünnungsprinzip) bei $p_H 8$ in Ausbeuten bis 80 % synthetisiert (vgl. Sheehan u. Richardson³)).

n	Fp (Monoskop)	Kristallform (aus Wasser)	Ausbeute
2	348 °C	Plättchen	50
3	243–45 °C	Nadeln	70
4	257–60 °C	Plättchen	75
5	252–53 °C	Plättchen	80
6	258–59 °C	Sphärolithe (aus Methanol : Wasser)	40

Cyclische Amide der ϵ -Aminocapronsäure $(Cap)_n$ (H. Determann, Diplomarbeit, Heidelberg 1957)

Das cyclische Amin⁴) vom Fp 45 °C wurde als das Reduktionsprodukt des cyclischen Penta-amids identifiziert.

Synthese cyclischer Amide⁵) $(B-A)_n$; $B = NH(CH_2)_6NH$; $A = CO(CH_2)_4CO$. Aus $Z(B-A)OH$ und $H(B-A)OH$ wurde nach der Anhydrid-Methode $Z(B-A)_2OH$ dargestellt. Die Schutzgruppe ließ sich nach der Methode von R. B. Merrifield und D. W. Woolley⁶) durch Behandeln mit konz. HCl bei 40 °C in 3–4 h abspalten. Der Methyl ester dieser Aminosäure wurde durch Kochen mit methanol. HCl gewonnen. Beim Kochen des Esterhydrochlorids mit überschüssigem Hydrazin in Methanol entsteht das Hydrazid, das azidiert wird. Die Cyclisierung zu $(B-A)_2$ wurde durch Stehenlassen des Azids in schwach alkalischem Wasser ($p_H 8$) bei 5 °C erreicht³). Ausb. 60 %. Fp 241 °C. Nach demselben Verfahren wurde auch $(B-A)$ (Fp 253 °C) synthetisiert. Die Ausbeute (25 %) lag niedriger, da dieses Cycloamid wegen seiner größeren Löslichkeit schwieriger zu isolieren ist. [VB 891]

am 9. Februar 1957

A. WINGLER, Leverkusen: Cancerogene Stoffe in der Chemie.

Man unterscheidet bei der Krebsentstehung zwischen exogenen und endogenen Krebsursachen. Einblick in die exogenen Krebsursachen vermittelt der Berufskrebs der Chemischen Industrie. Man kennt: Teerkrebs, hauptsächlich Hautkrebs, hervorgerufen durch Ruß, Steinkohlenteer und Teerprodukte (aromatische Kohlenwasserstoffe), den sog. Anilin-Blasenkrebs, hervorgerufen durch aromatische Amine, in erster Linie β -Naphthylamin, Benzidin und dessen Homologe. Die cancerogene Wirkung von reinem Anilin selbst ist zweifelhaft. Nichtorganische Stoffe wie Arsen und Arsen-Verbindungen, rufen beim Menschen hauptsächlich Haut-, aber auch Lungen- und Leberkrebs hervor. Chromate sowie Chrompigmente, metallisches Nickel (Nickelcarbonyl?) sowie Asbest (Staub) können Lungenkrebs verursachen. Die durch radioaktive Strahlungen hervorgerufenen Lungenkrebs (Joachimsthal und Schneeberg) fallen ebenfalls in die Gruppe der Berufskrebse. Aus genauen Statistiken in fast allen Ländern ergibt sich, daß, gemessen an den sonstigen Krebserkrankungen, die Zahl der Berufskrebsfälle relativ niedrig ist. Seit der Feststellung des beruflichen Blasenkrebses (Rehn, 1895) sind in der Welt 1200–1300 durch aromatische Amine verursachte Fälle bekannt (davon etwa 350 in Deutschland), durch Teer und Teerprodukte sowie durch nichtorganische Stoffe (einschließlich Radium-Emanation, ohne Röntgenstrahlen) hervorgerufenen schätzungsweise 1300–1500 Fälle im Zeitraum von etwa 75 Jahren. Ein Zusammenhang zwischen der effektiven Zunahme des Lun-

¹) Vgl. H. Zahn u. Mitarb., diese Ztschr. 68, 229 [1956].

²) H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90 [1957], im Druck.

³) J. C. Sheehan u. W. L. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954].

⁴) H. Zahn u. H. Spoor, diese Ztschr. 68, 616 [1956].

⁵) F. Schmidt, unveröffentl. Versuche 1956.

⁶) J. Amer. chem. Soc. 78, 4646 [1956].