

sämtlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Schon Spuren der Substanz färben organische Lösungsmittel, wie Dioxan oder Dimethylformamid, intensiv rotviolett.

Das UV-Spektrum von II in Dioxan besitzt bei 257,5 m μ und im sichtbaren Bereich bei 583 m μ ein Maximum. Zu I gelangt man auch, wenn man 9,10-Dihydroxy-9,10-diäthinalyl-9,10-dihydro-

anthracen direkt in flüssigem Ammoniak mit Alkaliamid oder als Grignard-Verbindung in Äther mit Benzophenon umsetzt.

Eingegangen am 20. August 1957 [Z 505]

1) III. Mitteil. W. Ried u. H. J. Schmidt, Liebigs Ann. Chem., im Druck. — 2) W. Ried u. H. J. Schmidt, diese Ztschr. 69, 205 [1957].

Versammlungsberichte

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 28. Juni 1957

HAROLD C. UREY, Oxford: Meteorite und der Ursprung des Sonnensystems.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ wurde eine im wesentlichen neue Theorie für die Entstehung des Sonnensystems vorgeschlagen, die sich auf die Struktur und chemische Zusammensetzung von Meteoriten stützt. Demnach lassen sich die folgenden Stufen unterscheiden:

1. Körper von etwa Mondgröße häuften sich an unter abwechselnder Erwärmung und Abkühlung und erreichten schließlich eine gleichmäßige Temperatur von etwa 500 °C. In diesen Körpern bildeten sich während einiger 10⁷ Jahre die α - und γ -Phasen von Nickeleisen und die Diamanten der Eisen- und Steinmeteoriten.

2. Die Körper zerfielen, vermutlich durch Zusammenstöße, in Teilchen von meist weniger als 1 mm Größe, wahrscheinlich sind aber auch die größten Meteorite als „Überlebende“ dieser Zusammenstöße anzusehen.

3. Die entstandenen kleinen Teilchen vereinigten sich zu Körpern von der Größe von Asteroiden, und diese waren die unmittelbaren „Eltern“ der Meteoriten.

Das Ganze geschah vor etwa 4,5x10⁹ Jahren.

Kürzlich haben Gerling und Leskii ursprüngliches Helium, Neon und Argon in einem Steinmeteoriten gefunden und daraus geschlossen, daß der Meteorit in Gegenwart von Helium von etwa 3 atm Druck geschmolzen wurde. Das würde bedeuten, daß die Anhäufung der Körper von Mondgröße in Gegenwart eines kosmischen Gasgemisches geschah. Es wird angenommen, daß dies in einem Sonnenscheiben Nebel eintrat, ähnlich dem von v. Weizsäcker vorgeschlagenen. Dieser Nebel soll sich jedoch gebildet haben bevor die Sonne ihre gegenwärtige Leuchtkraft erhielt, und zwar bei sehr geringer Temperatur, etwa der eines schwarzen Körpers im freien Raum. Unter diesen Bedingungen würde Wasserstoff zu einer festen Masse kondensieren und als solche Turbulenzen des unkondensierten Helium-Gases verhindern. Dies würde den Nebel stabilisieren und seinen Zerfall durch Gravitationskräfte ermöglichen unter Bildung von Massen, aus denen dann die Körper von Mondgröße hervorgingen. Als die Sonne zu leuchten begann wurde der Nebel instabil und zerstreute sich rasch. Die in der 2. Stufe erforderlichen Zusammenstöße müssen dabei erfolgt sein, und es ist möglich, daß Jupiter zunächst näher an der Sonne entstanden ist und sich später durch Gezeitenreibung in der großen Ursonne von ihr fortbewegt hat. Indem er sich durch die Körper von Mondgröße hindurchbewegte, rief er Zusammenstöße unter ihnen hervor. Es wird vermutet, daß die terrestrischen Planeten sich bildeten, nachdem die kosmischen Gase verschwunden waren. Wasser wirkte vermutlich dämpfend auf die relativen Bewegungen der bei den Zusammenstößen entstandenen Trümmer.

Dieses Schema ist kompliziert, aber die zu erklärenden Erscheinungen sind ebenfalls sehr verwickelt. Wahrscheinlich ist die gegebene Deutung nicht die einzige mögliche, aber einfache Erklärungsversuche sind lediglich oberflächlich und können daher nicht richtig sein.

[VB 960]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 15. Juli 1957

T. F. YOUNG, Chicago: Raman Spectral Studies of Chemical Equilibria in Solutions of Electrolytes.

Raman-spektroskopisch können einzelne Ionensorten qualitativ und auch quantitativ bestimmt werden. Für die Bestimmung der Konzentration einer Ionensorte wird die integrierte Intensität einer starken, charakteristischen Raman-Linie herangezogen, die der Konzentration direkt proportional ist. Unter günstigen Bedingungen kann der Fehler auf 0,2% reduziert werden.

Aus Messungen an wässrigen Schwefelsäure-Lösungen bei 25 °C folgt, daß die Sulfationen-Konzentration zu einem Maximum von 1,8 mol/l ansteigt, wenn die stöchiometrische Molarität auf 6,5 mol/l erhöht wird. Danach nimmt die Sulfat-Konzentration ab und wird bei einer stöchiometrischen Konzentration von 15,3 mol/l

¹⁾ Astrophys. J. 124, 625 [1956].

praktisch Null. Bei weiterer Erhöhung der stöchiometrischen Konzentration entsteht undissozierte Schwefelsäure, deren Konzentration ein Maximum in reiner Schwefelsäure annimmt. Die Bisulfationen-Konzentration steigt bei Erhöhung der Molarität bis zu einem Maximum in 14-molarer Schwefelsäure, nimmt dann rasch ab und wird fast Null in reiner Schwefelsäure.

Das Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure und Bisulfat bzw. zwischen Bisulfat und Sulfat ist stark temperaturabhängig. So steigt die Sulfat-Konzentration in 6,0 molarer Lösung von 1,3 mol/l bei 50 °C auf 2,2 mol/l bei 0 °C.

Untersuchungen an 10-molaren Salpetersäure-Lösungen bei 25 °C zeigen, daß die Säure nur zu 50% dissoziiert ist. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit Abschätzungen des Dissoziationsgrades aus Messungen der magnetischen Kernresonanz.

[VB 959]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 4. Juli 1957

H. STAMM, Essen: Technische Entwicklungen auf dem Gebiet der Seltenen Erden

Neben dem Monazitsand hat als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Ceriterden-Produkten neuerdings der Bastnäsit Bedeutung erlangt, der u. a. in Belgisch-Kongo sowie in Kalifornien und New Mexico gefunden wird. Bastnäsit ist ein thorium-freies Fluorid-Carbonat der Seltenen Erden, das gewöhnlich durch Erdalkalien sowie durch Fe₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂ verunreinigt ist. Nach W. Brugger und H. Stamm¹⁾ läßt sich aus einem briekettierten Gemenge von feingemahlenem, geglühtem Bastnäsit und Kohlepulver durch Überleiten von Chlor bei 1000 bis 1200 °C ein geschmolzenes, wasser- und oxychlorid-freies Ceritchlorid gewinnen, das direkt für die Schmelzelektrolyse eingesetzt werden kann; von den Nebenbestandteilen des Ausgangsmaterials gehen bei der Chlorierung die Erdalkalien und ein Teil des Fluors in die Chloridschmelze (sie stören die Elektrolyse nicht), während alle übrigen Elemente die Reaktionszone mit den Abgasen als flüchtige Chloride verlassen. Um das Verfahren in technischem Maßstab kontinuierlich anwenden zu können, bedient man sich eines von W. Brugger²⁾ konstruierten elektrisch beheizten Schachtofens, bei dem sämtliche Bauteile, die bei der hohen Reaktionstemperatur mit Chlor in Berührung kommen, aus Graphit bestehen. Dieser Ofen eignet sich auch für andere Chlorierungen bei extrem hoher Temperatur, z. B. zum Aufschluß von Monazit oder von Manganerzen³⁾.

Aus dem Ceritchlorid, wie es hier auffällt, läßt sich durch Elektrolyse in Graphitzellen ein bemerkenswert reines Cer-Mischmetall gewinnen. Dessen Hauptanwendungsbereich liegt vorläufig noch in der Herstellung von Zündlegierungen. Bis vor kurzem ließen sich Zündsteine für Feuerzeuge usw. aus Ceritmetall-Eisen-Legierungen nur mit Hilfe von Gießverfahren herstellen. W. Bungardt hat Bedingungen aufgefunden, unter denen sich solche Legierungen auch durch Strangpressen verformen lassen, ohne ihre Zündwilligkeit zu verlieren⁴⁾.

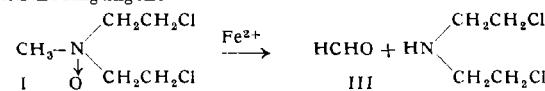
Die Verbilligung, die die Seltenen Erden während der letzten Jahre infolge Vergrößerung der Produktionskapazität und Verbesserung der Aufbereitungs- und Trennmethoden erfahren haben, bietet einen starken Anreiz, diesen keineswegs mehr seltenen Materialien neue Anwendungsbiete zu erschließen.

[VB 956]

am 18. Juli 1957

H. ARNOLD, Brackwede i. W.: Über die Chemie cytotatisch wirksamer Verbindungen.

Die N-oxydierten Stickstofflost-Derivate I und II zerfallen durch Schwermetall-Katalyse schon unter physiologischen Bedingungen:

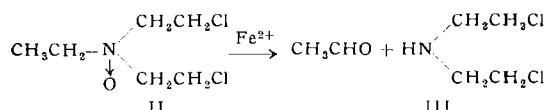


¹⁾ DBP. 891251 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 30. Aug. 1950.

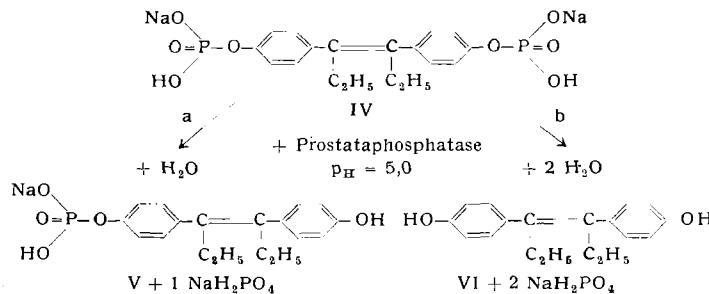
²⁾ DBP. 956993 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 6. März 1954.

³⁾ Vgl. H. Stamm u. W. Brugger, DBP. 847886 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 24. Aug. 1950.

⁴⁾ DBP. 891824 (Th. Goldschmidt A.-G.) vom 2. Okt. 1948.



Der semipolar gebundene Sauerstoff wird also über eine Intermediärstufe hinweg mit der Methyl-Gruppe in I und mit der Äthyl-Gruppe in II als Aldehyd eliminiert. Bis-(β -chloräthyl)-amin (III) konnte als sekundäres Amin nachgewiesen werden. Seine Reinisolierung war infolge leichter Hydrolysierbarkeit der Chlor-Atome noch nicht möglich. Bei längerem Stehen der Reaktionslösung wird II noch weiter aufgespalten, wobei weiterer Formaldehyd entsteht. Die Spaltung des Stilbööstrol-diphosphates (IV) durch die Prostata-phosphatase verläuft doppelsinnig:



Während hierbei hauptsächlich freies Stilbööstrol VI gebildet wird, konnte bei *in-vitro*-Untersuchungen auch das Produkt der halbseitigen Dephosphorylierung, das Stilbööstrol-monophosphat V, als Nebenprodukt nachgewiesen werden. V ließ sich synthetisch rein herstellen und wird selbst durch die Prostata-phosphatase nicht zu VI gespalten. Es kann somit nicht als Intermediärstufe dieses enzymatischen Abbaus fungieren. Das Stilbööstrol-monophosphat bewirkt eine Hemmung der Prostata-phosphatase, indem es, wie quantitative Untersuchungen zeigen, das Eiweiß des Enzyms angreift. Durch Zusatz von Normalserum kann dieser Hemmeffekt von V aufgehoben werden. Die starke Reaktionsfähigkeit von V mit Eiweiß wird dadurch nachgewiesen, daß es im Papierchromatogramm nicht wandert, wenn die Bezugslösung Serum enthält. Demnach kommt bei der Therapie von Prostatacarcinom mit IV bei der Phosphatase-Spaltung im Tumor und in den Metastasen neben Stilbööstrol VI auch das Stilbööstrol-monophosphat V als cytostatische Wirkform in Frage. [VB 961]

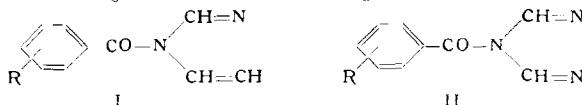
Chemische Gesellschaft Heidelberg und Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg

am 8. Juli 1957

H. A. STAAB, Heidelberg: Über reaktionsfähige heterocyclische Säureamide (Azolide).

Frühere Arbeiten des Vortr., in denen über die Darstellung reaktionsfähiger N-Acyl-Derivate des Imidazols, 1,2,4-Triazols und Tetrazols und die Reaktionskinetik ihrer Hydrolyse und Aminolyse berichtet worden war¹⁾, wurden ergänzt durch kinetische Untersuchungen der N-Acyl-Derivate in der Reihe Indol/Benzimidazol/Benztriazol. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen bei den Benzol-Homologen geringer als bei den entspr. monocyclischen Verbindungen mit gleicher Anzahl von Ring-Stickstoffatomen; doch werden die N-Acyl-Derivate des Benzimidazols und Benztriazols ebenfalls schon bei Zimmertemperatur durch Leitfähigkeitswasser hydrolysiert. Wie früher auch in der monocyclischen Reihe beobachtet wurde, findet man gleichsinnig mit der Steigerung der Reaktionsfähigkeit bei zunehmender Zahl der Ring-Stickstoffatome auch in der benzolhomologen Reihe eine kurzwellige Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingungsbande.

Eine größere Anzahl substituierter aromatischer Imidazolide (I) und Triazolide (II) wurde dargestellt. Die kinetische Untersuchung der Hydrolyse und Aminolyse dieser Verbindungen ergab, daß sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Art und der Stellung des Substituenten R mit Hilfe der Hammett-Gleichung beschreiben läßt. Die Ergebnisse wurden hinsicht-



¹⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927, 2089 [1956]; diese Ztschr. 68, 616 [1956].

lich des Einflusses der Substituenten auf die Elektronenverteilung im aromatischen Ring und im Bereich der Carbonyl-Gruppe diskutiert. Die Reaktionskonstanten ρ wurden für verschiedene Reaktionsbedingungen der Hydrolyse und Aminolyse ermittelt und zur Diskussion der vorliegenden Reaktionsmechanismen benutzt. Zwischen den log k-Werten der Neutralhydrolyse und den Wellenzahlen der Carbonyl-Valenzschwingungsbanden besteht bei den substituierten aromatischen Imidazoliden und Triazoliden in sehr weitgehender Annäherung eine lineare Proportionalitätsbeziehung, mit deren Hilfe die Reaktionsgeschwindigkeiten für eine größere Anzahl dieser Verbindungen aus den IR-Spektren innerhalb der Fehlergrenzen ihrer experimentellen Bestimmung vorhergesagt werden konnten.

Neben dem N,N'-Carbonyl-di-imidazol²⁾ wurde nun auch das hoch reaktionsfähiger N,N'-Carbonyl-di-triazol erhalten. Beide Verbindungen lassen sich mit Vorteil an Stelle von Phosgen zur präparativen Darstellung von Harnstoff-Derivaten und Kohlensäureestern sowie besonders zur Herstellung von Polyamiden und Polyester der Kohlensäure verwenden. Ferner wurden die Diumidazolide und Ditriazolide der Terephthalsäure, der Adipinsäure, der Bernsteinsäure und der Fumarsäure dargestellt, die sich in glatter Reaktion mit Aminen zu den Diamiden und mit Hydroxy-Verbindungen zu den Estern der betreffenden Dicarbonsäuren umsetzen ließen. Entsprechend wurden mit Diaminen Polyamide und mit Dihydroxy-Verbindungen Polyester der Dicarbonsäuren erhalten.

Aus Imidazol und Triazol wurden mit Chlorameisensäureestern N-Carbonsäureester der Heteroeylen dargestellt, in denen die Carbonyl-Gruppe ähnlich wie in den N-Acyl-Derivaten der Heterocyclen so aktiviert ist, daß diese Verbindungen zur Übertragung der Carbonester-Gruppe geeignet sind: mit Aminen erhält man Urethane, mit Hydroxy-Verbindungen Kohlensäureester. Ähnlich reaktionsfähig sind die N-Carbonsäureamide des Imidazols und Triazols, die mit Aminen zu Harnstoffen und mit Hydroxy-Verbindungen zu Urethanen reagieren. [VB 952]

GDCh-Ortsverband Freiburg/Br.

am 5. Juli 1957

HERMANN E. SCHULTZE, Marburg/L.: Chemie und Biologie wenig bekannter Plasma-Proteine.

Albumin besteht nur aus Aminosäuren. Globuline enthalten unterschiedliche Mengen Kohlenhydrate. Die Lipoproteine des menschlichen Serums (α_2 -Lipoprotein = 93 %, β -Lipoprotein = 79 %, α_1 -Lipoprotein = 53 %) enthalten nur sehr wenig gebundenes Kohlenhydrat. Daß der Gehalt an freien höheren Fettsäuren die elektrophoretische Beweglichkeit von Lipoproteinen stark zu beeinflussen vermag, zeigen immuno-elektrophoretische Untersuchungen von lipase-behandeltem Humanserum. Der Heparin-Clearingfaktor hat eine der Lipase entsprechende Wirkung. Im Gegensatz zum Heparin bildet Oleinat eine bei p_H 8 beständige Verbindung mit Albumin, die in der frei beweglichen Elektrophorese und durch Immunpräzipitation im Agar-Gel zu erkennen ist. Die bei bestimmten Krankheiten erhöhten Lipoproteine stehen in einem Stoffaustausch mit den Lipoid-Ablagerungen der Gewebe (lipoidmobilisierender Faktor).

Gleiches gilt für die Glykoproteine und Mucoide des Plasmas, deren einzige stets gemeinsam vorkommende Kohlenhydrat-Bausteine: Galaktose, Mannose, Acetyl-hexosamin, Fucose und Acetyl-neuraminsäure auch in der Grundsubstanz des Bindegewebes wie im Epithelzellenschleim vorkommen. Das α_1 -Seromucoid (40 % Kohlenhydrat-Gehalt), die Haptoglobine, mit Einschränkungen auch Coeruloplasmin und wahrscheinlich noch andere bisher nicht definierbare α -Globuline zeichnen sich durch sehr schnelle, offenbar reizabhängige Bildung aus. Sie sind unter bestimmten Voraussetzungen gemeinsam im Serum erhöht. Die ebenfalls kohlenhydrat-reichen Plasmaproteine: Prothrombin, Cholinesterase und verschiedene Proteohormone unterliegen speziellen Bildungsmechanismen.

Die kohlenhydrat-reichen γ -Makroglobuline und ihre hochmolekularen, bei bestimmten Krankheiten vermehrt auftretenden immunologischen Verwandten enthalten wie die niedermolekularen, kohlenhydrat-armen γ -Globuline relativ sehr viel mehr Fucose als die α -Globuline. Diese Gruppe „normaler γ -Globuline“ läßt sich in der Tiselius-Apparatur in viele Unterfraktionen aufteilen, deren Beweglichkeit vom Gesamtkohlenhydrat, hauptsächlich von der stark negativen Neuraminsäure abhängt. Bei manchen Krankheiten, bes. bei Einwirkung von Antigenen, werden die schneller wandernden kohlenhydrat-reicheren γ -Globuline (β_2 , T-, γ_1 -Komponenten) vermehrt gebildet. Behandeln mit Neuraminidase (Receptor destroying enzyme von Viren oder Bakterien) oder durch schwach saure Hydrolyse wird die elektrophoretische Beweglich-

²⁾ H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956].