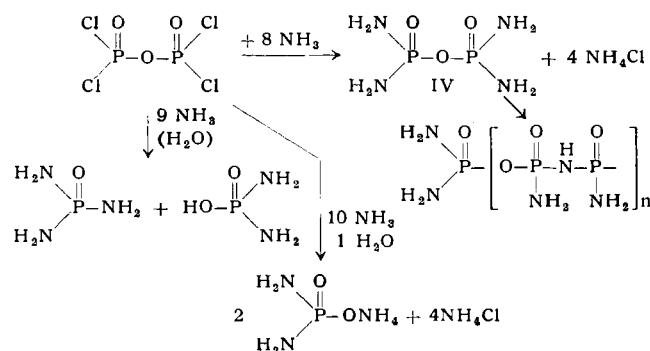
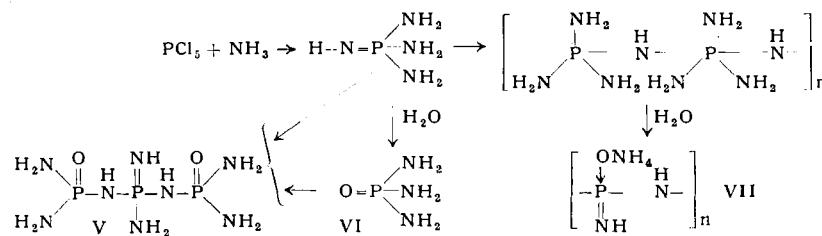


Mit I ist IV isotyp, das aus $P_2O_3Cl_4$ und verflüssigtem NH_3 erhalten werden kann. Diphosphorsäuretetrachlorid kann mit NH_3 nach folgendem Schema reagieren:

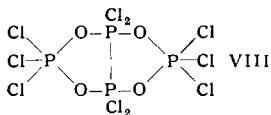


Die entspr. Reaktion von PCl_5 mit NH_3 liefert bei Gegenwart von etwas H_2O die Reaktionsprodukte V, VI und VII.



Phosphornitrilchloride geben analog die Amide, die man mit HCl zu Phosphamenen, $(HNPH)_n$, verschiedenen Polymerisationsgraden kondensieren kann. Diese neigen zur Bildung von komplexen Salzen, z. B. $P_4N_4(NH_3)_3NaG$.

Aus $P_4O_4Cl_{10}$, für das Formel VIII vorgeschlagen wird, entsteht unter geeigneten Bedingungen ein Dekamid, das unter Abspaltung von 2 Mol NH_3 pro Mol des Amids polykondensiert werden kann.



Alle diese Reaktionen lassen sich verstehen aus der Neigung des Phosphors sich entweder mit 4 Liganden zu umgeben (sp^3 -Funktion mit geringem Doppelbindungsanteil) oder mit 5 Liganden (mit reinen Einfachbindungen nach Van Wazer). [VB 933]

Göttinger Chemische Gesellschaft

am 20. Juni 1957

J. EGGERT, Zürich: Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis.

Ursprünglich wurden die latent belichteten Schichten physikalisch entwickelt; *Daguerre* bediente sich bei seinem *AgJ*-Spiegeln einer trockenen *Hg*-Dampf-Entwicklung, *Tabot* bei seinem *AgJ*-Papier einer Naßbehandlung mit „*Gallosilbernitrat-Lösung*“. Die durch das Licht gebildeten Keime sollten die Zentren für den Niederschlag der in Übersättigung zugeführten Metallatome darstellen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde später für die chemische Entwicklung angenommen. Für die (nasse) physikalische Entwicklung ist zwar allein die Zahl der Keime, nicht ihre chemische Natur und ihre Größe maßgebend, doch dauerte es geraume Zeit, bis *Volmer* die Theorie aufstellte, daß die chemische Entwicklung in einer heterogenen Katalyse des Reduktionsvorganges besteht, und daß die Metallabscheidung lediglich eine sekundäre Folgereaktion darstellt. Ferner ist der Entwicklungsvorgang kein Problem des chemischen Gleichgewichts, das immer auf Seiten des metallischen Silbers und des oxydierten Entwicklers liegt, sondern eines der chemischen Kinetik, weil die Entwicklung abgebrochen wird, wenn sich maximale Unterschiede zwischen unbefeuerten und belichteten Schichtstellen ausgebildet haben.

Konstitutiv glaubte man zunächst im Sinne der Regel von *Anderesen-Lumière-Kendall*, daß nur Disubstitutionsprodukte des Benzols mit OH - und (oder) NH_2 -Gruppen in para- oder ortho-Stellung am Kern als chemische Entwickler arbeiten. Doch besitzt diese Regel viele Ausnahmen, einmal einige Metall-Ionen verschiedener Wertigkeit, dann aber auch Stoffe wie das 1-*Phenyl-3-pyrazolidon* („*Phenidon*“). Auch die Größe des Redoxpotentials von Entwicklerlösungen ist wohl eine notwendige aber keine hin-

reichende Bedingung, wie kinetische Überlegungen zeigen. So ist die Größe des ζ -Potentials am Silberhalogenid als Potentialbarriere entscheidend für das kinetische Verhalten der Entwickler, wie besonders *James* und *Levenson* nachwiesen. Schließlich ist der Vorgang durch die Zahl der Keime kritischer Größe beeinflußt (Schwarzschild- und *Cabannes-Hoffmann*-Effekt.)

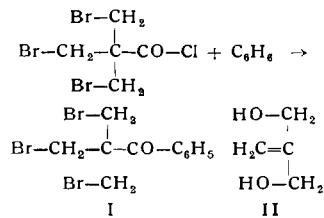
Praktisch wird meist mit Mehrstoffentwicklern gearbeitet, an denen man Superadditivität beobachtet. Neuerdings gewinnt hierbei als Komponente neben Hydrochinon das genannte „*Phenidon*“ gegenüber „*Motol*“ Bedeutung. Für Zwecke der Reproduktionstechnik haben sich die „*Lith*“- (oder Paraformaldehyd-)Entwickler eingeführt. [VB 944]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 11. Juli 1957

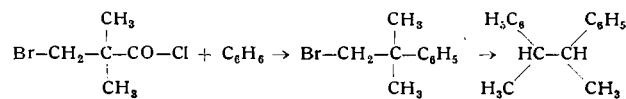
F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Derivate des Pentaerythrins.

Das Tribrom-Derivat des Pentaerythrins ergibt bei der Oxydation mit HNO_3 Tribrom-pivalinsäure. Während Pivalinsäurechlorid bei der Friedel-Crafts-Reaktion unter CO -Abspaltung isobutylierte Aromaten liefert, ergibt das Tribrom-pivalinsäure-Derivat halogenierte Alkyl-aryl-ketone, z. B.



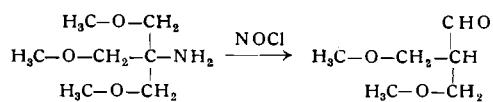
I wird mit verdünntester Lauge hydrolytisch gespalten, wobei Benzoësäure und II entstehen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Art Neopentyl-Umlagerung. Kinetische Messungen beweisen einen Primärangriff am Halogen.

Monobrom-pivalinsäure reagiert wie Pivalinsäure. Es bilden sich unter CO -Abspaltung alkylierte Aromaten. In einem zweiten Schritt reagiert das Halogen der Seitenkette:



Dibrom-pivalinsäure reagiert uneinheitlich und ergibt schlecht trennbare Gemische.

Ausgehend vom Trimethoxy-pentaerythrit kann man Trimethoxy-pivalinsäure gewinnen, deren Schmidtscher Abbau Trimethoxy-isobutylamin liefert. Dieses geht unter Behandlung mit $NOCl$ unter Umlagerung in Dimethoxy-dimethyl-acetaldehyd über:



Trimethoxy-pentaerythrit kann nach *Oppenauer* in Trimethoxy-pentaerythrose übergeführt werden. [VB 955]

Chemische Gesellschaft Marburg/Lahn

am 5. Juli 1957

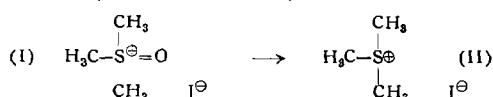
RICHARD KUHN, Heidelberg: Über die Furanose-Formen der Zucker.

Eine wässrige Lösung von krist. Fruchtzucker (Gleichgewichts-drehung: -92°) enthält nur wenige Prozente α -Fructofuranose. Eine Lösung in Dimethylformamid (Gleichgewichts-drehung: -22°) enthält ca. 80 % α -Fructofuranose. Dies wurde u. a. mit *H. Grassner* durch Permethylierung mit CH_3J und Ag_2O bewiesen (Fp und Misch-Fp des Furonamids mit dem entsprechenden Derivat aus Octamethylsaccharose: 99–100°C). Aus der Lösung in Dimethylformamid läßt sich die freie α -Fructofuranose in Substanz (ca. 80 %) im Gemisch mit ca. 20 % der α -Fructo-pyranosen gewinnen. Die Aktivierungsenergie für den Übergang Pyranose \rightarrow Furanose beträgt ca. 21 kcal/Mol (in Dimethylformamid)¹⁾.

Bei Methylierungsversuchen in Dimethylsulfoxid ergab sich, daß dieses CH_3J addiert. Man erhält ein Trialkyl-sulfoxo-

¹⁾ Die Prof. Dr. B. Helferich zu seinem 70. Geburtstag gewidmete Arbeit befindet sich im Druck (Liebigs Ann. Chem.).

niumsalz (I), das sich durch HJ zum Trialkylsulfoniumsalz (II) reduzieren läßt (mit H. Trischmann):

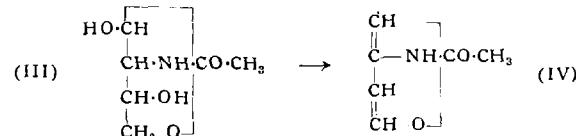


So wie das Jodid (I) sind auch das Chlorid, Pikrat, Tetraphenylborat u. a. Salze sehr kristallisfreudig und zu mannigfachen Umsetzungen befähigt.

Bei 2-Acetaminozuckern ist nach R. Kuhn und G. Krüger²⁾ die Bildung der Furanose Voraussetzung für die Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die mit Hans Fischer ausgeführte Synthese der epimeren 2-Acetamino-furanosen III aus Glycerinaldehyd hat ergeben, daß diese in der Tat – im Gegensatz zu allen bisher bekannten 2-Acetaminozuckern – mit Ehrlichs Al-

²⁾ Chem. Ber. 90, 264 [1957]; 89, 1473 [1956].

dehyd direkt, d. h. ohne Vorbehandlung mit verd. Alkali, intensiv Farbstoff geben, da sie ohne vorangehende Ringverengerung in das chromogene 3-Acetamino-furan (IV) übergehen können:



Die Entarylierung von aromatischen Aminen durch katalytische Hydrierung mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ (H. J. Haas), die unter Bildung von Cyclohexanon bzw. entspr. Ketone verläuft und für die Synthese der Acetamino-furanosen diente, wurde vom Vortr. auch an Beispielen von N-Aryl-aminosäuren und -peptiden erläutert.

[VB 946]

Deutsche Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin

3. bis 4. Juni 1957 in Heidelberg

Aus den Vorträgen:

E. WEINIG, Erlangen: *Die Nachweisbarkeit von Giften in exhumierten Leichen.*

Bei den Metallgiften ist bis zu 6 Jahren mit guten Nachweismöglichkeiten zu rechnen. Bei den übrigen anorganischen Giften hängt dies von der chemischen Eigenart des Giftes ab. Der Metallgiftnachweis kann bis zu 20 Jahren nach dem Tode versucht werden, wenn auch die Begutachtung, ob eine Vergiftung vorgelegen hat, auf immer größere Schwierigkeiten stößt.

Über die Nachweisbarkeit von organischen Giften ist vorsichtig folgendes zu formulieren: Ist ein Gift bei leicht saurer Reaktion und negativer Redox-Lage über viele Tage und anschließend bei leicht alkalischer Reaktion und bei reduzierendem Einfluß auf die Dauer von Monaten im Experiment bei Zimmertemperatur widerstandsfähig, so besteht eine berechtigte Aussicht, dieses Gift in exhumierten Leichen zu finden.

Es ist ferner zu vermuten, daß sich bei manchen Giften unter den genannten Bedingungen wenigstens charakteristische und gut nachweisbare Abbauprodukte bilden, die sich über längere Zeit – vielleicht über Jahre – halten können. Wenn man sie kennt, so wird vielleicht mancher Nachweis gelingen, der negativ verlaufen wäre, wenn man sich nur auf die Auffindung des Giften selbst beschränkt hätte.

Die Kenntnis der Giftveränderungen bei Autolyse und Fäulnis ist nicht nur bei der Frage der Exhumierung erforderlich, sie ist auch in jedem Falle einer forensisch-toxikologischen Untersuchung wertvoll, weil die Leichenteile – bis sie untersucht werden – fast regelmäßig starker Autolyse und Fäulnis ausgesetzt sind. Für die forensische Toxikologie wird eine lohnende Aufgabe darin gesehen, außer den intravitalen Veränderungen auch die Giftabbauprodukte zu studieren, die unter postmortalen Bedingungen entstehen.

GEORG SCHMIDT, Erlangen: *Der intravitale und postmortale Abbau von Barbituraten.*

Barbitale werden *in vivo* mit Ausnahme des Veronals teilweise oder vollständig umgewandelt und abgebaut. Oxydation am C₅-Substituenten, Verlust einer Alkyl-Gruppe am N₁-Atom, Brom-Verlust, Schwefel-Verlust und Ringspaltung sind die Hauptabbauvorgänge. Ringspaltung führt offenbar zu uncharakteristischen Spaltprodukten: Harnstoff, CO₂ und NH₃. Während *in vitro* bei alkalischer Hydrolyse ein stufenweiser Abbau des Barbiturat-Ringes bis zur Essigsäure zu beobachten war (Fretwurst u. a.), ließen sich bisher großmolekulare Bruchstücke *in vivo* nicht oder nur in Spuren finden. Der postmortale Abbau kann zu Ringspaltungsprodukten wie *in vitro* führen, wenn alkalisches Milieu über mehrere Monate bei Zimmertemperatur vorhanden ist. Trotzdem ist die Möglichkeit des Barbiturat-Nachweises im faulenden Harn nach längerer Aufbewahrung gut, da sich im allgemeinen kein stark alkalisches Milieu einstellt. Auch Bakterien, die bei der Leichenfäulnis auftreten, können den Barbiturat-Ring nicht spalten, während die nichtsubstituierte Barbitursäure von ihnen verbraucht wird. Je geringer die vorhandene Barbiturat-Menge im Zeitpunkt des Todesintrittes im Körper ist, desto schwieriger gestaltet sich der Nachweis, der nach dem Einsetzen der Fäulnis noch durch das Auftreten von normalen Körperspaltprodukten erschwert wird. Für den Nachweis kommen besonders papierchromatographische, spektrophotometrische und kristalloptische Verfahren in Betracht.

GERTRUD LUTZ, Düsseldorf: *Zur Verteilung von Barbituraten in exhumierten Leichen.*

In einer Leiche, die 5 Monate (Juni bis November) in feuchter Umgebung erdbestattet war, fand sich eine unerwartete Verteilung von Veronal: Leber 20 mg %, Niere 18 mg %, Herz 14 mg %, Lunge 13 mg %, Oberschenkelmuskulatur 2 mg %. Die Haut über der Oberschenkelmuskulatur enthält nur papierchromatographisch nachweisbare Spuren; im Magen-Darmkanal war nichts nachweisbar.

Die Analysenergebnisse wurden gravimetrisch und spektrophotometrisch unter papierchromatographischer Kontrolle erhalten. Das Veronal wurde durch Schmelzpunkt kristalloptisch und mikrochemisch identifiziert.

Der Tod ist nach 48stündiger Bewußtlosigkeit in der Ausscheidungsphase eingetreten. Auf Grund der hohen Organkonzentrationen muß eine tödliche Vergiftung angenommen werden.

Da Veronal kaum an Proteine gebunden und nicht im Fettgewebe konzentriert wird, sollte es nach Erreichen des Gleichgewichtes im ganzen Körperwasser gleichmäßig verteilt sein. Es kann daher erwartet werden und wird in solchen Fällen bestätigt, daß keine wesentlichen Differenzen zwischen den Konzentrationen in den einzelnen Geweben auftreten. Werden sie nach Erreichen des Gleichgewichtes doch gefunden, muß an postmortale Veränderungen gedacht werden. Diskutiert wurden hydrolytische Spaltung des Barbitursäure-Ringes und Hypostase.

W. SCHWERD, Erlangen: *Der Nachweis des Seifenaborts und der Seifenintoxikation.*

Die Einspritzung von Seifenwasser in die schwangere Gebärmutter ist die verbreitetste Lienmethode zur Fruchtabtreibung. Der chemische Nachweis von Seifenresten im Scheiden- und Gebärmutterinhalt gelingt meist nur so lange noch keine Fruchtausstoßung eingetreten ist. Die Brauchbarkeit der Methoden zum Seifen-nachweis im biologischen Material wurde erörtert und besonders auf Geschwindigkeit und Ausmaß des spontanen Auftretens von freien Fettsäuren durch postmortale enzymatische Spaltvorgänge eingegangen. Neben der Diskussion über die Brauchbarkeit von Jodzahl und Refraktion der Fettsäuren wird der Nachweis von Seifenzusatzstoffen herausgestellt und vor allem auf den Titandioxyd-Gehalt vieler Seifen aufmerksam gemacht und Titan-Nachweismethoden besprochen. Besonders eingehend wurde das Auftreten von fettfärbbaren Stoffen nach Seifen-einwirkung auf den menschlichen und tierischen Organismus behandelt und nachgewiesen, daß eine Fettsynthese aus Seife stattfindet, die vorwiegend im Bereich der lipasereichen Blut- und Lymphgefäße abläuft. Diese typischen Fettbefunde eignen sich zum indirekten, histochemischen Nachweis einer Seifeneinwirkung.

E. VIDIC, Berlin: *Untersuchungen zur Identifizierung und Bestimmung von E 605 in Geweben.*

Es wurde eine große Zahl von Modellversuchen mit Leichenorganen unternommen. Zur Identifizierung der in Frage kommenden sehr geringen E 605-Gehalte wurde die Papierchromatographie herangezogen, wobei es in sehr schwach alkalischen Milieu gelang, die Gesamt molekeln nach Reduktion mit Titantrichlorid mittels Naphthochinonsulfonat und p-Dimethyl-aminobenzaldehyd sichtbar zu machen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,001 mg.

Für die Bestimmung der Ausbeuten der Extraktions- und Reinigungsverfahren wurde das modifizierte Averell-Norris-Verfahren benutzt. Die bei noch unreinen Organextrakten auftretenden un-