

Einbau des Al-Ions in 4er-Koordination als Netzwerkbildner, wobei die Zahl der Trennstellen abnimmt und bei gleichen molekularen Mengen an Na_2O und Al_2O_3 nur noch „freie“ OH-Gruppen vorhanden sind. Mit Hilfe dieser Anschauungen ist es möglich, aus der Art des Einbaus des Wassers Rückschlüsse auf die Glasstruktur zu ziehen. So liegt z. B. in BeO -haltigen Gläsern ein Teil der Be-Ionen als Netzwerkbildner vor. Die Wirkung der anderen Erdalkalien ist abhängig von der Art der noch vorhandenen Alkalien. Außer diesen Gläsern wurden noch B_2O_3 -, ZnO - und TiO_2 -haltige Gläser untersucht und die Zusammenhänge zwischen IR-Spektren und Struktur analog erklärt.

H. TOLLERT, Philipsthal: Zur Thermodynamik des Gitterwassers von Salzhydraten.

Es wurde über einen Satz der Winkelsumme in Schmelz- und Erstarrungsdiagrammen binärer Systeme berichtet. Diese Diagramme lassen sich in fünf Grundtypen einteilen, je nachdem, ob beim Abkühlen eines binären Systems 1. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Temperaturninimum bzw. -maximum, 2. ein oder mehrere Eutektika, 3. isomorphe Mischungen mit und ohne Lücke, 4. eine beständige oder 5. eine unbeständige Verbindung auftreten. Auf Grund des zweiten Raoult'schen Gesetzes muß die molekulare Schmelzpunktserniedrigung in Abhängigkeit vom Molenbruch zu einem Differentialquotienten dT/dc führen, dessen Neigung zur Ordinate als Temperaturachse unabhängig von der Art des gelösten Stoffes ist und nur noch von der des Lösungsmittels abhängt. Diese Neigungswinkel der beiden Komponenten stehen geometrisch in einem gesetzmäßigen Zusammenhang zueinander. Im 1. Fall muß aus elementargeometrischen Gründen die Summe der beiden Neigungswinkel 180° betragen. Im 2. Fall entstehen durch das Auftreten eines oder mehrerer Eutektika ein oder mehrere zusätzliche Winkel der Schmelzpunkts- bzw. Löslichkeitskurven mit einer Winkelsumme von 360° . Berücksichtigt man sämtliche Grundtypen, so lautet die allgemeine Form dieses Satzes der Winkelsumme S:

$$S = n \cdot 180^\circ,$$

wobei $n = 1$ für Typus 1, $n = 2$ für Typus 2 und $n = 3$ für Typus 3 bis 5 bedeutet. Abweichungen von diesem Satz werden besprochen. Gebrochene n -Werte werden mit Hilfe geometrischer Reihen ermittelt, die zu einem System von 35 S-Werten führen, das sämtliche experimentellen S-Werte zu erfassen gestattet. Mit Hilfe dieses Satzes ist es möglich, unbekannte molekulare Schmelzpunktsdepressionen, Schmelzenthalpien und Schmelztemperaturen zu berechnen. Wendet man diesen Satz auf binäre wässrige Lösungsgleichgewichte an, so lassen sich z. B. unbekannte Hydratstufen aufsuchen.

G. WOHLLEBEN, Eschwege: Zur Wasseraufnahme von aktivem Aluminiumoxyd.

Die Lagerungsfähigkeit aktiver bzw. teilweise mit Wasser desaktivierter Aluminiumoxyde für chromatographische Zwecke wird diskutiert. Es wurde versucht, die Karl-Fischer-Lösung zur Prüfung heranzuziehen und die Wassergehalte in Aluminiumoxyden mit verschiedenen Oberflächenpräparierungen und verschiedenen Wasserzusätzen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit zu bestimmen.

Hierbei ergab sich, daß unabhängig von der Oberflächenpräparierung chromatographischer Aluminiumoxyde und unabhängig vom Wasserzusatz (3 bis 15 %) ein prozentual stets gleichbleibender Wassergehalt wiedergefunden wird, während ein bei allen Aktivitätsstufen gleichbleibender Prozentsatz Wasser mit Karl-Fischer-Lösung nicht erfaßt wird und zur Rehydratation des Oxydes dient. Bereits nach wenigen Minuten ist ein Teil des Wassers hierzu verbraucht; im Laufe der folgenden Zeit (bis zu einigen Jahren) wird nur noch ein verhältnismäßig kleiner Anteil des adsorbierten Wassers zur Rehydratation benutzt.

R. HOSEMANN, Berlin-Dahlem: Chemische Bindung im Licht einer neuen Wellenmechanik.

Die Natur der chemischen Bindung muß aus tief in der Wellenmechanik begründeten Schwierigkeiten im klassischen Sinn solange zweifelhaft bleiben, als es nicht möglich ist, den Kraftbegriff im Atomverband aufrechtzuerhalten. Dies ist bekanntlich die heutige Situation. Man kann aber die gesamten wellenmechanischen Gleichungssysteme und Operatorformalismen aus drei klassisch durch partielle Differentialgleichungen definierten Prinzipien deduzieren. Dieses wird zunächst nur für skalare Wellenfelder gezeigt¹⁰, es fehlt also noch die – energetisch unwesentliche – Spinkorrektur. Diese drei Differentialgleichungen haben, physikalisch gesprochen, die Bedeutung von Nahwirkungsgesetzen und werden Pilotprinzip, Energieprinzip und Massenpunktprinzip

¹⁰ R. Hosemann u. S. N. Bagchi, Z. Physik 142, 334 [1955].

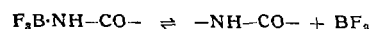
genannt. Hinzu tritt das Einsteinsche Prinzip der speziellen Relativitätstheorie. Es zeigt sich dann, daß im Gebiet der Atomschalen für kovalente ebenso wie für elektrovalente Bindungen allein Lorentz-Kräfte in Frage kommen, während eine im Atomschalengebiet zunächst fast vernachlässigbare neuartige sog. „Beugungskraft“ bei Entfernungen vom Atomkern unterhalb 10^{-12} cm mehr und mehr über die elektromagnetischen Kräfte dominiert und nichts anderes als die die Kernchemie beherrschende Kernbindungskraft darstellt. Auf den Zusammenhang mit der Quantiktheorie von K. Fajans wurde hingewiesen.

J. GOUBEAU und K. DEHNICKE, Stuttgart: Zum Verhalten des Bortrifluorids gegenüber Aminosäuren und Derivaten.

BF_3 lagert sich an Aminosäuren mit Betain-Struktur nicht ohne gleichzeitig verlaufende Kondensationsreaktionen an. Dagegen erhält man bei aromatischen Aminosäuren glatt verlaufende Reaktionen. Während o-Amino-benzoesäure nur 1 Mol BF_3 anlagert, kommt es bei p-Amino-benzoesäure zu einem Molverhältnis von 2 Amino-benzoesäure zu 3 BF_3 . Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auf der Grundlage von Chelatisierungseffekten gedeutet.

Bei den Aminosäureestern reagiert BF_3 bevorzugt mit der Amino-Gruppe. Im Falle des p-Amino-benzoesäure-äthylesters bleibt dies die einzige isolierbare Verbindung. Bei m-Stellung der Amino-Gruppe reagiert ein weiteres Mol BF_3 mit der Ester-Gruppe.

Bei den Verbindungen mit der Donatorgruppe $-\text{NH}-\text{CO}-$ zeigt eine gleichfalls anwesende Ester-Gruppe in der Molekel keine oder nur sehr schwache Donatorwirkung gegenüber BF_3 . Die Ausdeutung der IR-Spektren ergibt, daß bei der Gruppierung $-\text{NH}-\text{CO}-$ der Stickstoff Donatoratom ist. Die Dissoziationsenthalpie für den Vorgang



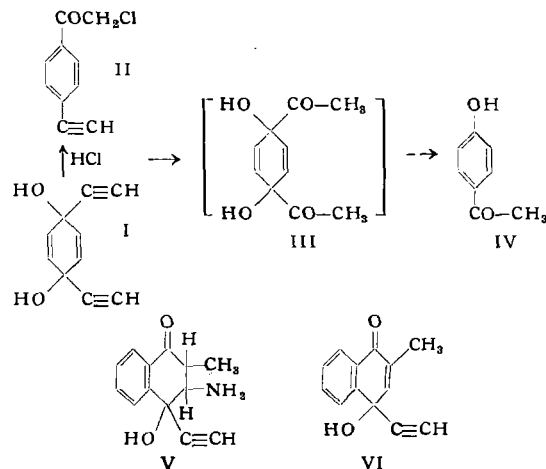
wird für die kettenförmigen Verbindungen zu rund 16 kcal/Mol bei 100°C ermittelt, während sich bei Diketopiperazin für die erste Dissoziationsstufe ΔH zu 24 kcal/Mol bei 100°C ergibt.

Organische Chemie

am 3. Oktober 1957

W. RIED und H. J. SCHMIDT, Frankfurt/M.: Über die Umsetzung von Chinonen mit Acetylen-Verbindungen.

Durch Anlagerung von Acetylen mittels $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ oder $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ in flüssigem NH_3 an Chinone (z. B. p-Benzochinon, Chloranil, Naphthochinon-1,4, Anthrachinon oder Phenanthrenchinon) erhält man die zweifachen Anlagerungsverbindungen (Di-chinole), und analog lassen sich eine Reihe monosubstituierter Acetylen-Verbindungen mit Chinonen umsetzen. 2-Methyl-substituierte 1,4-Chinone (Toluchinon, Menadion) ergeben im allgemeinen nur Mono-anlagerungsverbindungen. Das Reaktionsprodukt des p-Benzochinons mit Acetylen, 1,4-Diäthynyl-1,4-dihydroxy-cyclohexadien-2,5 (I), das als reine Substanz bzw. im neutralen Medium sehr beständig ist, läßt sich mit Pd/Kohle zum 1,4-Diäthyl-cyclohexandiol-1,4 hydrieren, während mit Raney-Nickel Aromatisierung zu Hydrochinon unter Entbindung von Äthan eintritt. Im sauren Medium reagiert I sehr leicht. So entsteht mit verd. HCl p-Äthynyl-chloracetophenon (II), mit verd. Schwefelsäure oder organischen Säuren 2,4-Diäthynyl-phenol, mit Hg(II) -salzen unter den Bedingungen der Hydratation über das instabile 1,4-Diacetyl-1,4-dihydroxy-cyclohexadien-2,5 (III) das p-Oxy-acetophenon (IV).



Bei Umsetzung des Menadions mit Acetylen bildet sich ein Gemisch der beiden Mono-anlagerungs-Verbindungen V und VI, von denen sich V leicht in VI überführen läßt.

K. WALLENFELS, Freiburg/Brsg.: Darstellung von Fluoranil und anderen Fluorchinonen durch Halogenaustausch.

Im Anschluß an die erste Herstellung von Fluoranil durch Abtrennung des Tetrafluor-hydrochinons aus dem Gemisch der Halogenchinone durch Destillation und Rückoxydation zum Chinon wurde über ein verbessertes Halogenaustauschverfahren berichtet, mit welchem es gelingt, in einem Reaktionsschritt Fluoranil aus Chloranil und Kaliumfluorid in einer Ausbeute von ca. 30 % d. Theorie herzustellen. Eine Reihe von anderen Fluoriden wird mit Kaliumfluorid verglichen, um Einblick in den Mechanismus der Halogenaustauschreaktion an der festen Phase des Fluoridators zu erhalten. Ein Faktor, von welchem der Austausch von Fluor gegen Chlor abhängig ist, ist die Differenz der Gitterenergien von Metallfluorid gegenüber Metallchlorid. Doch müssen noch andere Effekte beteiligt sein. Einige charakteristische Reaktionen des Fluoranils wurden beschrieben.

D. JERCHER, Mainz: Untersuchungen zur Reindarstellung und Reaktivität der Methylpyridine.

Zur Trennung von durch direkte Destillation nicht aufteilbaren Pyridinbasen bewährte sich die Überführung in N-Oxyde¹⁷⁾. Zur Hydrierung bei der Rücküberführung in die Basen wurde ein katalytisches Verfahren mit Raney-Nickel in Eisessig/Essigsäureanhydrid gefunden. Die Reinheitsprüfung ließ sich mit Hilfe der IR-Absorption in einem Kompensationsverfahren durchführen.

Eine in 3-Stellung befindliche Methyl-Gruppe wird durch Selen-dioxyd in Pyridin nicht angegriffen, wogegen dieses Oxydationsmittel in 2- und 4-Stellung sowohl in Pyridin, als auch in 3-Methylpyridin und Isochinolin Carboxyl-Gruppen bildet. Hierbei reagierte 4-Methylpyridin schneller als 2-Methylpyridin. An Beispielen — auch aus der Chinolin-Reihe — konnte das stellungsabhängige Verhalten bei der SeO₂-Oxydation bestätigt werden.

Entsprechende Verhältnisse lagen auch bei der Selen-dioxyd-Oxydation der Hydroxymethylpyridine in Dioxan (80 °C) vor; das 3-Carbinol wurde nicht angegriffen, aus 2- und 4-Carbinol entstanden die Aldehyde.

Bei der Kondensation mit Aldehyden in Eisessig/Acetanhydrid reagierte analog zur Oxydation die 3-Methyl-Gruppe gar nicht, die Methyl-Gruppe in 4-Stellung bedeutend schneller als die in 2-Stellung. Durch Quaternisierung des Pyridinstickstoffs kann man die Reaktionsfähigkeit der Methyl-Gruppe in 2- und 4-Stellung unter basischen Kondensationsbedingungen stark erhöhen, unter sauren Bedingungen erniedrigen. Bei der Kondensation der Pyridinaldehyde mit Malonsäure in Pyridin reagierten wieder der 2- und der 4-Aldehyd wesentlich schneller als der 3-Aldehyd.

F. ASINGER, Leuna: Hydrierung und Dehydrierung von Thiazolinen-Δ3.

Bei der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und Ammoniak auf bestimmte Ketone bilden sich bei Raumtemperatur und ohne Druck mit guten Ausbeuten die bisher unbekannten Thiazoline-Δ3¹⁸⁾. Sie entstehen auch durch Einwirkung von α-Mercaptoketonen auf Ketone bzw. aliphatische und aromatische Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak.

Bei der Hydrierung mit Lithiumalanat entstehen durch Aufspaltung des Thiazolin-Ringes zwischen Schwefel und C-Atom-2 bzw. Absättigung der Doppelbindung der Azomethin-Gruppe am Stickstoff substituierte α-Mercaptoamine (Cysteamine).

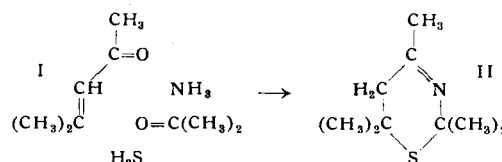
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf α-Mercaptoketone allein tritt ebenfalls Kondensation ein, wobei zwei Molekeln des α-Mercaptoketons unter Bildung eines Mercaptothiazolins reagieren (Selbstkondensation). Bei der Hydrierung solcher Verbindungen mit Lithiumalanat, die genauso verläuft wie bei den gewöhnlichen Thiazolinen, entstehen am Stickstoff substituierte Dimercaptoamine, die sehr reaktionsfähig sind. So lassen sich aus diesen auf einfache Weise z. B. Stickstoff und Schwefel enthaltende 7-Ringsysteme aufbauen.

Thiazoline-Δ3, welche aus α-Mercaptoketonen durch Kondensation mit aliphatischen bzw. aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak leicht erhalten werden, lassen sich teils mit ausgezeichneten Ausbeuten zu den betreffenden Thiazolen dehydrieren, was durch das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Thiazolinen-Δ3 und -Δ4 erklärt wird, welches auch als Enamin-Ketimid-Gleichgewicht angesprochen werden kann und welches auch aus anderen Gründen anzunehmen ist. Die Dehydrierung kann mit wasserfreiem Eisenchlorid, Kaliumcyanoferrat usw. erreicht werden. Außerordentlich glatt tritt sie beim Erhitzen mit elementarem Schwefel auf 125–135 °C ein. In vielen Fällen werden dabei praktisch quantitative Ausbeuten erhalten. Da viele α-Mercaptoketone durch saure Hydrolyse der Thiazoline-Δ3,

welche glatt durch Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf verschiedene Ketone entstehen, leicht zugänglich sind und sich mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak zu dehydrierbaren Thiazolinen umsetzen lassen, sind auf diese Weise eine größere Anzahl von Thiazolen glatt mit guten Ausbeuten und in großen Mengen zugänglich geworden.

M. THIEL, Leuna: Über die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton.

Während Schwefel, NH₃ und Diäthylketon oder Butanon glatt zu Thiazolinen-Δ3 reagieren¹⁹⁾, erhält man beim Aceton unter gleichen Bedingungen ein Reaktionsgemisch, aus dem u. a. zwei schwefel- und stickstoff-haltige Basen isoliert werden können, von denen die eine das zu erwartende 2.2.4-Trimethyl-thiazolin-Δ3 (I) darstellt. Die zweite Base konnte als 2.2.4.6.6-Pentamethyldihydro-metathiazin-Δ3 (II) identifiziert werden. Zur Bildung von II kommt es dadurch, daß zunächst aus NH₃ und Aceton Acetonin entsteht, welches mit Schwefel zu H₂S und undefinierbaren Harzen reagiert. Andererseits steht Acetonin in Gegenwart von Wasser mit Mesityloxyd, NH₃ und Aceton im Gleichgewicht. Mesityloxyd reagiert mit H₂S zu Diaceton-mercaptopan, das sich dann mit NH₃ und Aceton zu II kondensiert.



Die Synthese von II aus Diaceton-mercaptopan, Aceton und NH₃ bzw. aus Mesityloxyd, H₂S, Aceton und NH₃ ist verallgemeinerungsfähig, indem beliebige β-Mercapto-ketone bzw. α,β-ungesättigte Ketone und H₂S mit Aldehyden oder Ketonen und Ammoniak verwendet werden können, wodurch eine große Zahl von Vertretern der bisher unbekannten Klasse der Dihydro-metathiazine-Δ3 zugänglich geworden sind.

H. RUSCHIG, R. FUGMANN und W. MEIXNER, Frankfurt/M.-Höchst: Über eine kontinuierliche Darstellung von Phenylnatrium (mit Film).

Phenylnatrium ist aus Chlorbenzol nach der Methode von Ehrhart²⁰⁾ bisher nur diskontinuierlich dargestellt worden. Da beim Übergang zu größeren Ansätzen die Reaktion Gefahren in sich birgt, wurde sie kontinuierlich gestaltet. Chlorbenzol- und Natrium-Staub, in Benzol gelöst bzw. suspendiert, werden unter Kühlung des Reaktionssystems portionsweise mit Hilfe zweier Schöpfwerke zusammengebracht (die auf dem Markt vorhandenen Pumpen haben sich für die Aufgabe nicht bewährt). Um Überhitzungen zu vermeiden, wird gleichzeitig das Reaktionsgemisch kräftig umgepumpt (Umlaufzeit im System 1 sec). Es ist so möglich, das sehr reaktionsfähige Phenylnatrium gefahrlos zu handhaben.

Auf Grund der Verwandtschaft des Phenylnatriums zum Phenyllithium ergeben sich entsprechende Reaktionsmöglichkeiten, von denen nur die Umsetzung mit Fluorbenzol zum Dehydrobenzol genannt sei (Wittig²¹⁾).

K. DIMROTH und G. NEUBAUER, Marburg-L.: Reaktionen mit Pyryliumsalzen (vorgetr. von G. Neubauer²²⁾).

Pyryliumsalze, die in 2.4- und 6-Stellung substituiert sind, sind relativ leicht zugänglich. Durch Stoffe mit einer aktiven CH₃- oder CH₂-Gruppe, wie mit Nitromethan, Acetylaceton, Acetessigester, Cyanessigester oder mit Malodinitril und Malonester lassen sie sich, oft in sehr guter Ausbeute, in aromatische Verbindungen überführen. Da hierbei vielfach Verbindungen entstehen, die auf anderem Wege nur sehr schwer oder gar nicht zugänglich sind und sich die Methode auch zu Konstitutionsbestimmungen aromatischer Verbindungen eignet, haben wir sie näher studiert.

Als Modell-Reaktionen seien die mit 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoborat (I) genannt. Setzt man dieses Salz in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat mit Nitromethan um, so erhält man in über 80proz. Ausbeute 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol (II). Bei der Reaktion mit Acetessigester oder Acetylaceton bilden sich, unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetyl-Gruppe 2.4.6-Triphenyl-benzoesäureester (III) bzw. 2.4.6-Triphenyl-acetophenon (IV), bei der

¹⁹⁾ Vgl. F. Asinger, M. Thiel u. E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 602, 37 [1957].

²⁰⁾ DRP. 622 875 v. 25. 4. 1931.

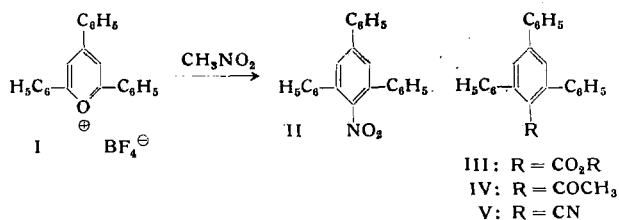
²¹⁾ Diese Ztschr. 69, 245 [1957].

²²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 69, 95 [1957].

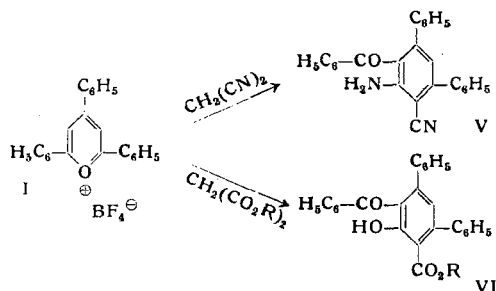
¹⁷⁾ D. Jerchel u. W. Jakobs, diese Ztschr. 66, 298 [1954].

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 413 [1956].

Reaktion mit Cyanessigester unter Eliminierung des Carbonsäure-Restes 2.4.6-Triphenyl-benzonitril (V):



Anders verläuft die Reaktion mit Malodinitril oder mit Malonester. Hier bildet sich unter Addition an eine der Nitril-Gruppen bzw. unter Abspaltung von Alkohol ein aromatisches Keton, dem wahrscheinlich die Konstitution V bzw. VI zukommt. Über die Reaktionen dieser Verbindungen wurde berichtet; Versuche zur Sicherung der Konstitution durch Synthese sind im Gang.

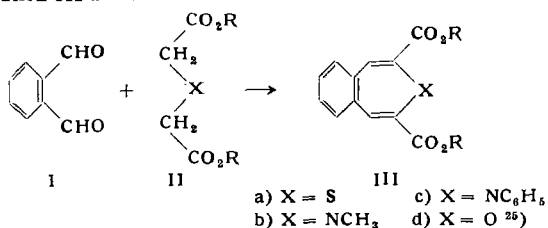


Die entstehenden Verbindungen sind vor allem ihrer sterischen Verhältnisse wegen von Interesse. Nitrobenzol-Derivate vom Typus II können z. B. über ihre Amine in Phenole umgewandelt werden, die bei der Oxydation Sauerstoff-Radikale liefern, die wegen ihrer besonderen Mesomerieverhältnisse sich ganz anders als mit tert. Butyl-Gruppen substituierte Phenoxye verhalten²³⁾. — Die Verbindungen III und IV sind identisch mit Verbindungen, die Kohler und Blanchard²⁴⁾ durch Bromieren von Triphenylbenzol über die magnesiumorganische Verbindung und ihren Umsatz mit Kohlendioxyd bzw. Acetylchlorid erhalten haben. Mit der geschilderten Synthese ist nun der Beweis geliefert worden, daß die Bromierung tatsächlich am mittleren Benzol-Ring des symm. Triphenylbenzols angreift und die seinerzeit vermuteten Strukturen richtig sind. Es handelt sich hier also zweifellos um Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe an einem durch zwei o-ständige aromatische Reste substituierten Benzol-Ring tragen und sich durch mancherlei ungewöhnliche Reaktionen auszeichnen.

Bei der Umsetzung von 2.6-Diphenylpyryliumsalzen mit aktiven Methylenkomponenten verläuft die Reaktion wieder in anderer Richtung; hier tritt der neue Substituent in die freie 4-Stellung ein unter Bildung eines 2.4.6-substituierten Pyraninderivates.

K. DIMROTH und H. FREYSCHLAG, Marburg-L.: Über heterocyclische ungesättigte Siebenring-Systeme (vorgetr. von K. Dimroth).

Durch Kondensation von Phthalaldehyd (I) mit Estern der Konstitution II, wobei X = S, NCH₃, NC₆H₅ oder O ist, entstehen Benz-kondensierte, ungesättigte Siebenring-Systeme der Konstitution III a–d:



Zur Konstitution: Die IR- und UV-Spektren aller vier Verbindungen sind einander so ähnlich, daß kein Zweifel an der Gleichartigkeit ihrer Konstitution besteht. In jedem Falle lassen sich die beiden Doppelbindungen des Siebenringes leicht nachweisen; bei der Thia-Verbindung IIIa geschieht dies durch Addition von 1 und 2 Mol Diazomethan (Bildung krist. Pyrazolin-Derivate), bei

den übrigen durch katalytische Hydrierung (Aufnahme von 2 Mol H₂ unter Bildung der Tetrahydro-Derivate). Einen weiteren Konstitutionsbeweis liefert der hydrolytische Abbau von IIIb, der in allen Einzelheiten studiert wurde. Er führt über eine Reihe von Zwischenprodukten zu Indencarbonsäure-(2).

Die beschriebenen heterocyclischen Siebenring-Systeme stellen nach ihren chemischen Eigenschaften eine besondere Klasse von ungesättigten Verbindungen dar. Sie verhalten sich weder wie einfache Vinyloge von Derivaten des Thiophens, Pyrrols oder Furans, noch wie ungesättigte, den aliphatischen Verbindungen nahestehende Stoffe mit Enolthioäther-, Enamin-, oder Enoläther-Struktur, sondern wie durch Mesomerie stabilisierte Systeme erstaunlich hoher Beständigkeit. Die Beständigkeit wird hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt: Die Größe und die Elektronegativität des Heteroatoms. Je größer das Heteroatom ist, desto mehr weicht bei wachsender Ringspannung der Heteroring von einem in einer Ebene liegenden Ring ab und desto geringer wird daher auch die Mesomerie und damit die Beständigkeit. Je elektronegativer das Heteroatom ist, desto mehr kann sich der Ring in seiner Elektronenkonfiguration dem stabilen 6- π -Elektronensystem aromatischer Verbindungen, bzw. dem des carbocyclischen Tropylium-Ion nähern, desto stabiler wird dann auch das Ringsystem.

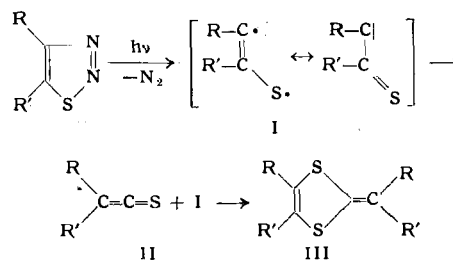
Dementsprechend erweist sich daher auch die Thia-Verbindung IIIa als die bei weitem instabilste dieser Reihe. Die freie Carbonsäure z. B. spaltet in Gegenwart von Alkali außerordentlich leicht elementaren Schwefel ab und geht in Naphthalin-dicarbon-säure-2.3 über. Wenn auch die Ester wesentlich beständiger sind, so geben sie doch bei längerem Erhitzen grundsätzlich die gleiche Reaktion. Ganz anders verhält sich dagegen die Oxa-Verbindung IIIId: Sie wird selbst bei stundenlangem Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert. Zwischen diesen beiden Extremen stehen die Heterocyclen mit einem N-Atom. Hier ist deutlich zu erkennen, wie mit wachsender Elektronegativität des am N stehenden Substituenten die Beständigkeit zunimmt; sie wächst von der Verbindung mit N-CH₃ über N-C₆H₅ zu N-OH und N-Br.

Manches deutet darauf hin, daß der ankondensierte Benzol-Ring von wesentlichem Einfluß auf die Stabilität des Gesamtsystems ist. Wahrscheinlich spielen hierbei polare Grenzstrukturen, in denen ein Teil der Ladung vom aromatischen Ring übernommen wird, eine erhebliche Rolle. Damit würden die neuartigen heterocyclischen Siebenring-Systeme in ihrem quasi-aromatischen Charakter Systemen wie dem Azulen näher stehen als den einfachen „aromatischen“ carbocyclischen Siebenringen Tropön, Tropolon und Tropylium-Kation.

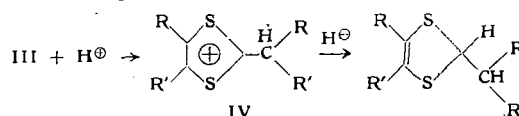
W. KIRMSE und L. HORNER, Mainz: Photolyse von Thiodiazolen(1.2.3). Über Dithiadiene.

Thiodiazole(1.2.3) sind S-Analoga der Diazoketone. Sie besitzen im Gegensatz zu diesen cyclische Struktur, sind unempfindlich gegen Säuren und thermisch recht stabil.

Durch Belichtung gelingt die Abspaltung von N₂. Die entstandenen Fragmente (I) lagern sich teilweise zu Thioketenen (II) um, entsprechend der Wolffschen Umlagerung der Diazoketone. Die Thioketene reagieren dann mit einem nicht umgelagerten Spaltstück ab, so daß als Endprodukt „Dithiafulvene“ (III) entstehen (Abkömmlinge des 4-Methylen-3.5-dithia-cyclopentens):



Der Strukturbeweis gründet sich auf die Entschwefelung mit Raney-Ni, sowie auf die Oxydation zu Disulfonen und deren alkalische Spaltung. Die „Dithiafulvene“ bilden Salze (IV), die ein pseudoaromatisches Kation (6 π -Elektronen) besitzen. IV läßt sich zu einem Dihydro-Derivat reduzieren, während III gegen Reduktion beständig ist:



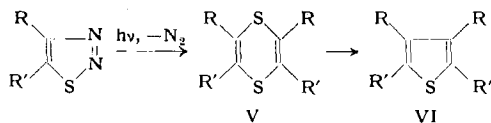
„Dithiafulvene“ mit R'=H lassen sich zu violettroten Farbsalzen oxydieren; tetrasubstituierte Typen geben diese Reaktion nicht. Bei disubstituierten Thiodiazolen findet neben der Bildung

²³⁾ K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 [1957].

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 367 [1935].

²⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 95 [1957].

von III eine direkte Dimerisierung von I statt. Mit $R = R' = C_6H_5$ erhält man Tetraphenyl-1,4-dithiadien (V).



V geht sehr leicht in Tetraphenylthiophen (VI) über, und zwar a) thermisch, b) durch Oxydation mit Persäuren. Bei $R = CO_2R$, $R' = C_6H_5$ entsteht unmittelbar ein Thiophen-Derivat; die Anordnung der Substituenten schließt das Dithiadien als Zwischenprodukt aus.

am 4. Oktober 1957

FRIEDRICH FISCHER, Jena: Sterische Einflüsse bei der Hydrolyse von Epoxyden.

Am Beispiel der optisch aktiven cis- und trans-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyde-(1,2) wird gezeigt, daß die Spaltung von Epoxyden dieser Art in erheblichem Maße von sterischen Faktoren abhängt:

Bei der basenkatalysierten Spaltung des (+)trans-Epoxydes entsteht infolge Konjugation am C₁ ein Elektronenmangel (Winstein 1948), und da die Substituenten in der sterisch relativ günstigen 120°-Form stehen, findet die Substitution am C₁ statt unter Bildung des (+)erythro-1,2-Dihydroxy-1-phenyl-propan.

Bei der säurekatalysierten Spaltung des (+)trans-Epoxydes wird durch die Protonisierung des O die Mesomerie über den Epoxyd-Ring hinweg aufgehoben. Dadurch treten sterische Effekte in den Vordergrund: die Wassermolekel tritt von der Seite des Methyls am C₂ an das Epoxyd heran unter Bildung des (-)erythro-Diols.

Der Beweis, an welchem C-Atom der neue Substituent unter Konfigurationsumkehr eingetreten ist, wird durch Überführen des betreffenden Diols in das entsprechende Benzyl-methyl-carbinol bekannter Konfiguration erbracht.

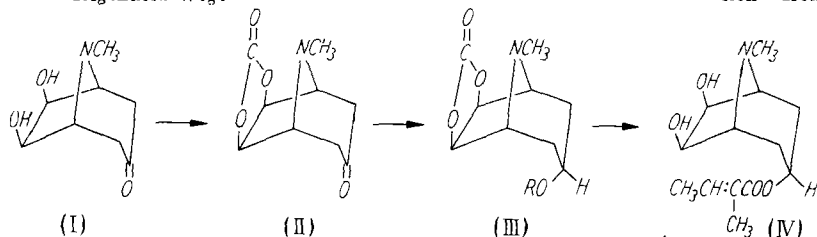
Im Falle des (+)cis-Epoxydes ist die Mesomerie über die Gesamtmolekel entweder durch die „eclipsed“-Form der Substituenten geschwächt oder infolge Protonisierung des O überhaupt aufgehoben. Deshalb bestimmen vorwiegend sterische Faktoren den Eintrittsort des neuen Substituenten.

Bei der sauren Hydrolyse bewirkt der Zug-Effekt des protonisierten O (Swain 1951) und das Bestreben des Phenyl-Restes, sich aus der „eclipsed“-Form herauszudrehen, daß auch ohne Stoß-Effekt der Ring unter Stabilisierung einer Carbonium-Struktur am C₁ geöffnet wird. Die Substitution am C₁ ergibt das (-)threo-Diol.

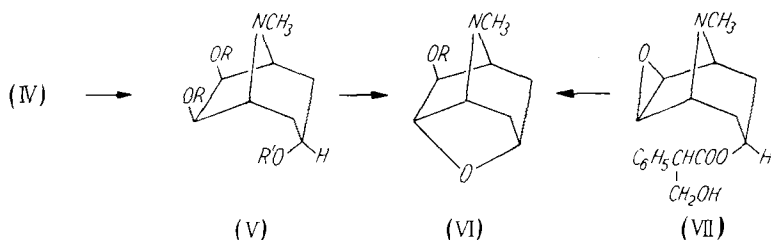
Bei der basischen Hydrolyse wird der Stoß-Effekt durch die Substituenten in der „eclipsed“-Form so geschwächt, daß eine Ringöffnung sehr schwer zu erreichen ist. Und wenn sie eintritt, dann an der Seite des Methyl am C₂ (Fourneau 1945).

A. HEUSNER, Ingelheim a. Rh.: Synthese des Meteloidins und Umwandlung von Meteloidin in Scopolin.

Die Totalsynthese des Alkaloids Meteloidin (IV) gelang auf folgendem Weg:



Teloidinon (I) wurde durch Umesterung in Teloidinon-carbonat (II) überführt, das zu Teloidin-carbonat (III; $R = H$) reduziert wurde. Veresterung mit Tiglinsäureanhydrid ergab Meteloidin-carbonat (V; $R = CH_3CH:C(CH_3)CO-$), dessen Hydrochlorid durch Erwärmen in wäßriger Lösung partiell zu Meteloidin (IV) verseift wurde.



Meteloidin (IV) wurde weiter zu Dihydro-meteloidin (V; $R = H$, $R' = CH_3CH_2CH(CH_3)CO-$) hydriert, und dessen Ditosylester (V; $R = C_7H_7SO_2$, $R' = CH_3CH_2CH(CH_3)CO-$) lieferte bei der Behandlung mit Alkali über Scopolin-tosylester (VI; $R = C_7H_7SO_2$) Scopolin (VI; $R = H$). Diese Reaktionsfolge stellt einen weiteren Beweis für die Stereochemie des Meteloidins dar, ferner bedeutet sie eine Totalsynthese des Scopolins, sowie eine experimentelle Verknüpfung der Alkaloide Meteloidin (IV) und Scopolamin (VII) über das gemeinsame Umwandlungsprodukt Scopolin. Scopolin-tosylester (VI; $R = C_7H_7SO_2$) läßt sich durch Solvolyse unter Erhaltung der Konfiguration in Äther und Ester (VI; $R = z. B. CH_3$, CH_3CO-) umwandeln.

F. BOHLMANN, Braunschweig: Die Stereochemie des Matrisins²⁶⁾.

MARIANNE SCHUMACHER, Köln: Über die Konstitutionsermittlung dreier p-Menthatriene aus d-(+)-Carvon mit Hilfe der Dien-Synthese.

Bei der Reduktion von d-(+)-Carvon mit $LiAlH_4$ erhält man in etwa 90proz. Ausbeute ein d-cis-Carveol, das bei der Dehydratation in ein p-Menthatrien-1.5.8(9) übergeht. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes konnte durch die Dien-Synthese vornehmlich mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und α -Naphthochinon bewiesen werden.

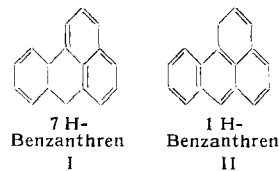
Das bei der Grignard-Synthese des d-(+)-Carvons mit Methyl-Mg-bromid gebildete Methylcarveol liefert bei der Wasserabspaltung neben 2-Methyl-p-cymol ein 2-Methyl-p-menthatrien-2.6.8(9). Als Derivat des 1,2-Dihydrobenzols zerfällt sein instabiles Addukt an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester thermisch in den 4,5-Dimethyl-phthalsäure-dimethylester und Isopren, welches mit dem überschüssigen Acetylenester die 3,6-Dihydro-4-methyl-phthalsäure ergibt. Die Anlagerung des Kohlenwasserstoffes an α -Naphthochinon führt nach der alkalischen Oxydation des gebildeten Adduktes mit Luft unter Abspaltung von Isopren zum 2,3-Dimethyl-anthrachinon. Beide Ergebnisse sind ein eindeutiger Beweis für die angenommene Konstitution des Methyl-p-menthatriens (mitbearb. von G. Künsle).

Das bei der Einwirkung von Phenyl-Mg-bromid auf d-(+)-Carvon erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch besteht neben dem 2-Phenyl-p-cymol aus zwei Trienen, nämlich dem 2-Phenyl-p-menthatrien-1.5.8(9) und dem 2-Phenyl-p-menthatrien-2.6.8(9), denn bei der „Acetylenester-Spaltung“ können sowohl die 3-Phenyl-4-methyl- als auch die 4-Phenyl-5-methyl-phthalsäure nebeneinander isoliert werden (mitbearb. von H. Jungen).

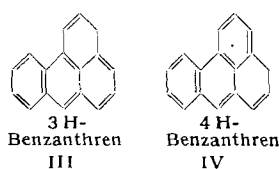
Bei der thermischen Isomerisierung (520–540°C) des p-Menthatriens-1.5.8(9) findet eine Wanderung von zwei Doppelbindungen statt, die zu einer dreifachen Konjugation in der Molekel führt und ein p-Menthatrien-1.3.8(9) vorstellt. Seine Konstitution konnte mit Hilfe der Dien-Synthese an Maleinsäure-anhydrid und α -Naphthochinon sichergestellt werden.

H. DANNENBERG und H.-J. KESSLER, München: Über isomere Benzanthrene (vorgetr. von H. Dannenberg).

Von den theoretisch möglichen 5 isomeren Benzanthrenen, die sich durch die Verteilung der Doppelbindungen im Kohlenstoff-skelett voneinander unterscheiden, ist bisher nur das 7 H-Benzanthren (I) bekannt. Aus



entspr. cyclischen Ketonen (Benzperinaphthanonen) lassen sich durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und anschließende Wasserabspaltung durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd aber auch isomere Benzanthrene darstellen (Wasserabspaltung unter sauren Bedingungen führt dagegen stets zum 7 H-Benzanthren). Nach dieser Methode wurden dargestellt: 1 H-Benzanthren²⁷⁾ (II)



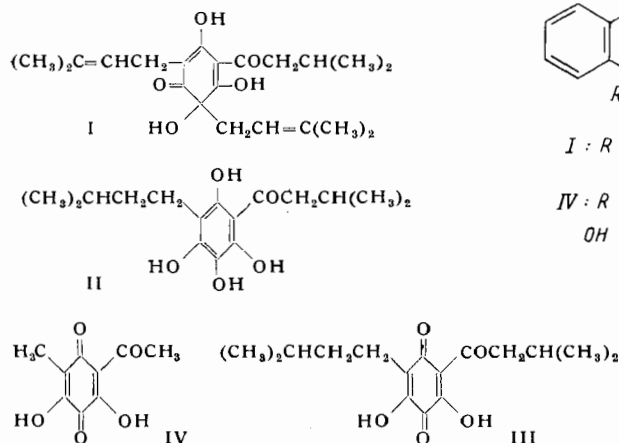
²⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 642 [1957].

²⁷⁾ H. Dannenberg u. H.-J. Kessler, Liebigs Ann. Chem. 606, 184 [1957].

(einige Stunden an der Luft beständig) und 3 H-Benzanthren (III) (einige Minuten an der Luft beständig); an Stelle des erwarteten 4 H-Benzanthrens (IV) entstand dagegen wieder 7 H-Benzanthren (I). Die isomeren Benzanthrene ergeben bei Protonen-Anlagerung das gleiche Carbenium-Ion (identische Spektren in konz. Schwefelsäure); Protonen-Abspaltung von diesem Ion führt aber ausschließlich zum bekannten 7 H-Benzanthren (I); diese Form, bei welcher alle Doppelbindungen in aromatischen Systemen angeordnet sind, ist also die stabilste.

W. RIEDL und E. LEUCHT, München: *Synthese des Humulochinons*²⁸).

Der Hopfenbitterstoff Humulon (I, bzw. tautomere Formen) erleidet schon unter milden Bedingungen eine C,C-Hydrogenolyse^{29,30}) zu II und Isopentan:



II wird durch Luft- O_2 leicht zum Humulochinon III (bzw. tautomere Formen)³¹) oxydiert, dessen Konstitution durch Synthese³²) gesichert werden konnte: In Vorversuchen ließ sich 3-Methyl-phloracetophenon-4.6-dimethyläther durch *ELB*-Oxydation in 5-Stellung hydroxylieren; durch Entmethylierung mittels Aluminiumbromid in Chlorbenzol erhielten wir 2.4.5.6-Tetrahydroxy-3-methylacetophenon (Fp 192 °C) und daraus durch Oxydation das einfachste Analogon IV (Fp 145 °C). Vorteilhafter ist zu IV die Reaktionsfolge: 3-Methyl-phloracetophenon; 5-Benzolazo-3-methyl-phloracetophenon (Fp 202 °C); Reduktion zum Amin-hydrochlorid (Zers. 211 °C); Oxydation zu IV (jede Stufe mit Ausb. > 75 %). Die Übertragung des letzteren Verfahrens auf 3-Isoamyl-phlor-isovalerophenon (Fp 169 °C) lieferte reines Humulochinon (III) vom Fp 75 °C.

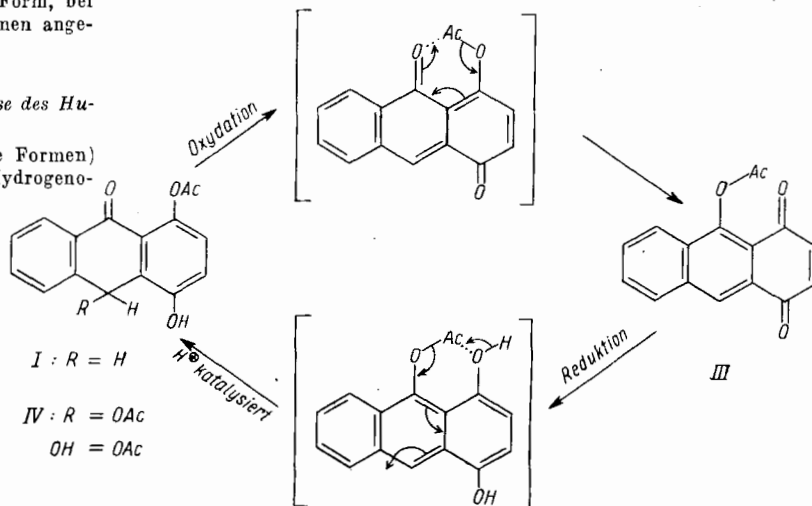
W. FLAIG, Braunschweig: *Einige Reaktionen der Benzoquinone und ihre Absorptionsspektren*.

Von aliphatisch substituierten Benzoquinonen wurden die UV- und die IR-Spektren sowie die Redoxnormalpotentiale gemessen. Bei jeder Art der Messung ergeben sich gewisse, aber unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten. Im Vergleich hierzu wurde die Reaktion mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Thiele-Reaktion) untersucht. Die Ergebnisse wurden in Beziehung zueinander diskutiert. Die Verhältnisse bei den Hydroxy- und den Methoxy-p-benzoquinonen wurden beschrieben.

H. MUXFELDT, Braunschweig: *Die Konstitution der ana-Chinone*.

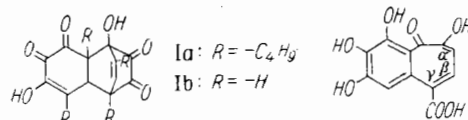
Die in der Literatur beschriebenen ana-Chinone (4.9-Anthraquinone) sind ausnahmslos Derivate des 1.4-Anthraquinons, wie eine erneute Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ergeben hat. Der von K. Zahn als Beleg für eine Formulierung als ana-Chinon u. a. herangezogene Befund, daß sich das 1-Acetoxy-4-hydroxy-9-anthron zu einem Chinon oxydieren läßt, das bei der Reduktion wieder I liefert, ist nicht beweiskräftig. Vielmehr sind sowohl Oxydation von I als auch die Reduktion des resultierenden Chinons (III) von einer intramolekularen Transacylierung begleitet, die sich im Falle der Oxydation von I als einfache Elektronenverschiebung in einem Sechsering-

mechanismus formulieren läßt. In der gleichen Weise ist der zunächst anomal erscheinende Verlauf der Thiele-Winter-Reaktion zu deuten. Während 1.4-Anthraquinon und 9-Methoxy-1.4-anthraquinon (III, $OAc = OCH_3$) bei Zimmertemperatur mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure nicht reagieren, bildet sich aus III innerhalb weniger min das Anthron IV.



J. C. SALFELD, Braunschweig: *Zum Reaktionsmechanismus der Purpurogallin-Bildung*.

3-Hydroxy-o-benzoquinone sind bisher nicht bekannt, lassen sich aber in Lösung spektroskopisch nachweisen. Die tiefviolette Oxydationslösung von 4.6-Di-tert. butyl-pyrogallol zeigt im IR



und im UV typische o-Chinon-Spektren, die sich aber schnell verändern und in die Spektren des Dimeren übergehen. Das letztere wird als Dienaddukt formuliert (Ia). Dem dimeren 3-Hydroxy-o-benzoquinon von A. G. Perkin und Steven³³) wird auf Grund seines IR-Spektrums ebenfalls die Konstitution eines Dienaddukts zugeschrieben (Ib). Es geht beim Kochen mit Wasser in Purpurogallin über. Die gleiche Reaktion verläuft in der Kälte unter der Einwirkung geringer Mengen Bicarbonat.

Beider Oxydation von Pyrogallol mit p-Benzochinon oder Natriumjodat in Alkohol bildet sich der dem angewandten Alkohol entspr. Ester einer Purpurogallincarbonsäure (Äthylester Fp 218–219 °C), der die Konstitution einer Purpurogallin- γ -carbonsäure (II) zugeschrieben wird. Zum Unterschied wird die bekannte Purpurogallincarbonsäure aus Gallussäure als Purpurogallin- β -carbonsäure bezeichnet. Beim Erwärmen des dimeren 3-Hydroxy-o-benzoquinon mit Natriumacetat in Alkohol bildet sich ebenfalls Purpurogallin- γ -carbonsäureester.

Diese Befunde sind mit den von Haworth³⁴) bzw. Dewar³⁵) vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen der Purpurogallin-Bildung nicht vereinbar.

²⁸) Vgl. diese Ztschr. 67, 531 [1955].

²⁹) W. Wöllmer, Ber. dtsh. Chem. Ges. 49, 789 [1916].

³⁰) W. Riedl u. J. Nickl, Chem. Ber. 89, 1838 [1956].

³¹) Ber. dtsh. Chem. Ges. 58, 102, 2012 [1925].

³²) Vgl. vergebli. Versuche von S. David u. C. Imer, Bull. Soc. Chim. France 20, 183 [1953].

³³) J. chem. Soc. [London] 89,802 [1906].

³⁴) Ebenda 1957, 1318.

³⁵) Chem. Society, London, Symposium on Tropolones, London 1950 zit. nach Chem. and Ind. 1957, 30.

Es wird angenommen, daß eine zum dimeren 3-Hydroxy-o-benzochinon führende polare Vorverbindung ebenfalls bei der Purpurogallin-Bildung durchlaufen wird. Aus der Grenzstruktur b stabilisiert die Molekel sich zum dimeren Hydroxy-o-benzochinon, aus der tautomeren Grenzstruktur c folgt der Schluß zum Siebenring. Nach Hydrolyse und Oxydation ist eine Decarboxylierung des Zwischenproduktes unter Ausbildung des Tropolon-Systems durch die sterische Anordnung der Carboxyl-Gruppe besonders begünstigt. Nach Alkoholyse ist diese Decarboxylierung durch Veresterung blockiert, die Ausbildung des Tropolon-Systems erfolgt unter Wanderung des zur Estergruppe α -ständigen Ringwasserstoffs und die veresterte Carboxyl-Gruppe bleibt in der Molekel. Dimeres 3-Hydroxy-o-benzochinon erleidet unter der Einwirkung geringer Mengen Alkali einen partiellen Retrodien-Zerfall. Die Reaktion läuft dann nach dem Mechanismus der Purpurogallin-Bildung weiter, in Wasser zu Purpurogallin, in Alkohol zum Purpurogallin- γ -carbonsäureester.

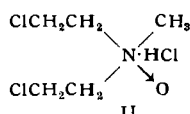
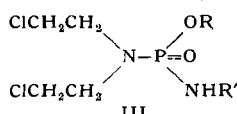
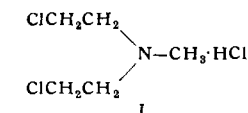
am 7. Oktober 1957

H. LÜCK, München: *Einfluß organischer Säuren (Konservierungsmittel) auf einige Haemin-enzyme.*

Die Hemmung der Katalase (Hemmstoffkonz. bis 0,02 Mol) und der Peroxydase (Hemmstoffkonz. bis 0,1 Mol) durch organische Säuren beruht auf einer Reaktion der nichtdissoziierten Säuren mit der Haemin-Komponente. Sie ist weitgehend reversibel. Die Säure-Anionen sind wirkungslos. Die Zunahme der relativen Hemmung mit fallendem p_H läßt sich allein durch Verschiebung des Gleichgewichtes dissoziierter zu undissoziierter Säure erklären und nicht durch p_H -bedingte Änderungen dissoziierbarer, für die Hemmreaktion wichtigen Gruppen (OH-Gruppen) am Enzym. Bei Vergleich der Säurehemmung verschiedener Haemin-Verbindungen ergibt sich: relativ empfindlich ist Katalase, bedeutend weniger Peroxydase (Dissoziationskonstanten der Peroxydase-Säurekomplexe sind teilweise um mehr als eine Größenordnung größer als die der Katalase), kaum beeinflusst wird Cytochrom c, merklich dagegen Cytochromoxydase. Wirksame Hemmstoffe (in der Reihenfolge abnehmender Wirkung) sind bei Katalase: nicht-dissoziierte Ameisen-, Halogenessig-, Salicyl-, Benzoe-, Sorbin-, Essig-, Propionsäure; bei Peroxydase: Salicyl-, Ameisen-, Oxal-, Halogenessig-, Benzoe-, Fumarsäure. Die Hemmung der Zellatmung beruht nur zum kleinen Teil auf Beeinflussung entsprechender Haemin-enzyme. In der Atmungskette Bernsteinsäure \rightarrow Bernsteinsäure-dehydrogenase \rightarrow (Cytochrom b) \rightarrow Cytochrom c \rightarrow Cytochrom a \rightarrow Cytochrom a₃ \rightarrow O₂ wird bei Mitochondrien die Atmung des Gesamtsystems durch Salicyl-, Chlorbenzoe-, Halogenessig-, und Ameisensäure bei p_H 6,4 relativ stark gehemmt, die des Cytochrom c-Cytochromoxydase-Systems allein aber kaum beeinflusst.

H. ARNOLD, Brackwede: *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und cytotatischer Wirkung.*

Die cytotatische Aktivität von Stickstofflost (I) beruht auf der Reaktivität der beiden zum basischen Stickstoff β -ständigen Chloratome. Es hat sich gezeigt, daß man den Basencharakter der Molekel ohne Verlust der zellhemmenden Wirkung weitgehend herabsetzen kann. Bei Verminderung der Basizität der Lostmolekel durch N-Oxydation im Sinne von II bleibt die cytotatische Wirkung von I erhalten, während die Allgemeinverträglichkeit erheblich besser wird. Dies geht parallel mit einer durch die N-Oxydation bewirkten Instabilität von II. Durch die semipolare Bindung am Sauerstoff erleidet die Molekel schon unter physiologischen Bedingungen sowohl hydrolytisch als auch katalytisch durch Schwermetallspuren verursachte Veränderungen, bei denen cytotatisch aktive, aber nicht faßbare Folgeprodukte auftreten.

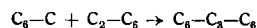


Eine andere Möglichkeit, nichtbasische Stickstofflost-Verbindungen zu erhalten, besteht in der N-Phosphorylierung von sek. Lost-aminen. Unter den so erhaltenen Stickstofflost-phosphamiden vom Typ III befinden sich einige, die ebenso wie II ein günstiges Verhältnis zwischen therapeutischer und toxischer Dosis aufweisen. Es wurde nachgewiesen, daß diese Substanzen in Lösung hydrolytisch oder durch Enzyme einen Abbau erleiden, bei dem es,

wie an einem Falle demonstriert wurde, u. a. auch zu einer Lösung der zwischen dem Lost-stickstoff und der Phosphorsäure bestehenden Phosphamid-Bindung kommt. Durch Vergleiche von Lösungen verschiedener Verbindungen der Serie III konnte festgestellt werden, daß ihre Stabilität weitgehend von Art, Größe und Anordnung der mit R und R' bezeichneten Reste abhängt. Schon geringste Variationen dieser Teile ändern den Charakter der Gesamtwirkung. Alle Untersuchungen deuten darauf hin, daß es sich bei den Phosphamiden der Reihe III um zunächst biologisch unwirksame Transportformen handelt, die erst unter den besonderen Bedingungen des Organismus in die eigentlichen Wirkformen umgewandelt werden.

L. REICHEL, Berlin: *Zur Chemie und Biochemie der 1,3-Diphenylpropane.*

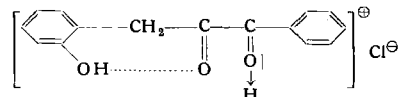
Im Zusammenhang mit Studien zur Biogenese der Anthocyane, welche aus einem C₆-C₃-C₆-Grundgerüst aufgebaut sind, wurde zunächst von den verschiedenen Bildungsmöglichkeiten diejenige nach dem Reaktionsschema



bearbeitet.

Unter milden Bedingungen (zellmöglichem p_H , 37°, 2 m-Lösung) konnte Votr. gemeinsam mit H. W. Döring aus einer Benzaldehyd-Komponente und einer ω -Hydroxyacetophenon-Komponente in sehr guten Ausbeuten einige neue 1,3-Diphenylpropan-Derivate erhalten. Dabei zeigte sich, daß die Kondensationen sehr p_H -abhängig sind und sich häufig überhaupt nur in einem sehr engen p_H -Bereich vollziehen. Die Produkte wurden durch funktionelle Derivate (Acetate, Benzoate, Bishydrazone, Pyrazoline) näher charakterisiert. Die katalytische Hydrierung führte zu entsprech. 1,3-Diphenylglycerin-Derivaten.

1,3-Diphenylpropan-Derivate sind für die Synthese von Flavylumsalzen von besonderer Bedeutung. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Suspension von 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenylpropan-diol(1,2)-on(3) entsteht das 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenylpropan-dion-(2,3)-oxonium-(3)-chlorid, welches durch eine chelatartige H-Brücke stabilisiert wird. Auch die Ausgangskomponenten Salicylaldehyd und ω -Hydroxyacetophenon lieferten mit Chlorwasserstoff dasselbe Oxoniumsalz.

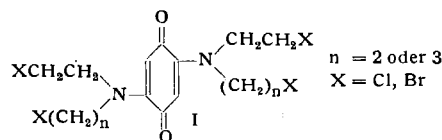


Auf diesem Wege läßt sich kein 3-Hydroxy-flavylumchlorid gewinnen. Das Oxoniumchlorid kann mit 70proz. Perchlorsäure in das beständige 3-Hydroxy-flavylum-perchlorat und mit einer stark salzsauren Eisen(III)-chlorid-Lösung in eine Molekelverbindung aus 3-Hydroxy-flavylum-chlorid und 3-Hydroxy-flavylum-tetra-chloroferrat(III) übergeführt werden.

Das 1-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxy-3-phenylpropanol-(1)-on-(3) liefert dagegen direkt das 3-Methoxy-flavylum-chlorid. Letzteres bildet mit Methanol bei Zimmertemperatur sofort das 2,3-Dimethoxyflaven-(3), mit Äthanol 2-Äthoxy-3-methoxy-flaven-(3).

K. H. KÖNIG, Jena: *Zur Chemie von Stickstofflost-chinonen.*

Aus den zur Polykondensation neigenden Halogenalkylaminen und p-Benzochinon lassen sich unter näher untersuchten Reaktionsbedingungen Stickstofflost-chinone vom Typ I³⁶) herstellen, die beachtliche cytotatische Wirkungen aufweisen³⁷⁾.



Über einige Vertreter dieser Klasse wurde auch von W. Gauss und S. Petersen³⁸⁾ berichtet. Durch Reduktion oder acylierende Reduktion erhält man die entspr. Hydrochinone bzw. deren Acyl-Verbindungen. Während beim entspr. Hydrochinon bzw. Diacetat noch die volle cytotatische Wirksamkeit vorhanden ist, verschwindet sie über das Dibenzoat bei Blockierung des Chinon-Hydrochinon-Systems (Diphenylurethan des entspr. Stickstofflost-hydrochinons) vollkommen. Dem Chinon-Hydrochinon-System scheint nach diesen Versuchen – im Gegensatz zu Untersuchungen von H. Holzer an Äthylenniminochinonen³⁹⁾ – doch eine entscheidende Rolle für die Wirksamkeit obiger Verbindungen zuzukommen.

³⁶⁾ K.-H. König, WP-u. DBP-Anmeldung 1956/57.

³⁷⁾ Ca. 3jährige Versuche im Mäuse-Ascites-Tumortest.

³⁸⁾ W. Gauss, S. Petersen, diese Ztschr. 69, 252 [1957].

³⁹⁾ H. Holzer, Biochem. Z. 328, 163 [1956].

men. Polyfunktionalität (vier Halogenalkyl-Gruppen) zur besseren Vernetzung im biochemischen Geschehen und damit zur besseren cytotatischen Wirksamkeit ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch müssen mindestens zwei Halogenalkyl-Gruppen an einem gemeinsamen Stickstoff-Atom vorhanden sein. Verbindungen, die nur je eine Halogenäthylamin-Gruppe in 2- und 5-Stellung besitzen, sind fast unwirksam⁴⁰⁾. Die Wirksamkeit ändert sich nicht wesentlich bei Variation der Halogen-Atome. Nach polarographischen Untersuchungen an Stickstofflost- und Äthyleniminochinonen mit *H. Berg* scheinen nur leicht reduzierbare Chinone mit einem positiveren Halbwellenpotential als $-0,5$ V gegen die NCE bei gleichzeitiger Anwesenheit pharmakodynamisch aktiver Gruppen cytotatisch wirksam zu sein.

A. SCHUBERT, Jena: Beitrag zur Konstitutionsermittlung des 12 β , 15 β -Dihydroxy-progesterons.

Neben den physikalischen und chemischen Methoden, die zur Strukturermittlung komplizierter Naturstoffe in vielen Varianten angewendet werden, ist es in neuester Zeit besonders in der Sterinchemie möglich gewesen, mit Hilfe von mikrobiellen Synthesen die Feinstruktur von Steroiden aufzuklären.

Der Schimmelpilz *Calonectria decora* hydroxyliert das Corpus luteum-Hormon Progesteron in 12 β - und 15 β -Stellung (I). Die Konstitution dieser Verbindung wird indirekt und direkt dadurch bewiesen, daß das nach der Oxydation entstehende Δ^4 -Pregnen-tetraon (II) auf Grund seines UV-Spektrums außer in 3-Stellung im Ring A und B sowie in Stellung 16 keine Keto-Gruppe enthält.

Die Verbindung (I) wird mittels mikrobieller Synthese ebenfalls aus 15 β -Hydroxy-progesteron und *Calonectria decora* erhalten. Damit wird der Beweis erbracht, daß eine der beiden Hydroxylgruppen der Verbindung (I) in 15 β -Stellung steht. Aus 11 α -Hydroxy-progesteron wird nach der Umsetzung mit *Calonectria* 11 α ,15 β -Dihydroxy-progesteron isoliert, das nach der Oxidation Δ^4 -Pregnenetraon(3,11,15,20) liefert. Sowohl die Dihydroxy-Verbindung als auch das Pregnenetraon sind mit Verbindung (I) und (II) nicht identisch. Demnach kommt für die Stellung der zweiten Hydroxyl-Gruppe in (I) nicht die 11, sondern bei Berücksichtigung der spezifischen Drehung die 12 β -Stellung in Frage.

Direkt wird die Substitution der 12-Stellung in (I) dadurch bewiesen, daß 12 α -Hydroxy-progesteron durch *Calonectria decora* in 12 Keto-15 β -hydroxy-progesteron umgewandelt wird. Nach der Oxydation entsteht Δ^4 -Pregnenetraon(3,12,15,20), das mit dem Δ^4 -Pregnenetraon (II) identisch ist.

G. LANGBEIN, Jena: Beitrag zur Konstitutionsermittlung des 12 β ,15 β -Dioxy-progesterons.

Durch Inkubation von Progesteron mit dem Schimmelpilz *Calonectria decora* wurde in vorzüglicher Ausbeute ein neues, direkt aus dem Extrakt des Kulturfiltrates kristallisierendes Dioxyprogesteron erhalten. Die durch indirekte Methoden erschlossene 12 β -Stellung der einen Hydroxyl-Gruppe wurde durch Überführung in ein authentisches Derivat bewiesen.

Vom 12 α -Oxyprogesteron ist das reine Mono-oxy-progesteron, welches durch Entfernung der 15ständigen Hydroxyl-Gruppe erhalten wurde, charakteristisch verschieden. Vorsichtige Oxydation der Hydroxyl-Gruppe in beiden Verbindungen führt zum gleichen 12-Ketoprogesteron. Zur selektiven Entfernung einer Hydroxyl-Gruppe in Nachbarstellung zu einem instabilen asymmetrischen C-Atom (Ringverknüpfung am C₁₄) bewährte sich die leicht modifizierte Reduktion des p-Toluolsulfosäureesters mit Li-alanat.

ALFRED P. WOLF, Upton, N.Y. (USA): ^{14}C -Markierung organischer Verbindungen durch Neutronenbeschuss von ^{14}N .

Die Technik des Neutronenbeschusses ist ein neues Verfahren zur ^{14}C -Markierung organischer Verbindungen ohne die Anwendung konventioneller synthetischer Methoden. ^{14}C wird dabei in einem Kernreaktor durch den Prozeß $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ erzeugt. Die Inkorporation von ^{14}C in eine organische Molekel ist also „in situ“ möglich, wenn die betreffende Verbindung Stickstoff enthält oder in einem stickstoff-haltigen Lösungsmittel löslich ist. Wird eine solche organische Verbindung oder Mischung mit thermischen Neutronen bestrahlt, so besitzen die entstehenden ^{14}C -Atome eine so hohe kinetische Energie, daß sie ihren ursprünglichen Platz im Molekelverband verlassen und in die Umgebung diffundieren. Nach einem Weg von einigen hundert Å kommen sie infolge von Zusammenstoßen mit anderen Atomen zur Ruhe. Bei derartigen Zusammenstoßen können sie Atome wie Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. von ihren Plätzen in der Molekel verdrängen. Die so gebildeten neuen Molekeln sind dann mit ^{14}C markiert.

Neuere Arbeiten in unseren Laboratorien haben gezeigt, daß die Verdrängung von Atomen in einer Molekel durch ^{14}C in vielen

Fällen, in denen man eine statistische Verdrängung erwarten würde (z. B. Verdrängung von ^{12}C durch ^{14}C), nicht statistisch verläuft. In anderen Fällen, in denen der Ersatz von Atomen wie Wasserstoff zu spezifischer Markierung führen sollte, wird diese nicht gefunden. Bei allen untersuchten Reaktionen befindet sich die Hauptmenge des eingebauten ^{14}C zwar in der erwarteten Stellung, doch führt die Umlagerung von Zwischenprodukten auch zur Markierung anderer Positionen.

Durch Arbeiten des Votr. ist gezeigt worden, daß die Verwendbarkeit der Technik des Neutronenbeschusses zur ^{14}C -Markierung organischer Verbindungen in erster Linie von der Chemie des betreffenden Systems abhängt. Die erzeugten spezifischen Aktivitäten sind gering, jedoch verspricht das Verfahren zur Markierung von Naturstoffen, Erdölprodukten usw. anwendbar zu sein, die sich bisher mit synthetischen Methoden nur schwierig markieren ließen. Außerdem kann es zur Produktion großer Mengen einfacher Verbindungen mit niedrigen spezifischen Aktivitäten dienen.

F. KORTE, H. G. SCHICKE, H. WEITKAMP und
G. LUDWIG, Bonn: Umwandlung von ^{14}C -markierten Heterocyc-
len durch Mikroorganismen.

Zur Bestimmung der Umwandlungsraten ^{14}C markierter Purine benötigten Votr. ein Verfahren, um schnell und reproduzierbar die Gesamtaktivität einzelner Fraktionen zu bestimmen. Dies gelang durch direkte Messung am Papierchromatogramm in Verbindung mit Radiopapierchromatograph und Zeitdrucker. Die Gesamtkonzentration wurde durch UV-Spektroskopie bestimmt.

Die Zähl ausbeuten betragen für ein Geiger-Müller-Zählrohr (Glimmer, 0,96 mg/cm²) 3,7% im Proportionalbereich, für einen Methan-Durchflußzähler mit Hostaphan-Folie (0,78 mg/cm²) 5,0% und bei der fensterlosen Messung 9,2%. Bei der Messung in unendlich dünner Schicht steigt die Zähl ausbeute auf das 4fache. Die niedrigste an Papier gemessene Aktivität betrug 5,5 · 10⁻⁷ mC.

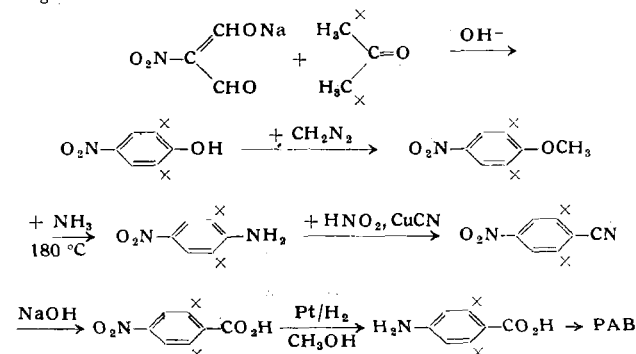
Bietet man Mikroorganismen Guanin-(5-¹⁴C) bzw. Xanthin-(5-¹⁴C) an, so zeigt sich nach Bestimmung der Umwandlungsraten, daß den morphologischen Unterschieden der Organismen unterschiedliche Fähigkeiten zum Einbau bzw. zur Umwandlung der angebotenen Purine in Guanin bzw. Adenin entsprechen.

Eremothetium ashbyi deckt seinen Purin-Bedarf nicht aus den mit der Nährlösung angebotenen Purinen. Er nimmt jedoch Guanin auf, bildet aber daraus Riboflavin und drei weitere Substanzen, deren Zuordnung noch nicht gesichert ist, die aber wahrscheinlich Zwischenprodukte in der Flavin-Synthese darstellen. Ferner wurde eine Mikrosynthese für Riboflavin-(4a-¹⁴C) beschrieben.

F. KORTE und H. BARKEMEYER, Bonn: Die Synthese ringmarkierter p-Aminobenzoesäure (^{14}C -PAB).

Alle bisher mit ^{14}C -PAB beschriebenen Umsetzungen wurden mit carboxyl-markierter Substanz ausgeführt. Im biochemischen Versuch besteht dabei die Gefahr des Austausches gegen ^{12}C , da im lebenden Organismus leicht Decarboxylierungen und Carboxylierungen eintreten können. Diese Möglichkeit wird durch Verwendung einer im Benzolkern markierten PAB ausgeschaltet.

Die Synthese geht von Aceton ($1,3\text{-}^{14}\text{C}$) aus und verläuft über folgende Stufen:



Die Gesamtausbeute beträgt etwa 40 % d. Th. (bez. auf Aceton). Das Verfahren ist auch zur Darstellung anderer ringmarkierter Aromaten geeignet.

E. PROFFT, Leuna-Merseburg: *Neue Thiophen-Abkömmlinge mit Wirkung auf das periphere Nervensystem.*

Mannich-Basen von alkyltierten Thiophenen, namentlich diejenigen aus der Kondensation mit Piperidin, wirken stark auf das periphere Nervensystem, was sich besonders in einer hohen Anästhesie zu erkennen gibt. Dies ist um so überraschender, als bislang eine solche Wirkung einfacher alkylierter Verbindungen, in

⁴⁰⁾ S. auch: S. Petersen, W. Gauss u. E. Urbschat, diese Ztschr. 67, 217 [1955].

welchen der Alkyl-Rest nicht über eine O- oder S-Brücke mit einem Ringsystem verbunden ist, nicht beobachtet worden ist.

Es tritt ein Anstieg der Anästhesie (Zungentest am Menschen) von der 2-Äthyl- bis zur 2-Butylthiophen-Verbindung ein. Überraschenderweise anästhesiert die Isoamyl-Verbindung schlechter als der n- und der iso-Butyl-Abkömmling, was in Gegensatz zu den bei 4-Alkoxy-β-piperidino-propiofenon-hydrochloriden beobachteten Erscheinungen steht.

Ketobasen von Thioäthern des Thiophens zeigen außerordentlich gute anästhetische Wirksamkeit und zum Teil hohe Oberflächenaktivität (Schaum- und Netzfähigkeit). Am stärksten wirken der n-Butyl-, der Isoamyl- und der n-Hexyl-thioäther. Die anästhetische Wirksamkeit ist auffallenderweise nahezu gleich und nicht wesentlich schlechter als die des Falicains® (= 4-Propoxy-β-piperidino-propiofenon-hydrochlorid). Der n-Hepyl-thioäther fällt in der Wirkung ab, besitzt jedoch eine große Breite der Anästhesie. Der Octyl-thioäther zeigt, im Gegensatz zu den Falicainen, keine Wirkung mehr. Die neuen Substanzen wirken insgesamt bakteriostatisch, die höheren Alkyl-Verbindungen sogar bakterizid.

E. SCHWERDTFEGER, Rostock: Die quantitative Reaktion von Aminosäuren auf Filtrierpapier mit Ninhydrin.

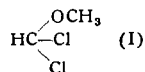
Die Anwendung des Ninhydrin-Reagens nach Moore und Stein auf die quantitative Bestimmung von Aminosäuren auf Filtrierpapier führt infolge Anwesenheit adsorbierter NH_4^+ -Ionen zu hohen und inkonstanten Blindwerten. Es wurde eine quantitative Methode zur Bestimmung von Aminosäuren auf Filtrierpapier beschrieben, die mit Ninhydrin ohne Zusatz reduzierender Verbindungen arbeitet, so daß NH_4^+ -Ionen hierbei nicht stören. Die Zerstörung oxydationsempfindlicher Zwischenstufen wird durch eine schnelle Reaktionsführung verhindert.

Die Aminosäure-tragenden Papierflecken werden in Reagensgläsern mit 0,1proz. butanolischem Ninhydrin überschichtet und in ein Glycerin-Bad von 130 °C gesetzt. Die Farbreaktion ist nach 10 min beendet, wobei die meisten Aminosäuren 84–105% des theoretisch erreichbaren Farbwertes liefern; die Ausbeute ist für die einzelne Aminosäure charakteristisch und reproduzierbar. Es können somit auch Aminosäuren auf Papierechromatogrammen analog der Methode von Moore und Stein mittels „Leucinfaktoren“ aus einer festliegenden Standardkurve quantitativ bestimmt werden.

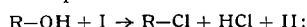
am 8. Oktober 1957

A. RIECHE und H. GROSS, Berlin: Orthoameisensäureesterdichlorid und seine Anwendbarkeit in der präparativen Chemie (vorgetr. von H. Groß).

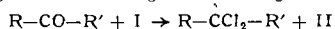
Im Gegensatz zu dem äußerst instabilen Formylchlorid ist das durch Chlorierung von Dimethyläther oder Monochlor-dimethyläther erhältliche Orthoameisensäureesterdichlorid



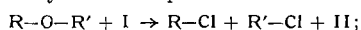
eine durchaus stabile Substanz, die zu vielerlei Umsetzungen befähigt ist. Gegenüber Verbindungen mit Sauerstoff-Funktion wirkt I unter Abspaltung von Methylformiat (II) als Chlorierungsmittel. So entstehen z. B. aus prim. bis tert. Alkoholen Alkylchloride:



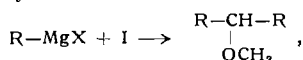
aus Carbonsäuren, Carbonsäure-anhydriden oder Sulfonsäuren die entspr. Säurechloride; in bestimmten Fällen lassen sich Oxo-Verbindungen in geminale Dihalogenvverbindungen überführen:



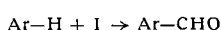
oder Äther zu Alkylchloriden spalten:



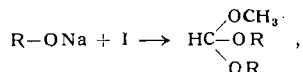
ebenso kann man As_2O_3 bzw. CrO_3 mit I in AsCl_3 bzw. CrO_2Cl_2 überführen. Zu andersartigen Ergebnissen kommt man, wenn man das Halogen oder Halogen und Methoxyl in geeigneter Weise substituiert. So erhält man z. B. bei Umsatz von I mit Grignard-Verbindungen die Methyläther sekundärer Carbinole:



während unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese die entspr. Aldehyde entstehen:



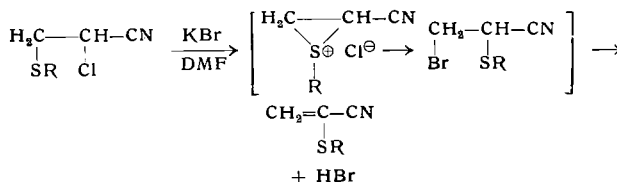
(die letztere Reaktion kann als Modifikation der Gattermann-Koch-Reaktion angesehen werden). Na-Alkoholate geben mit I Orthoester:



während mit Phenolen farbige Kondensationsprodukte entstehen, die Indikatoreigenschaften aufweisen und vermutlich dem Aurin nahestehen. Während sich also bei den zuerst genannten Halogenierungsreaktionen das leicht flüchtige Methylformiat abspaltet, tritt bei allen übrigen Umsetzungen der Ameisensäure-Rest – z.T. in veränderter Oxydationsstufe – als Bestandteil des Reaktionsproduktes auf. Bei den genannten Umsetzungen von I werden meist gute Ausbeuten erzielt, so daß die Methoden durchaus präparativer Anwendung fähig sind.

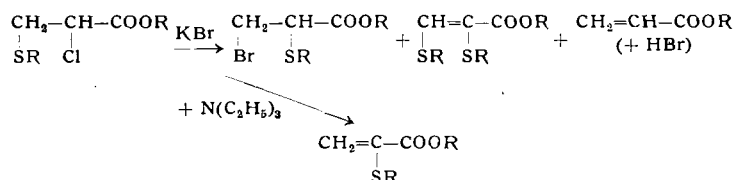
K.-D. GUNDERMANN, Münster: Die Umhalogenierung von α-Chlor-β-alkylmercapto-propionsäure-estern.

Bekanntlich führt die Einwirkung von Kaliumbromid in Dimethylformamid auf α-Chlor-β-alkylmercapto-propionitrile zu α-Alkylmercaptoacrylnitrilen nach:

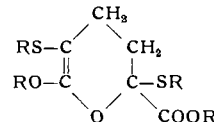


Die entspr. α-Chlor-β-alkylmercapto-propionsäure-ester, gut zugänglich aus α-Chlor-acrylsäure-ester und Mercaptanen, verhalten sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen anders: zu etwa 40% d.Th. entstehen α-Alkylmercapto-β-brom-propionsäure-ester, daneben in nahezu gleicher Menge α,β-Dialkylmercapto-acrylsäure-ester sowie Acrylsäure-ester. Die Struktur des bisher am besten untersuchten α,β-Dimethylmercapto-acrylsäure-esters ergibt sich u. a. aus der Raney-Entschwefelung der aus ihm durch alkalische Hydrolyse entstehenden, gut kristallisierenden α,β-Dimethylmercapto-acrylsäure (wahrscheinlich die trans-Form) zu Propionsäure; aus der Synthese: an α-Methylmercapto-acrylsäure-ester wird Methylschwefelchlorid addiert und aus dem Addukt Chlorwasserstoff abgespalten; schließlich aus dem Vergleich mit in übersichtlicher Synthese dargestellten isomeren Substanzen mit zwei Thioäther-Funktionen.

Einen Ablauf der Umhalogenierungsreaktion im Sinne der Bildung von α-Alkylmercapto-acrylsäure-estern erreicht man durch Zugabe von Triäthylamin zu dem Umhalogenierungsgemisch. Die Acrylsäure-ester mit α-ständiger Thioäther-Gruppe zeigen eine hohe Polymerisationstendenz im Gegensatz zu den entspr. Nitrilen, welche spontan meist wohldefinierte Dimere bilden.



α-Alkylmercapto-acrylsäure-ester können ebenfalls dimerisiert werden durch 15stündiges Erhitzen auf ca. 150 °C (unter diesen Bedingungen zerfallen dimere α-Alkylmercapto-acrylnitrile wieder in die Monomeren). Die Ester-Dimere haben wahrscheinlich eine Dihydropyran-Struktur:



HELLMUT HOFFMANN und L. HORNER, Mainz: Arylierungsreaktionen von tertiären Phosphinen (vorgetr. von H. Hoffmann).

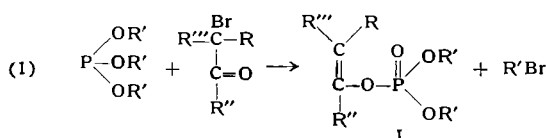
Tert. Phosphine besitzen im allgem. ein ausgeprägt polares Reaktionsvermögen. Es wurden jedoch Arylierungsreaktionen gefunden, für die ein radikalischer Mechanismus angenommen werden muß. Setzt man nämlich Diazoniumsalze unter den Bedingungen der Gombergschen Arylierung mit Triphenylphosphin um, so erhält man – anders als in saurer Lösung – Tetra-arylposphoniumsalze in guten Ausbeuten. Analog entstehen Phosphoniumsalze aus Triphenylphosphin und Diazo-acetaten.

Nach Kharasch und Mitarbeiter werden bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Arylhalogeniden und katalytischen Mengen Kobaltchlorid Arylradikale gebildet. Diese konnten mit tert. Phosphinen, die dabei im Endeffekt in Phosphoniumsalze übergehen, abgefangen werden.

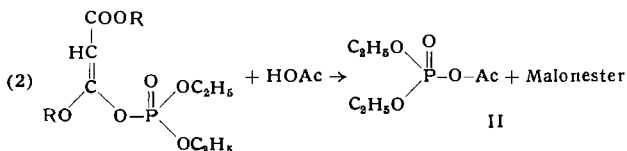
Mit Hilfe der angeführten Methoden wurde eine Reihe von Tetra-arylphosphoniumsalzen hergestellt, die bei der alkalischen Spaltung in Phosphinoxyde und Kohlenwasserstoffe zerfallen. Hierbei ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß bei gemischt-substituierten Phosphoniumsalzen auch in der aromatischen Reihe jeweils derjenige Rest bevorzugt abgespalten wird, der die größte Tendenz zur Aufnahme der negativen Ladung besitzt.

F. CRAMER, Heidelberg: *Synthese und Reaktionsweisen von Enolphosphaten*.

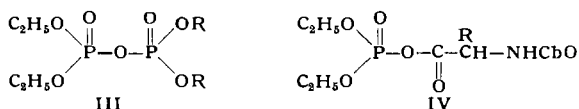
Beim Abbau der Glucose dient die entstehende Phosphoenolbrenztraubensäure zur Übertragung eines Mols „energiereicher Phosphorsäure“ auf ADP, welches in ATP (Adenosintriphosphat) übergeht. Um diese Reaktion in Modellen genauer studieren zu können, wurden mit Hilfe der *Perkow*-Reaktion aus Trialkylphosphit und α -Halogen-carbonyl-Verbindungen Enolphosphate dargestellt, z. B. der Äthylester der Phosphoenol-brenztraubensäure I ($R''' = H$, $R' = \text{Äthyl}$, $R'' = \text{COO-Äthyl}$). Dieser reagiert jedoch nicht – wie das obige natürliche System – mit Phosphorsäure zu Pyrophosphaten. Wesentlich reaktionsfähiger sind Enol-Derivate von Estern, die man durch Umsetzen von Triäthylphosphit mit α -Halogen-Ester erhält. So bildet sich mit Trichloressigester nach Gl. 1 das Enolphosphat des Trichloressigesters (I, $R = Cl$, $R''' = Cl$, $R' = \text{Äth}$, $R'' = \text{OÄth}$). Präparativ besonders bewährt hat sich das



leicht erhältliche Enolphosphat des Malonesters (I, $R''' = H$, $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{OC}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$), dargestellt aus Brommalonester in exothermer Reaktion. Diese Verbindung ist ein Derivat des Ketens, und zwar ein Vertreter der bisher unbekannten Ketens-acylale; dementsprechend ist sie sehr reaktionsfähig und setzt sich mit Säuren sehr glatt zu den Anhydriden und Malonester um (Gl. 2).



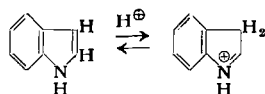
Auf diese Weise kann man in sauberer Reaktion Acylphosphate (II) erhalten, das einzige Nebenprodukt der Reaktion ist Malonester. Die Verbindungen II sind in den niederen Gliedern destillierbare Flüssigkeiten, sie werden durch Wasser sofort hydrolysiert und verhalten sich ähnlich wie Säurechloride. Wenn man in Gl. 2 statt Carbonsäuren oder Sulfonsäuren substituierte Phosphorsäuren einsetzt, gelangt man zu Pyrophosphaten, gegebenenfalls zu unsymmetrischen Pyrophosphaten III. Diese Reaktion ist eine



chemisch-präparative Analogie zur anfangs genannten enzymatischen Reaktion. Umsetzung des Enolphosphates mit N-geschützten Aminosäuren liefert Anhydride zwischen Aminosäure und Phosphorsäure (IV), die zu Peptidsynthesen verwendet werden können. Auch diese Reaktion ist eine Modellreaktion zu einer wichtigen enzymatischen Synthese, da Peptide wahrscheinlich über die gemischten Anhydride der Phosphorsäure des Adenosinmonophosphates mit Aminosäuren gebildet werden.

J. THESING, Darmstadt: *Über neue Reaktionen von Indolen* (nach Versuchen mit F. H. Funk und G. Semler).

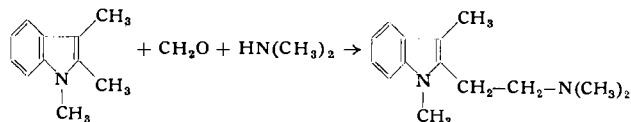
Der durch Säuren bewirkte und mit verschiedenen Methoden nachweisbare Übergang von Indolen in Indoleninium-Salze nach



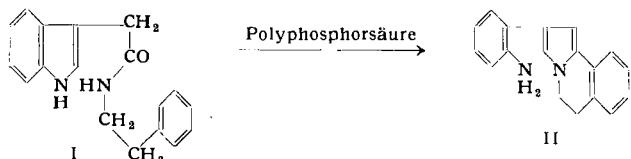
äußert sich in den folgenden Umsetzungen des Indols und seiner Derivate:

1. In der bekannten Reaktionsfähigkeit der β -Stellung von Indolen gegenüber elektrophilen Reagentien im sauren Medium.

2. In einer bisher nicht bekannten Reaktionsfähigkeit α -ständiger Alkyl-Gruppen gegenüber elektrophilen Reagentien im sauren Medium, für die erstmalig Beispiele gebracht wurden. So geht z. B. das 1,2,3-Trimethyl-indol mit Formaldehyd und Dimethylamin eine *Mannich*-Reaktion an der α -ständigen Alkyl-Gruppe ein:



3. Darin, daß Indole im sauren Medium Aldehydammoniak-Charakter zeigen, d. h. sich so verhalten, als ob ihnen die Konstitution des o-Amino-phenylacetaldehyds oder dessen Derivaten zukäme, was zu neuartigen Umsetzungen Anlaß gibt. Z. B. wandelt sich das Heteroauxin- β -phenyläthylamid (I) bei der Einwirkung von Polyphosphorsäure in das Indolizin-Derivat II um.

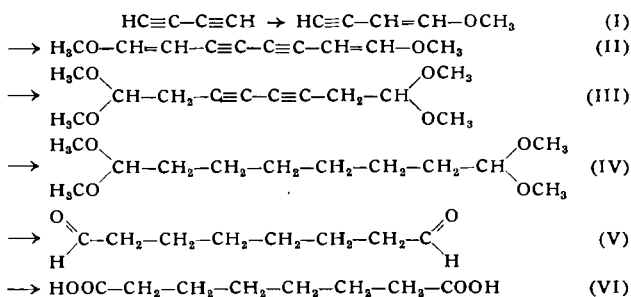


H. HENECKA, Elberfeld: *Zur Kenntnis der Japp-Klingemann-Reaktion*⁴¹⁾.

W. STUMPF, Marl: *Über eine neue Synthese der Korksäure*.

Unter den kältefesten Weichmachern zeichnen sich die Ester der Sebacinsäure und der Korksäure durch besonders günstige Eigenschaften aus. Während die Sebacinsäure gut zugänglich ist, wurde die Synthese der Korksäure erst in den letzten Jahren bearbeitet. Cyclooctatetraen⁴²⁾ wurde durch Hydrierung in Cycloocten übergeführt und aus diesem durch Oxydation mit Salpetersäure die Korksäure mit 40 % Ausbeute erhalten. Aus Hexandiol-(1,6)⁴³⁾ kann Korksäure durch Anlagerung von CO unter hohem Druck mit Nickel-tetracarbonyl und Jod als Katalysator mit hoher Ausbeute dargestellt werden. Man kann auch Hexandiol-(1,6)⁴⁴⁾ in 1,6-Dichlorhexan überführen und hieraus Korksäuredinitril herstellen.

W. Franke, H. Schlüter und W. Stumpf haben eine neue Synthese auf Diacetylen aufgebaut. Das aus Diacetylen durch Methanol-Anlagerung leicht zugängliche 1-Methoxybuten-(1)-in-(3) (I) wird durch Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Pyridin bei 20–30 °C in Methanol dehydrierend dimerisiert, wobei das 1,8-Dimethoxy-octadien-(1,7)-diin-(3,5) (II) entsteht (H. Meister). An dieses wird durch mehrstündiges Kochen mit methanolischer Lauge an beiden Enden Methanol zum 1,1,8,8-Tetramethoxyoctadiin-(3,5) (III), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$, $\text{Kp}_{12\text{mm}}$ 173–175 °C, $n_D^{20} = 1,4970$, angelagert, das sich zum Korksäuredialdehyd-bisacetal (IV), $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$, $\text{Kp}_{13\text{mm}}$ 145–147 °C, $n_D^{20} = 1,4278$, hydrieren läßt. Durch vorsichtige Verseifung mit wäßriger p-Toluolsulfonsäure bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur wurde der monomere Korksäuredialdehyd (V) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 90–92 °C, $n_D^{20} = 1,4405$, erstmalig in verhältnismäßig beständiger Form in reinem Zustand erhalten. Durch verdünnte Alkalien wird er sehr leicht polymerisiert; durch verdünnte Säuren erst oberhalb 50 °C innerhalb 1–2 h. Die Polymerisation durch Alkalien scheint überwiegend durch Aldolisierung, die Polymerisation durch Säuren dagegen durch Acetalisierung bewirkt zu werden. Der Korksäuredialdehyd läßt sich mit Luft leicht ohne Katalysator zu Korksäure (VI), Fp 139 °C, oxydieren, wobei man am günstigsten in wäßriger Essigsäure arbeitet. Die Oxydation verläuft mit einer Ausbeute von rund 90 %, bezogen auf Methoxybutenin beträgt die Ausbeute über 60 %.



⁴¹⁾ Vgl. Chem. Ber. 90, 1060 [1957].

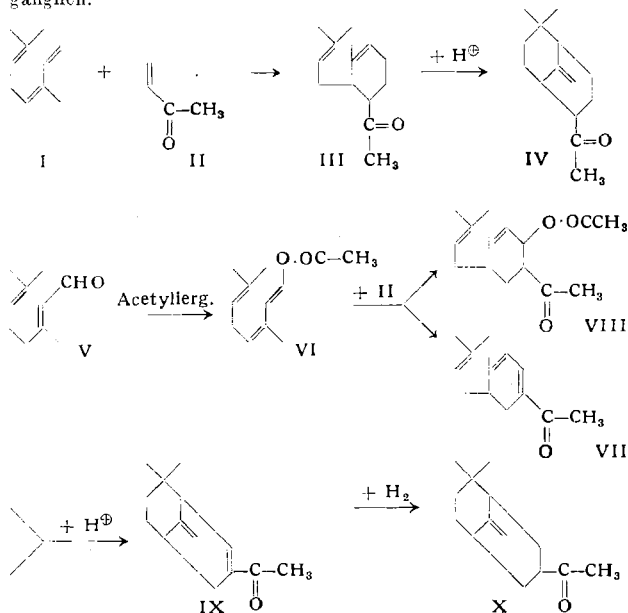
⁴²⁾ W. Reppe, O. Schlichtling, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1–92, 40 [1948].

⁴³⁾ W. Reppe, H. Kröper, H. v. Kutepow u. H. J. Pistor, ebenda 582, 85 [1953].

⁴⁴⁾ H. Ramm, D.D.R.-Pat. 10510 vom 13. 8. 1952.

G. OHLOFF, Holzminiden: Synthese von Derivaten des Bicyclo-[1.3.3]-nonens und Bicyclo-[1.3.3]-nonadiens.

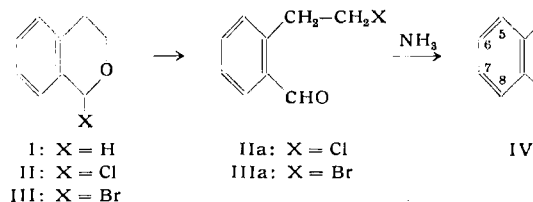
Das Diels-Alder-Addukt III des nativen Ocimens I mit Vinylmethylketon II geht als normales 1.5-Dien eine säurekatalysierte Ringschlußreaktion ein unter hauptsächlich Bildung von Derivaten des Bicyclo-[1.3.3]-nonens IV. Ocimen I ist sehr schwer zugänglich.



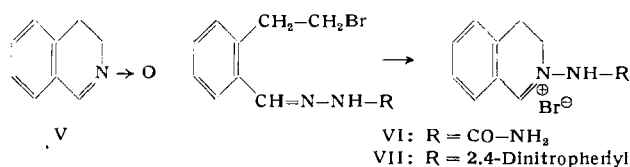
Es wurde gefunden, daß das Enolacetat des Citrals V die Konstitution eines trans-1-Acetoxy-ocimens VI besitzt. V erwies sich als sehr reaktive Dien-Komponente. Mit II ergibt sich je nach Reaktionsbedingungen entweder VII oder VIII. Beide Addukte cyclisieren zu IX, dessen partielles Reduktionsprodukt das 8.8-Dimethyl-9-methylen-3-ketomethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonen-(2) X darstellte. Die gleiche Reaktionsfolge wurde am bisher unbekannten 1-Diäthylamino-ocimen ausgeführt.

ERNST SCHMITZ, Berlin-Adlershof: Ein neuer Weg in die Isochinolin-Reihe.

Das aus β -Phenyl-äthylalkohol und Formaldehyd fast quantitativ zugängliche Isochroman (I) liefert bei der Halogenierung die 1-Halogen-ischromane II bzw. III, die sich beim Erhitzen in 2- β -Halogen-benzaldehyde (IIa bzw. IIIa) umlagern. Umsetzung von IIa oder IIIa mit Ammoniak führt zum 3.4-Dihydro-isochinolin (IV). Die Gesamtausbeute an IV, bezogen auf β -Phenyl-äthylalkohol, beträgt 65% d. Th. Entsprechend wurden 3-Methyl-; 7-Methyl-; 5,6-Benzo- und 7-Nitro-3.4-dihydro-isochinolin hergestellt.

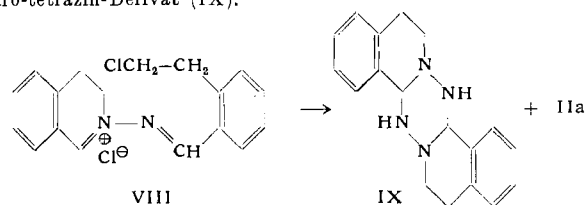


Aus IV sind mit Grignard-Verbindungen 1-Alkyl- und 1-Aryltetrahydro-isochinoline erhältlich. IIIa ergibt mit Hydroxylamin 3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyl (V), das bei 250 °C Wasser abspaltet zum Isochinolin. Das Semicarbazon und das 2.4-Dinitrophenylhydrazon von IIIa cyclisieren sich beim Erhitzen zu N-substituierten 3.4-Dihydro-isochinoliniumsalzen (VI bzw. VII):



Das Azin von IIa cyclisiert sich beim Erwärmen halbseitig zu VIII. Bei der sauren Hydrolyse spaltet VIII ein Mol des Aldehyds

IIa ab; die zweite Molekelhälfte dimerisiert sich zu einem Hexahydro-tetrazin-Derivat (IX).

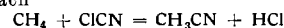


G. GEISELER und D. NAGEL, Leuna: Über die Reaktionswärme der Sulfochlorierung höhermolekularer n-Alkane (vorgetr. v. G. Geiseler).

Die Sulfochlorierung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist exotherm, die Reaktionswärme jedoch nicht bekannt. Aus thermodynamischen Daten der Literatur errechnet sich ein Wert, der indiskutabel hoch liegt. Es wurde daher die Reaktionswärme der Sulfochlorierung des n-Dodecans mit Hilfe eines Durchflußkalorimeters unter ganz bestimmten Bedingungen gemessen. Sie ergab sich zu $39,0 \pm 0,5$ kcal/Mol bei einem etwa 30proz. Umsatz des Kohlenwasserstoffes. Da bei Substitutionsreaktionen die sek. Wasserstoffatome 3,25 mal schneller reagieren als die primären, werden im Fall des n-Dodecans bei der Monosubstitution 8,0% primäres Sulfochlorid und 92% sekundäre Sulfochloride gebildet. Somit gilt der obige Wert praktisch als Reaktionswärme der Bildung sekundärer Sulfochloride. Die Chlorierung unter entspr. Bedingungen verläuft mit einer Reaktionswärme von $35,2 \pm 0,6$ kcal/Mol. Daraus folgt, daß die Desulfurierung der sekundären Sulfochloride schwach endotherm ist.

W. FUCHS†, K. H. ANDRES, J. PLENZ und O. VEISER, Aachen: Thermodynamik technischer Methan-Reaktionen (am Beispiel der Bildung von Acetonitril aus Methan und Chloreycyan) (vorgetr. von O. Veiser).

Zahlreiche Umsetzungen des Methans wurden besonders im Hinblick auf neue, praktisch noch nicht verwertete Reaktionen thermodynamisch untersucht. Von den Umsetzungsmöglichkeiten mit fast 50 verschiedenen Reaktionspartnern wurde die Reaktion mit Chloreycyan nach

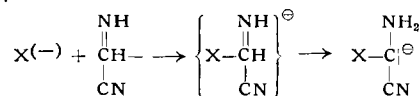


für eine genauere Untersuchung ausgewählt. Die Bildung des Acetonitrils ist gegenüber der des Methylchlorids thermodynamisch begünstigt, doch kann die Ausbeute besonders durch Folgereaktionen, die sich auf den Zerfall der Ausgangsprodukte und der Reaktionsprodukte beziehen, beeinträchtigt werden. Reaktionsmechanismen lassen sich sowohl von kinetischen Grundlagen aus, wie auch mit den Hilfsmitteln der Thermodynamik ableiten. Übereinstimmend ergibt sich ein Mechanismus, der vom Zerfall des Chloreycyans in die Radikale Cl^\cdot und CN^\cdot ausgeht und eine Kettenreaktion auslöst, welche in erster Linie Acetonitril und Salzsäure, daneben aber auch etwas Blausäure liefert, und welche in mannigfacher Weise durch Kombination von Radikalen abgebrochen werden kann. Die theoretischen Ergebnisse wurden experimentell bestätigt, und die Reaktionsgeschwindigkeiten für 750 °C und für 850 °C sowie die Aktivierungsenergie der Acetonitril-Bildung wurden aus den Versuchsdaten berechnet. Bei einer Verweilzeit von 0,6 bis 1,6 sec verläuft die Reaktion streng nach der 2. Ordnung. Unter den bis jetzt ermittelten optimalen Bedingungen lassen sich rund 40% Acetonitril gewinnen. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute erscheint möglich. Die Projektierung zeigt, daß die Wirtschaftlichkeit der Herstellung des Acetonitrils nach dem neuen Verfahren fast ausschließlich vom Preise des Chloreycyans bestimmt sein wird. Auch höhere Kohlenwasserstoffe können mit Chloreycyan Nitrile bilden.

TH. VÖLKER, Darmstadt: Konstitution und Bildung der polymeren Blausäure.

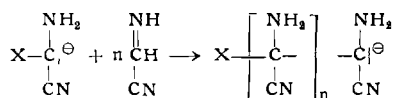
In Gegenwart von Basen polymerisiert Cyanwasserstoff zu sauerstoff-haltigen, braun-schwarzen, amorphen Produkten. Diese Reaktion, die durch Sauerstoff nicht beeinflußt und durch Säuren inhibiert wird, weist typische Merkmale einer anionischen Polymerisation auf. Auf Grund kinetischer und spektrophotometrischer Befunde von H. H. Hustedt⁴⁵⁾ wird die Polymerisation über das Dimere der Blausäure wie folgt formuliert:

1. Start:

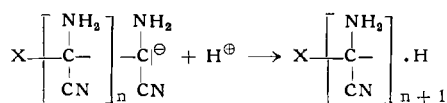


⁴⁵⁾ Dissertation Marburg 1956.

2. Wachstum:

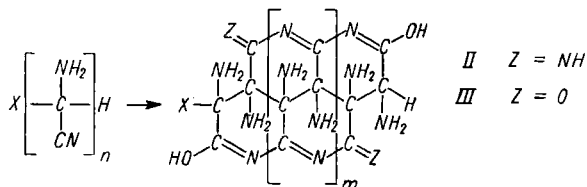


3. Abbruch:



X = Anion, z. B. OH^- bzw. CN^-

I ist infolge der Sperrigkeit und Raumauffüllung der Nitril-Gruppen aus sterischen Gründen nicht möglich. In Anlehnung an analoge Reaktionen des Polyacrylnitrils⁴⁶⁾ wird eine Ringschlußreaktion der jeweils in 1,3-Stellung zueinander stehenden Nitril-Gruppen angenommen:

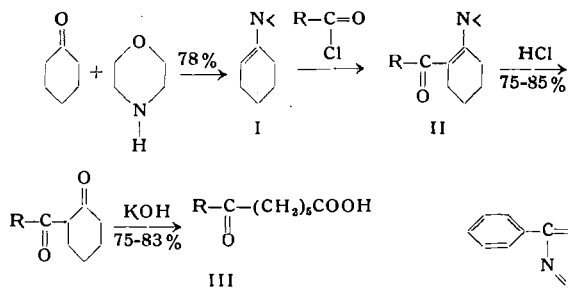


An der Ringbildung können formal alle (wie im Falle Formel II) oder auch nur die Hälfte der Nitril-Gruppen beteiligt sein. Bei Berührung mit Wasser verseifen die durch Ringschluß gebildeten Imino-Gruppen analog den Amidinen zu Keto-Gruppen und Ammoniak: III.

Zum Nachweis der einzelnen Bauelemente in der polymeren Blausäure gemäß III wurde eine Reihe verschiedener Umsetzungen ausgeführt. So werden bei Verseifung der polymeren Blausäure mit Alkali maximal 50% des eingebauten Stickstoffs als NH_3 abgespalten. Die $>\text{C}=\text{H}$ -Gruppierungen wurden in Zusammenarbeit mit H. Zima und die prim. Amino-Gruppen nach üblichen Methoden nachgewiesen. IR-spektrophotometrische Untersuchungen von F. Wenzel sowie eine Reihe weiterer Beobachtungen, die mit Formel III in Einklang stehen (Abbau durch Pyrolyse, Resistenz gegenüber Bodenbakterien usw.) wurden aufgeführt.

S. HÜNIG, Marburg-L.: Kettenverlängerung von Mono- und Dicarbonsäuren.

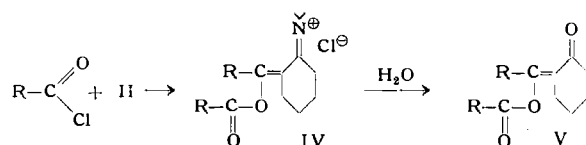
Cyclohexanon läßt sich mit Morpholin leicht in I überführen⁴⁷⁾. Dieses reagiert in Chloroform-Lösung in Gegenwart von Triäthylamin glatt zu II, die mit Salzsäure zu den 2-Acyl-cyclohexanon III⁴⁸⁾ verseift werden (bisher ergiebigstes Verfahren für III).



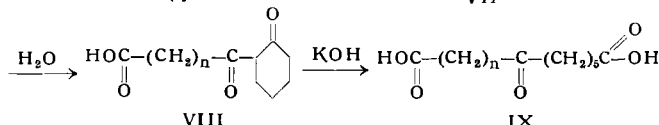
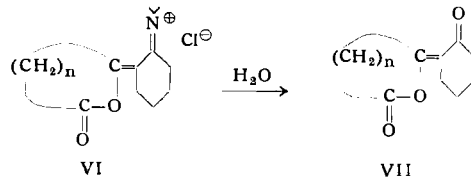
Alkali spaltet III zu ϵ -Acyl-capron-säuren⁴⁹⁾, deren Keto-Gruppe sich mit Hydrazinhydrat reduzieren läßt. Durch Acylierung von I lassen sich also Carbonsäurechloride ohne Isolierung der Zwischenstufen mit 50–55% Ausbeute um 6 C-Atome verlängern. Ein zweites Mol Acylchlorid acyliert II an der Carbonyl-Gruppe zu IV, wie aus der Konstitution von V folgt.

Esterchloride, wie Bernsteinsäure-äthylesterchlorid, reagieren genau wie Monocarbonsäurechloride, während sich Dicarbonsäurechloride je nach Kettenlänge verschieden verhalten. So reagieren Dichloride mit

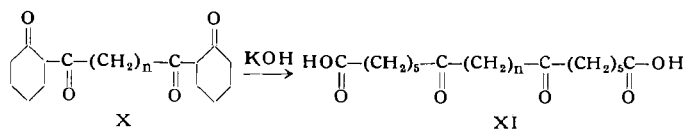
n=2–4 nur mit 1 Mol Enamin zu den IV bzw. V analogen Verbindungen VI bzw. VII. Letztere läßt sich glatt zur Diketon-



säure VIII hydrolysieren, die mit Alkali zur Ketodicarbonsäure IX aufspaltet. Erst mit Diacylchloriden von n \geq 6 entstehen



glatt die Tetraketone X, deren Säurespaltungen zu den Diketodisäuren XI führen. Die eingesetzte Dicarbonsäure ist also um 12 C-Atome verlängert worden.



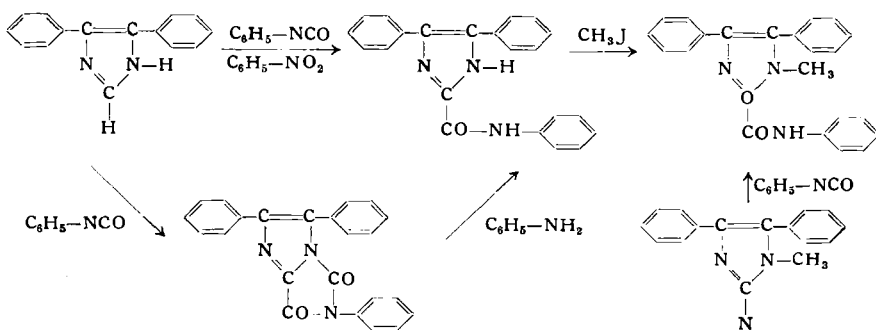
Ohne Isolierung von X läßt sich XI mit n = 6 bzw. 8 in 47% d.Th. gewinnen. Reduktion von XI mit Hydrazinhydrat verläuft wiederum glatt.

E. VOGEL, Karlsruhe: Über den Mechanismus der Butadien-Dimerisation zum Achtring⁵⁰⁾.

R. GOMPPER, Stuttgart: Umsetzungen heterocyclischer Verbindungen mit Isocyanaten.

Imidazole setzen sich mit aromatischen Isocyanaten in siedendem Nitrobenzol zu Imidazol-2-carbonsäure-aniliden um; die Vermutung, die Reaktion trete nur am Stickstoff (Bildung der Harnstoffe) ein, ist damit widerlegt. Die Struktur der Verbindungen ist dadurch erwiesen, daß aus 1-Methyl-4,5-diphenyl-imidazol mit Phenylisocyanat und aus 4,5-Diphenylimidazol mit Phenylisocyanat und anschließender Methylierung identische Produkte entstehen.

Erhitzt man 4,5-disubstituierte Imidazole (mindestens 1 aromatischer Substituent, da sonst das Isocyanat polymerisiert) mit überschüssigem Isocyanat zum Sieden, so entstehen neben den 2-Carboxaniliden stark blau bis rot fluoreszierende Imidazolo-(1'2':1.5)-hydantoine:



Diese spalten mit Anilin zu den Imidazol-2-carbonsäureaniliden auf. Mit Laugen bilden sich Imidazol-2-carbonsäuren, die beim Erhitzen über den Fp. Imidazole, mit Thionylechlorid Derivate des Diketopiperazins liefern.

Theophyllin gibt mit siedendem Phenylisocyanat das 7- oder 9-Carboxanilid (Reaktion am N); die Struktur der Verbindung

⁵⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 413 [1956].

⁴⁶⁾ McCartney, Modern Plastics 30, Heft 11, S. 118 [1953].

⁴⁷⁾ M. Herr u. F. Heyl, J. Amer. chem. Soc. 74, 3627 [1952].

⁴⁸⁾ Synthese des 2-Benzoyl-cyclohexanons; vgl. G. Stork, R. Terrell u. J. Szmuszkovicz, J. Amer. chem. Soc. 76, 2029 [1954].

⁴⁹⁾ C. R. Hauser, F. W. Swamer u. B. I. Ringler, J. Amer. chem. Soc. 70, 4023 [1948].

wird u. a. dadurch gestützt, daß sich Coffein nicht mit Isoocyanat umsetzt. Einige weitere Heterocyclusen reagieren ebenfalls mit Phenylisocyanat; die Struktur der Produkte ist jedoch noch nicht völlig geklärt. 4.5-Diphenyl-oxazol bleibt unverändert.

Beim Versuch, die 4.5-Diphenyl-imidazol-2-carbonsäure durch Hydrierung des 5.6-Diphenyl-1.2.4-triazin-3-carbonsäureesters in Gegenwart von Pd herzustellen, entstand der 3.4-Diphenyl-pyrazol-5-carbonsäureester.

M. ROTHE, Halle: *Neue hochgliedrige Ringe in Polycaprolactam*.

Es wurden die in den letzten Jahren dargestellten Ringamide $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_x$ behandelt.

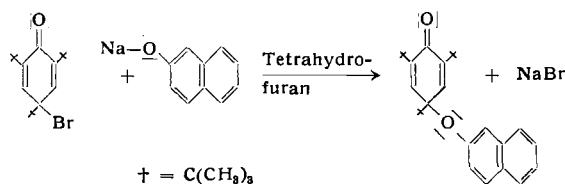
Ein neues papierchromatographisches Verfahren⁵¹⁾ gestattet die Trennung sämtlicher Ringoligomeren des Caprolactams bis mindestens herauf zum Nonameren. Zur eindeutigen Zuordnung aller Flecke auf dem Chromatogramm wurden die polymerhomologen Ringe nach den Methoden der Peptidchemie mit Hilfe des *Ziegler*-schen Verdünnungsprinzips synthetisiert. Folgende energiereiche Derivate der kettenförmig verknüpften Aminocapronsäure-peptide wurden verwendet: aktive Ester, Peptidchloride, Phosphitamide. Die Methoden führten auch zur Synthese von Cyclo-hexaglycyl, Cy-valylglycylglycyl und Cy-di- β -alanyl.

Die Kenntnis der Eigenschaften der reinen Ring-oligomeren führte zur verbesserten Auftrennung von Polycaprolactam-Extrakten und Isolierung der Ringe bis zum Heptameren⁵²⁾ in reinem Zustand (präparative Papyrographie) sowie zum erstmaligen Nachweis der höheren Ringe bis zum Nonameren in Polycaprolactam.

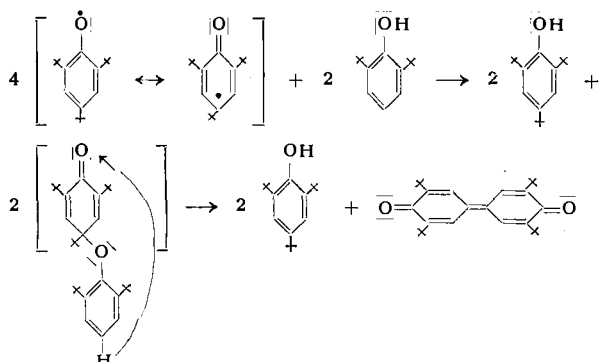
Das Verhalten der Ringamide unter den Bedingungen der Lactampolymerisation wurde erörtert: hohe Stabilität unter Feuchtigkeitsausschluß, auf Wasserzusatz Polymerisation unter Bildung aller möglichen linearen und cyclischen Monomeren, Oligomeren und Polymeren mit verschiedener Geschwindigkeit je nach Ringgröße.

EUGEN MÜLLER, K. LEY und G. SCHLECHTE, Tübingen: *Neues aus dem Gebiet der Sauerstoff-Radikale*⁵³⁾ (vorgetr. von K. Ley).

Bei der Reaktion von stabilen Sauerstoff-Radikalen mit Phenolen, Naphtholen und Thiophenolen entstehen Chinol- bzw. Thiochinoläther. Sie lassen sich auf einem zweiten Weg herstellen, der für ihre Konstitution beweisend sein dürfte:



Die Grenze der Darstellbarkeit solcher Chinoläther ist erreicht, wenn das umgesetzte Phenol gleichfalls stark sterisch behindert ist. In diesem Fall dissoziiert der sich intermediär wahrscheinlich bildende Chinoläther und unter weiterer Dehydrierung durch das stabile Aroxyl tritt Dimerisation zum Diphenochinon ein.



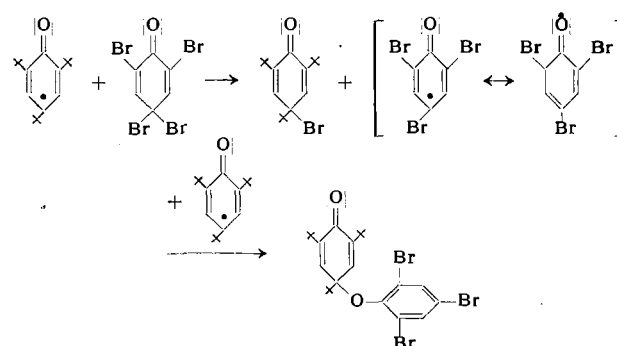
Ist der p-ständige Wasserstoff jedoch durch einen tert. Butyl- oder Alkoxy-Rest ersetzt, so wird das entsprechende Phenol zum Radikal dehydriert. Die Chinoläther entstehen auch mit halogenierten Phenolen (Tribromphenol und Trichlorphenol). Der

⁵¹⁾ Mit W. Hinze.

⁵²⁾ Vgl. M. Rothe, Vorträge bei der Chem. Gesellsch. d. DDR, Leipzig (17. 10. 1956) u. Rostock (24. 5. 1957); H. Zahn, diese Ztschr. 69, 270 [1957].

⁵³⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 156, 385 [1956].

„Bromchinoläther“ läßt sich ebenso aus Tribromphenolbrom und „Blauem Aroxyl“ herstellen:

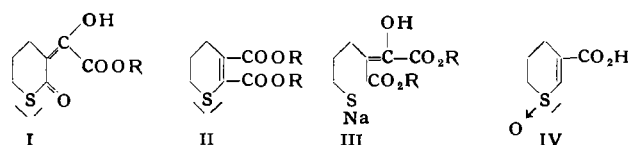


Das intermediär sich bildende instabile Tribrom-ketomethyl-Radikal reagiert in zweiter Stufe als Aroxyl weiter und bildet den gleichen Chinoläther, wie er aus Tribromphenol und 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxyl entsteht. Wir ziehen daraus den Schluß, daß die an stabilen Aroxylen gewonnenen Mesomerievorstellungen sich auch auf instabile Aroxyle übertragen lassen.

Mit dieser Dehydrierungsabfangreaktion ist die Möglichkeit gegeben, instabile Sauerstoff-Radikale in Form ihrer Chinoläther zu konservieren. Beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln zerfallen die Verbindungen je nach dem Grad ihrer Stabilität mehr oder weniger rasch wieder in Radikale.

F. KORTE und K. H. LÖHMER, Bonn: *Über α -Acyl-thialactone*.

Die durch Esterkondensation darstellbaren α -Acyl-thialactone (z. B. I) lagern sich in Alkohol/HCl um in Dihydro-thiophen- bzw. Dihydro-thiapyran-Derivate (z. B. II).



Während Thiabutylolacton und Thialvalerolacton mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit durch $n/10$ NaOH geöffnet werden (sichtbar wird dies im UV durch das Absinken der der $-\text{C}-\text{S}-$ Gruppierung entsprechenden Bande bei 240 $m\mu$), zeigt sich der Ring der neu dargestellten α -Acyl-Derivate stabil. In diesem Falle tritt bei Anwendung von $n/10$ NaOH oder $n/10$ NaOCH₃ in Methanol erst nach rückläufiger Esterkondensation die Lactonringöffnung ein, und erst die Anwendung von $n/10$ NaOCH₃ in absol. Äther führt unter Ringöffnung zum Na-Salz des α -Äthoxalyl- δ -mereapto-valeriansäureesters III. Beim Ansäuern im wäßrigen Medium entsteht auch hieraus II.

Bei vergleichenden Messungen konnte das Auftreten einer für die $-\text{C}-\text{O}-$ Gruppierung der Lactone, bzw. für die $-\text{C}-\text{N}-$ Konfiguration der Lactame charakteristischen Bande im Bereich von 200–210 $m\mu$ gezeigt werden, so daß sich auch die Ringöffnungsgeschwindigkeit dieser Substanzen quantitativ im UV verfolgen läßt.

Die große Bildungstendenz der Dihydrothiapyrane- und thiophene bzw. die Ringstabilität dieser Produkte wird durch die Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Schwefels in das mesomere System gedeutet, was sich auch bei vergleichender Betrachtung der UV-Spektren von Acyl-lactonen, -lactamen und -thialactonen zeigt. Weiterhin wurde beobachtet, daß sich das freie Elektronenpaar im Dihydrothiophen- bzw. Dihydrothiapyran-Sulfoxid-Derivat IV nicht am mesomeren System beteiligt (keine Plankonfiguration).

W. P. NEUMANN, Mülheim/Ruhr: *Über Dialkylaluminiumamide, ihre Molekelverbindungen und deren Verwendung zur Bestimmung der Al-H-Bindung*.

In Verfolgung einer früheren Beobachtung über das Entstehen von aluminium-organischen Molekelverbindungen (*E. Bonitz*⁵⁴⁾) wurden zunächst verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für Dialkylaluminiumamide näher untersucht, insbes. die glatte Anlagerung von Dialkylaluminiumhydriden an die C=N-Bindung von Azomethinen. Die hierbei entstehenden Amide vereinigen sich

⁵⁴⁾ Chem. Ber. 88, 742 [1955].

mit einem weiteren Mol eines Amins oder Äthers koordinativ, wobei die Stärke der Bindung innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, wie aus kalorimetrischen Messungen hervorgeht. Ist der Ligand wieder ein Azomethin, so entstehen oft stark farbige, meist gut kristallisierte Verbindungen.

Aluminiumtrialkyle geben mit C=N-Bindungen nur unter verschärften Bedingungen eine Grignard-analoge Reaktion.

Da Dialkylaluminium-amide leicht zu den entspr. sek. Aminen hydrolysierbar sind, stellen nach dem oben Gesagten die Dialkylaluminium-hydride brauchbare Reduktionsmittel für die C=N-Bindung dar. Sie wurden u. a. mit Erfolg zur Darstellung von Dihydro-Verbindungen in der Isochinolin-, Chinolin- und Phenanthridin-Reihe verwendet. Über diese Versuche wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die erwähnten farbigen Addukte ermöglichten die Ausarbeitung eines spektrophotometrischen Verfahrens zur Bestimmung von Dialkylaluminium-hydriden in Labor und Betrieb, wobei Verbindungen der Typen AlR_3 und $\text{AlR}_m(\text{OR})_n$ nicht stören. Als Reagens wird Benzalanilin verwendet, die Genauigkeit der Einzelbestimmung beträgt ± 2 Rel.-%. Obwohl alle Manipulationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit erfolgen müssen, ist mit Hilfe einiger einfacher Vorrichtungen ein rasches Arbeiten möglich.

am 9. Oktober 1957

K. KÜHN, Darmstadt: Die Ursachen der im Elektronenmikroskop beobachteten Querstreifung des Kollagens.

Eine hochunterteilte Querstreifung (pro Periode von 640 Å bis zu 13 Querstreifen) ist bei Kollagenfibrillen im Elektronenmikroskop nur nach „Anfärbung“ z. B. mit Phosphorwolframsäure zu beobachten.

1 g natives Kollagen bindet 500 mg Phosphorwolframsäure, die bei Stehen unter Wasser nicht abgegeben werden und für die Ausbildung der hochunterteilten Querstreifung verantwortlich sind. Durch Auflockerung der Fibrillen, z. B. Quellen, kann die Phosphorwolframsäure-Aufnahme bis auf 850 mg/g Kollagen erhöht werden. Die zusätzlich gebundene Menge wird durch Stehen unter Wasser aber wieder abgegeben und ist für die Ausbildung der Querstreifen unwesentlich.

Eingehende Untersuchung der Phosphorwolframsäure-Bindung an Kollagen mit veränderten α -Amino-, Guanido- und Carboxyl-Gruppen ergab, daß der fester gebundene Anteil von den Guanido-Gruppen des Arginins und der zusätzlich und locker gebundene Anteil von den α -Amino-Gruppen des Lysins und Oxylysins gebunden werden.

Vermutlich entsteht die hochunterteilte Querstreifung so, daß das dreibasige Phosphorwolframat-Ion 3 Guanido-Reste benachbarter Polypeptid-Spiralen in einer Ebene fixiert und somit homologe Abschnitte der Spiralen in Register gebracht, d. h. geordnet werden.

Die Kontrastwirkung spielt bei der „Anfärbung“ nur eine unwesentliche Rolle. Es kann nämlich durch Behandeln mit Chrom-(III)-salzen (Bindung durch die freien Carboxyl-Gruppen) die gleiche hochunterteilte Querstreifung erzielt werden. Dabei werden nur 50 mg Cr/g Kollagen aufgenommen.

A. BITTEL, Tübingen: Konstellation und Verteilungsverhalten.

Vergleichende Betrachtungen über die Trennung von Stoffgemischen nach verschiedenen multiplikativen Verfahrensprinzipien gestatten eine Beurteilung der Trennleistung verschiedener Verfahren. Die gewonnenen Erkenntnisse werden zur Trennung von Gemischen mit kleinen Trennfaktoren (β -Werte zwischen 1,0 und 2,0) angewendet, und es gelingt so, mit einfachen Mitteln cis-trans-Isomere und Konstellationsisomere durch Verteilung zu trennen.

Aus dem Verteilungsverhalten von cis-trans-Isomeren mehrerer hydroaromatischer Alkohole läßt sich die Konstellation der einzelnen Isomeren beurteilen. Am Beispiel des m-Methyl-cyclohexanols kann man ausschließlich auf Grund des Verteilungsverhaltens zeigen, welche Konstellation überwiegend vorliegen muß.

J. CZEKALLA, Würzburg: Absorptions- und Fluoreszenzspektren organischer Molekelverbindungen bei tiefen Temperaturen.

Die Messung der Absorptionsspektren einiger organischer Molekelverbindungen bis 210 m μ , die wegen der Dissoziation in verdünnter Lösung nur bei -180°C möglich ist, zeigt, daß sämtliche Absorptionsbanden der beiden freien Molekelverbindungs-Komponenten in der Molekelverbindung nur unwesentlich in ihrer spektralen Lage und in ihrer Intensität verändert sind. Dies stützt die früher gegebene Anwendung der Theorie von Mulliken auf solche Molekelverbindungen, welche die langwellige charakteristische Bande der Molekelverbindungen als Elektronenübergangsbande (charge transfer-Bande) deutet.

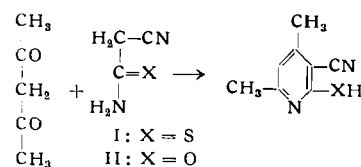
Die genannte Theorie postuliert für den niedrigsten angeregten Zustand der Molekelverbindungen nahezu die Struktur eines Ionenpaares mit einer Bindungsenergie von ca. 100 kcal/Mol (gegenüber 5 kcal/mol im Grundzustand). Das ließ sich indirekt experimentell bestätigen. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß die bei -180°C beobachtbare Fluoreszenz der Molekelverbindungen aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Term (dem charge transfer-Niveau) erfolgt, für das sich somit eine Bindungsenergie ergibt, die größer als die Anregungsenergie (70 bis 80 kcal/Mol) sein muß.

ULRICH SCHMIDT und H. KUBITZEK, Freiburg: Vergleichende kinetische Untersuchungen zur Aktivierung des Methylens durch benachbarte, Schwefel oder Sauerstoff enthaltende Gruppen.

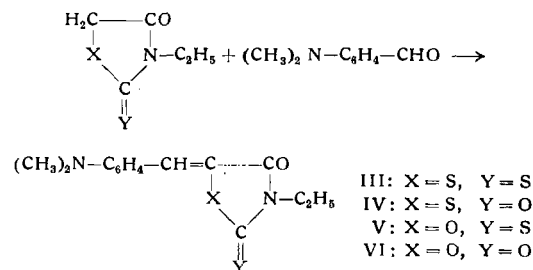
Schwefel und schwefel-haltige Gruppen aktivieren benachbartes Methylen ($-\text{S}-\text{CH}_2-$; $\text{RS}-\text{CO}-\text{CH}_2-$) stärker als die entspr. Sauerstoff enthaltenden Gruppen ($-\text{O}-\text{CH}_2-$; $\text{ROOC}-\text{CH}_2-$).

An Kondensationsreaktionen analoger sauerstoff- und schwefelhaltiger Methylen-Verbindungen wurden spektroskopisch die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Aktivierungsenergien gemessen und verglichen:

Die Kondensation des Cyan-thioacetamids mit Acetylaceton zum Thiopyridon (I) ($k_2^{44,5^\circ} = 5,75$ L/Ms; $E = 9,1$ kcal) verläuft zwanzigmal rascher und mit einer um 5 kcal kleineren Aktivierungsenergie als der entsprechende Ringschluß mit Cyanaacetamid (II) ($k_2^{44,5^\circ} = 0,3$ L/Ms; $E = 14,6$ kcal).



Die Aktivierungsenergien der Kondensationen des Dimethyl-amino-benzaldehyds mit den Heterocyclen (III–VI) wurden gemessen. Sie steigen in folgender Reihe: III ($E = 6,9$) < IV ($E = 8,4$) < V ($E = 10,3$).



O. NEUNHOEFFER und A. KEILER, Berlin: Ein Beitrag zum Mechanismus der Sensibilisierung photographischer Emulsionen.

Bei der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen werden drei Mechanismen diskutiert:

1. Übertragung der aufgenommenen Lichtenergie durch Resonanz;
2. Der Sensibilisierungsfarbstoff wirkt primär als Elektronendonator;
3. Der Sensibilisierungsfarbstoff wirkt primär als Elektronenacceptor.

1. Ist unwahrscheinlich, da der Farbstoff und das Silberhalogenid zur Resonanz zu unähnlich sind. 2. Würde einen ungefähr doppelt so großen Energieaufwand erfordern wie 3., ist also auch unwahrscheinlich.

Aus früheren Untersuchungen⁵⁵) war bekannt, daß bei geeigneter Konstitution organische Molekeln bei der Anregung durch Licht Elektronenacceptoren werden. Die Stelle, an der die Aufnahme des Elektrons erfolgen würde, läßt sich auf Grund der Konstitution weitgehend lokalisieren. Es wurde eine Anzahl Trimethinfarbstoffe, die sich vom N-Phenyl-benzimidazol ableiten, synthetisiert, bei denen das Elektronenaufnahmevermögen im angeregten Zustand unterschiedlich ist. Erwartungsgemäß steigt der Sensibilisierungseffekt mit der Zunahme des Elektronenaufnahmevermögens. Auf Grund dieser Betrachtungsweise stellt die monomolekulare Adsorptionsschicht des Sensibilisierungsfarbstoffs ein System dar, das gleichzeitig Energie- und Elektronenleitung vermittelt. Vermutlich spielen im biologischen Geschehen ähnliche Systeme eine Rolle.

⁵⁵) O. Neunhoffer u. H. Ulrich, Z. Elektrochem. 59, 122 [1955].

HANS MEIER, Bamberg: Über eine Klassifizierung organischer Farbstoffe auf Grund ihres lichtelektrischen Verhaltens.

Die organischen Farbstoffe können auf Grund ihres unterschiedlichen photoelektrischen Verhaltens bei Anwesenheit von Gasen in zwei Gruppen eingeteilt werden: Photoleiter der Gruppe I zeigen einen reversiblen lichtelektrischen Effekt nur bei Abwesenheit von O_2 , während die Stoffe der Gruppe II nur in einer O_2 -Atmosphäre lichtelektrisch aktiv sind.

Dieses bei Untersuchung des Sperrschichtphotoeffektes bereits angedeutete Verhalten wurde nach der Methode des inneren lichtelektrischen Effektes bei Querfeldbelichtung näher überprüft (Farbstoffschichten von etwa 10^{-4} cm Dicke auf Elektrodenrastern; Primärstrommessung) und die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Photoleiter zusammengefaßt. Gruppe I enthält Farbstoffe der Malachitgrün- und Fuchsin-Klasse, Rhodamine, Thiazine und Oxazine, während zu Gruppe II Fluoresceine, Azofarbstoffe, Isoxaniline und Acridin-Farbstoffe gehören.

Wendet man auf Grund der allgemeinen photoelektrischen Eigenschaften der Farbstoffschichten (Intensitäts-Spannungs-Spektralabhängigkeit) und der Beobachtung der Verbreiterung der Absorptionsbanden, die auf eine Wechselwirkung der π -Elektronensysteme hinweist, das Bändermodell auf die Schichten an, so ist es möglich, den genannten Zusammenhang zwischen Konstitution der Farbstoffe und photoelektrischer Aktivität modellmäßig zu erklären. Es sind dabei zwei verschiedene Leitungsmechanismen anzunehmen, in die O_2 – etwa analog zu anorganischen Systemen – charakteristisch eingreift.

Bei den Versuchen wurde auch ein geringer Einfluß von N_2 , CO_2 , Ar beobachtet und die Abnahme des Photostromes in Gruppe I als Wirkung von Oberflächenrekombinationszentren gedeutet.

E. BAYER, Geilweilerhof: Gas-Verteilungschromatographie bei höheren Temperaturen.

Eine auf Messung der Wärmeleitfähigkeit basierende, selbstregistrierende Einrichtung zur Gaschromatographie wird beschrieben. Hierbei befinden sich Wärmeleitfähigkeitskammer und Chromatographiesäulen auf gleicher Temperatur, maximal bei 220 °C. Als stationäre, flüssige Phasen zur Gasverteilungschromatographie polarer organischer Molekeln bei 130–220 °C haben sich Silikon-Hochvakuumfette bewährt, denen zur Vermeidung von Adsorptionserscheinungen und „Schwanzbildung“ Salze höherer Fettsäuren, z. B. Natriumcapronat, zugesetzt werden. Die Adsorptionserscheinungen treten besonders bei Verwendung von Sterchamol als Trägersubstanz auf.

Die Vorteile der Anwendung von Gas-Verteilungschromatographie bei organisch-analytischen Problemen liegen in der benötigten geringen Substanzmenge (0,05–10 mg) und der kurzen Analysendauer (5–120 min) bei gleichzeitiger quantitativer Messung. Temperaturempfindliche Substanzen können weit unterhalb des Siedepunktes getrennt werden.

Neben flüchtigen organischen Verbindungen lassen sich allgemein auch nichtflüchtige Substanzen durch Überführung in flüchtige Derivate mit Vorteil gaschromatographisch analysieren. So werden Aminosäuren in Form flüchtiger Derivate, z. B. der Methylester⁵⁶⁾, getrennt. Diese Methode wird zur Bestimmung der Aminosäure-Verteilung in Albumin angewandt.

Eine schnelle Analyse von Lösungsmitteln auf Wassergehalt ist durch Umsetzung des Wassers mittels Calciumcarbid zu Acetylen und Messung von dessen Wärmeleitfähigkeit möglich. Die Umsetzung geht in kleinen Reaktionskammern vor sich, die zwischen Injektionsstelle und Trennsäule (Dinonylphthalat auf Sterchamol) geschaltet sind. So läßt sich noch ein Teil Wasser in 10⁶ Teilen Lösungsmittel nachweisen.

Verschiedene Naturstoffe, so z. B. ätherische Öle pflanzlicher Herkunft, werden mittels Gas-Verteilungschromatographie untersucht und in die Einzelkomponenten aufgetrennt. Durch Abtrennung von Substanzen gleicher funktioneller Gruppen in Form nichtflüchtiger Derivate und Durchführung von Differenzchromatogrammen können die Einzelkomponenten nach Substanzklassen aufgeschlüsselt werden.

Auch die Anlockungsduftstoffe aus dem Insektenreich können mit der beschriebenen Anordnung untersucht werden. So lassen sich aus den Petrolätherextrakten von Abdomen der Weibchen des Seidenspinners gaschromatographisch bei 120 °C mindestens drei auf Männchen als Sexuallockstoffe wirksame Substanzen auftrennen.

A. I. KISS und B. R. MUTH, Budapest: Über die Lichtabsorption von heteroatomhaltigen aromatischen Verbindungen.

Die behandelten Verbindungen enthielten ein Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Selen-Atom. Es wurde die Wirkung des Heteroatoms auf die ultravioletten Absorptionsspektren zur Feststellung

des Mechanismus der Lichtabsorption geprüft. Die Untersuchungen beweisen, daß die Wirkung auf die Spektren der Elektronegativität des Heteroatoms proportional ist. Dementsprechend werden die Anregungsvorgänge der Molekeln beeinflusst. Untersucht wurden: in der Seitenkette heteroatomhaltige Dicarbonsäuren und ihre Grundverbindungen; durch Heteroatom gehundene Diphenyl-dicarbonsäuren und ihre Grundverbindungen sowie mit einem aromatischen Ring kondensierte Fünfringe. Die Wirkung des Heteroatoms in diesen Gruppen entspricht der verschiedenen Lage des Heteroatoms.

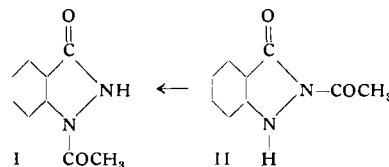
G. LINDEMANN, Bamberg: Zur Phototropie der Salicylanile.

Ein Vergleich der verschieden gefärbten Formen des Salicylal- β -naphthylamins (I) und Salicylal- α -naphthylamins durch Messung der Reflexionsspektren und Debye-Scherrer-Aufnahmen führte zu dem Ergebnis, daß die phototropen und thermochromen Farbänderungen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängig, die angeregten Zustände jedoch nicht identisch sind. Die für die Phototropie und Thermochromie von (I) im Sichtbaren verantwortlichen Absorptionsänderungen wurden durch Durchsichtsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei Lichtbestrahlung der stabilen gelben Form von (I) entsteht eine neue breite Absorptionsbande mit Struktur, ohne daß eine wesentliche Störung des thermochromen Gleichgewichtes nachweisbar war. Die IR-Spektren (2 bis 14 μ) der stabilen gelben und phototrop erregten roten Form von (I) zeigten keine Unterschiede. Mittels einer Differentialthermomethode ergab sich, daß die durch lange Lichtbestrahlung phototrop erregte Form von (I) höchstens um 0,3 kcal/mol energiereicher als die stabile Form ist.

Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit einigen zur Deutung der Phototropie der Salicylanile vorgeschlagenen Theorien hinsichtlich des maximal erreichbaren Umwandlungsgrades in die phototrop erregte Form diskutiert.

J. JENNEN, Mortsel (Belgien): Über die Isomerisierung von Acylindazolonen.

1-Acetyl- (I) und 2-Acetylindazolone (II) werden durch Acetylierung von Indazolone erhalten. Weitere Acetylierung von I oder II ergibt eine Diacetyl-Verbindung: 1,3-Diacetylindazolone. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Struktur dieser drei Acylderivate. Von Auwers⁵⁷⁾ konnte 2-Acetylindazol in 1-Acetylindazol umlagern. Auch 2-Acetylindazolone (Fp 174 °) isomerisiert leicht zu 1-Acetylindazolone (Fp 216 °) in alkalischem Medium, wofür eine theoretische Begründung angegeben wird.



Bei Farbentwicklung ergeben die 1- und 2-Acylindazolone mesoionische Farbstoffe, wenn die Acyl-Gruppe abgespalten. Wenn die Acyl-Gruppe in 2-Stellung steht und schwer hydrolysierbar ist, werden bei der Farbentwicklung Azofarbstoffe erhalten. Die Hydrolyse (und auch die Isomerisierung) wird durch sterisch gehinderte Acyl-Gruppen gehemmt.

Fachgruppen-Tagungen

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

am 3. Oktober 1957

WALTER KOCH, Düsseldorf: Phasenanalyse in Metallen.

Die Feststellung der Zusammensetzung und Struktur der Gefügebestandteile in Metallen und Legierungen ist schwierig und systematisch nur bei Stählen bearbeitet worden. Vorbedingung ist stets das Freilegen der Gefügebestandteile⁵⁸⁾, dessen elektrochemische Grundlagen dargelegt werden. Nach elektrolytischer Isolierung verbleibt als ungelöster Rückstand ein pulverförmiges „Isolat“, das zumeist mehrere Phasen nebeneinander enthält. Mit Hilfe eines Trenngerätes läßt es sich in die ferromagnetischen und nicht ferromagnetischen Phasen trennen. Zur Untersuchung der „Isolate“ dienen Mikroanalysen, die verschiedenen Verfahren der Strukturuntersuchung sowie mikroskopische und übermikroskopische Prüfungen.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Einsatz physikalischer Methoden bei chemischen Analysen.

Die ständig schärfer werdenden Anforderungen der organisch-chemischen Produktion, gleichmäßig zusammengesetzte oder definiert reine Zwischen- und Endprodukte zu erzeugen, zwingen die

⁵⁶⁾ E. Bayer, K.-H. Reuther u. F. Born, diese Ztschr. 69, 640 [1957].

⁵⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 451, 281 [1927].

⁵⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 187 [1952].