

Die direkte Fraktionierung des Gemisches 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 Acylate verwenden.

Die zur Herstellung von Prednison und Prednisolon wichtige Einführung einer zusätzlichen Doppelbindung in $\Delta_{4,3}$ -Ketosteroide 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]

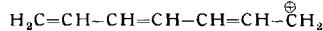
GDCh-Ortsverband Freiburg

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 Farbstoffmolekülen durch die stationären Schwingungszustände einer Saite beschrieben werden können, die dem Molekelerüst 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 Molekelerüsts der flachen Farbstoffmolekel ausbreiten können und sich in einer den einzelnen Zweigen des Molekelerüsts 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 elektronischen 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 Beobachtung auf die Polyene mit bis zu 12 konjugierten Doppelbindungen angewandt, wobei die Annahme zugrundegelegt wurde, daß entlang der konjugierten Kette die CC-Bindungslängen 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 Bindungsausgleich 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. McAleer, J. M. Chemerda, M. A. Kozlowski, R. F. Hirschmann, V. Marlatt u. R. Miller, *Arch. Biochem. Biophys.* 59, 304 [1955].

⁵⁾ F. Lindner, R. Junk, H. Kehl, G. Nesemann 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)* 158, 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 $\text{H}(\text{Cap})_n\text{OH}$ wurden die analysenreinen 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 $\text{Z}(\text{Cap})_n\text{OH}$ 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 $\text{HCl}\cdot\text{H}(\text{Cap})_n\text{O}\cdot\text{Bz}$ 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 $\text{HBr}\cdot\text{H}(\text{Cap})_n\text{N}_3$ ($n = 2-6$) durch Stehenlassen in viel Wasser (Verdünnungsprinzip) bei $\text{pH } 8$ 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 ($\text{Cap})_n$ (H. Determann, Diplomarbeit, Heidelberg 1957)

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

Synthese cyclischer Amide⁵⁾ ($\text{B}-\text{A})_n$; $\text{B} = \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$; $\text{A} = \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$. Aus $\text{Z}(\text{B}-\text{A})\text{OH}$ und $\text{H}(\text{B}-\text{A})\text{OH}$ wurde nach der Anhydrid-Methode $\text{Z}(\text{B}-\text{A})_2\text{OH}$ 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 Methylester 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 $(\text{B}-\text{A})_2$ wurde durch Stehenlassen des Azids in schwach alkalischem Wasser ($\text{pH } 8$) bei 5 °C erreicht³⁾. Ausb. 60 %. Fp 241 °C. Nach demselben Verfahren wurde auch $(\text{B}-\text{A})$ (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 vermittelte 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 Chromopigmente, metallisches Nickel (Nickelcarbonyl?) sowie Asbest (Staub) können Lungenkrebs verursachen. Die durch radioaktive Strahlungen hervorgerufenen Lungenkrebs (Joachimsthal und Schneeberg) fallen ebenfalls in die Gruppe der Berufskrebs. Aus genauen Statistiken in fast allen Ländern ergibt sich, daß, gemessen an den sonstigen Krebskrankungen, 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) hervorgerufen 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].

genkrebses (nach Freudenberg bei Männern 2,7fach seit 1930) und dem Benzpyren-Gehalt im Tabakteer, sowie in den Auspuffgasen von Motoren (Stadtluft), ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen. Wohl ist der Zusammenhang zwischen übermäßigem Zigarettenrauchen (Inhalieren) und einer Häufigkeit von Lungentumoren evident.

Für eine Krebsgefährdung des Menschen durch Farbstoffe liegen bisher nur tierexperimentelle Belege vor. Sowohl Vertreter der fettlöslichen als auch der wasserlöslichen Azofarbstoffe, ebenso auch der Triphenylmethan- und Xanthen-Farbstoffe haben sich in Fütterungs- und Injektionsversuchen an Ratten als cancerogen erwiesen. Für die Auslösung cancerogener Effekte durch Kunststoffimplantation an Tieren scheint die physikalische Form des Implantates von weitgehendem Einfluß zu sein (H. Nothdurft, 1955).

Für alle diese exogenen Krebsnoxen ist charakteristisch eine lange Latenzzeit (Zeit von der ersten Berührungnahme bis zum Auftreten der Krankheit) von einem bis zu über 30 Jahren. Bei β -Naphthylamin genügen schon wenige Monate, die im späteren Alter zu einem Blasenkrebs führen können.

Die Schutzmaßnahmen der Industrie bestehen, außer in apparativer Sicherung, in dem direkten Schutz des arbeitenden Menschen. Besonders bewährt hat sich ein täglicher völliger Wäsche- und Kleiderwechsel und zur frühzeitigen Erkennung einer Blasenerkrankung die Kontrolle der Harnausscheidung auf Krebszellen nach Papanicolaou.

[VB 900]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 14. Februar 1957

G. V. SCHULZ, Mainz: Entartete Reaktionsformen der Polymerisation in hochkonzentrierten Systemen.

Der Polymerisationsverlauf von Polymethylmethacrylat bei etwa 90 % Umsatz läßt sich quantitativ unter den Voraussetzungen verstehen, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Start, Wachstum, Abbruch und Übertragung bis zu hohen Umsätzen praktisch unverändert bleiben, daß jedoch der Kettenabbruch in den Bereich der Diffusionskontrolle gerät. Die Diffusionskonstanten, die unter dieser Voraussetzung berechnet werden, stimmen mit experimentellen Werten befriedigend überein. Bei der Styrol-Polymerisation setzt die Diffusionskontrolle erst bei einem höheren Umsatz ein als beim Polymethyl-methacrylat und führt danu zu einem wesentlich schwächeren Beschleunigungseffekt. Dazu kommt, daß beim Polystyrol gegen Ende der Polymerisation der Gewichtsdurchschnitt des Polymerisationsgrades sehr stark anwächst, was auf Molekelverzweigung beruht. Wird die Polymerisation unterhalb der Einfriertemperatur vorgenommen, dann bleibt sie bei dem Monomerengehalt stehen, der die Einfriertemperatur des Systems auf die Reaktionstemperatur herabsetzt. Bei diesem Umsatz ist die Diffusion des Monomeren durch die glasige Erstarzung des Systems blockiert und es findet kein Umsatz mehr statt. Bei Polykondensationen spielen die hier geschilderten Vorgänge voraussichtlich keine Rolle; speziell der Einfluß der Diffusion kann wegen der Langsamkeit der Kondensationsreaktion kein entscheidendes Ausmaß erreichen.

[VB 904]

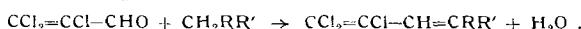
Münchener Chemische Gesellschaft

am 29. Januar 1957

A. ROEDIG, G. MÄRKI und S. SCHOEDEL, Würzburg: Synthese und Reaktionsweise von ungesättigten Polychloraldehyden.

Tief temperaturreduktion (-70°C) von Carbonsäureestern mit LiAlH_4 gab α,β -Dichlor-acrolein, Trichlor-acrolein¹⁾, Perchlor-propional, Perchlor-pentadienal und 3-H-Tetrachlor-pentadienal in guten Ausbeuten. Konjugiert-ungesättigte Polychloraldehyde neigen dazu, bei den üblichen Aldehyd-Reaktionen mit N-Basen und aktiven Methylen-Verbindungen Chlor-Atome mit in die Reaktion einzubeziehen.

Trichlor-acrolein gibt mit Aceton, Acetophenon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, zahlreichen anderen Methylen-Komponenten und offenkettigen 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, in Gegenwart von konz. H_2SO_4 , Borfluorid-Ätherat oder AlCl_3 normale Kondensationsprodukte:

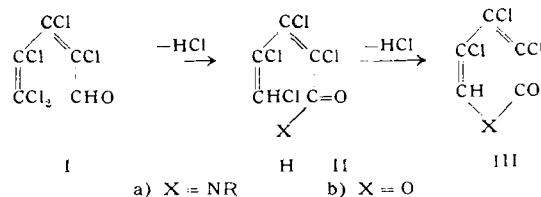


Sehr reaktionsfähige cyclische 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen (Dihydro-resorcin, Dimedon) reagieren jedoch im Molverhältnis 1:1 ausschließlich unter Abspaltung von 2 Mol HCl. Dieser Reaktionsverlauf ist, wenn auch erschwert, u. a. mit Indandion-(1,3), α -Tetralon, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, 3-Oxythio-naphthen-

¹⁾ A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. 86, 1469 [1953].

sulfon und Barbitursäure zu beobachten. Trichlor-acrolein bietet also eine Möglichkeit, cyclischen Methylen-Verbindungen einen α - (oder γ -)Pyron-Ring anzukondensieren.

Perchlor-pentadienal (I) liefert im Gegensatz zum Trichlor-acrolein²⁾ nur mit p-Nitro- und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin normale Aldehyd-Derivate. Mit Ammoniak, Methylamin, Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und anderen N-Basen entstehen primär Säureamide (IIa), die thermisch sehr labil sind und leicht in die Pyridone (IIIa) übergehen. Dementsprechend wird der Aldehyd durch Säuren und schwache Alkalien fast quantitativ hydrolysiert zu 5-H-Tetrachlor-pentadiensäure (IIb), die leicht ein weiteres Mol HCl unter Bildung von 3,4,5-Trichlor-pyron-(2) (IIIb) verliert.



Die Konstitution von IIb wird durch das analoge Verhalten der Perchlor-pentadien-säure und ihrer Amide gestützt, die beim Erhitzen den Ring zu Perchlor-pyron-(2) bzw. Perchlor-pyridonen-(2) schließen.

Die hohe Säure- und Basenempfindlichkeit von I erlaubt nur die Kondensation mit sehr reaktionsfähigen Methylen-Komponenten (wie Dimedon), die schon ohne Katalysatoren genügend rasch reagieren.

Der wahrscheinliche Mechanismus des eigenartigen, intramolekularen Redoxvorganges, der vom Aldehyd (I) zur Säure (IIb) bzw. deren Derivaten (IIa) führt, wurde diskutiert. Offenbar hängt das Eintreten der unter Umlagerung verlaufenden Reaktionen weitgehend von den sterischen Verhältnissen ab. Beim 3-H-Tetrachlor-pentadienal, das seinem UV-Spektrum und Modellbetrachtungen zufolge, nur noch eine geringfügige Konjugationsstörung aufweist (siehe sterische Mesomeriehinderung von Polychlor-polyenen³⁾), bleiben diese aus. Soweit es sich bisher übersehen läßt, gibt dieser Aldehyd mit N-Basen und aktiven Methylen-Verbindungen normale Derivate (unter H_2O -Abspaltung). [VB 906]

Chemisches Kolloquium der T. H. Karlsruhe

am 13. Dezember 1956

ERNST BAYER, Geilweilerhof: Spezifische Metallbindung durch Komplexbildner.

Die Metallbindung komplexbildender Gruppierungen^{4,5)} wurde untersucht und makromolekulare Verbindungen mit komplexbildenden Liganden als reaktiven Gruppen synthetisiert. Ausgehend von der Komplexbildung durch Schiffsche Basen aus o-Aminophenolen und Dialdehyden⁶⁾ wurden durch Kondensation von 2,6-Diamino-p-kresol bzw. 2,4,6-Triaminophenol und Glyoxal makromolekulare Komplexbildner erhalten. Die braunschwarzen, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen sind in ihrem Komplexbildungsvermögen dem Glyoxal-di(o-aminophenol)⁶⁾ vergleichbar. Durch die makromolekularen Schiffschen Basen gebundene Schwermetalle, z. B. Uran und Nickel lassen sich mittels verdünnter Mineralsäuren quantitativ wieder eluieren. Die Aufnahme und Wiederabspaltung von Metallen läßt sich mit ein und dem gleichen Produkt aufeinanderfolgend oftmals wiederholen. Diese Verbindungen sind demnach, gleich Ionenaustauschern, zu Metalltrennungen verwendbar. Da nur Kupfer, Uran, Nickel und Kobalt fest gebunden werden und sämtliche Alkali- und Erdalkali-Ionen nicht angelagert werden, ist die Metallbindung der makromolekularen Schiffschen Basen selektiver als die der Ionenaustauscher. Die Spezifität wird noch dadurch gesteigert, daß die meisten Schwermetalle, wie z. B. Zink, Cadmium, Mangan usw. unterhalb pH 5 nicht mehr nennenswert gebunden werden. Nickel kann schon durch Acetat-Puffer ($\text{pH} = 3,4$) eluiert werden, Uran durch verdünnte Mineralsäure vom pH 2,2 und Kupfer bei pH 1,8. Auf Grund der unterschiedlichen Stabilität der komplexen Bindung sind Metalltrennungen möglich. Maximal können die Kondensationsprodukte aus Triaminophenol und Glyoxal bis zu 30 % U bzw. bis zu 15 % Cu binden. Die Metalltrennungen gelingen im Säulenfiltrationsverfahren und in Suspension. [VB 901]

²⁾ A. Roedig u. H. J. Becker, Liebigs Ann. Chem. 597, 214 [1955].

³⁾ A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. 88, 733 [1955].

⁴⁾ H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Publ. Staz. Zool. Napoli 25, 26 [1953].

⁵⁾ E. Bayer, Experientia 12, 365 [1956].

⁶⁾ E. Bayer, diese Ztschr. 69, 107 [1957].