

säure abdestilliert, wobei auch etwas Fluorsulfonylisoocyanat<sup>2)</sup> mit übergeht, welches sich leicht durch Waschen mit 98proz. Schwefelsäure entfernen läßt; Kp nach erneuter Destillation 51 °C/760 mm; Ausbeute: Aus 87 g Fluorsulfonsäure 43 g reines S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>. Die Stöchiometrie dieser Umsetzung ist sehr komplex, worüber wir ausführlich später berichten werden.

Eingegangen am 10. November 1958 [Z 696]

<sup>1)</sup> E. Hayek u. W. Koller, Mh. Chem. 82, 942 [1951]; E. Hayek, A. Aignesberger u. A. Engelbrecht, Mh. Chem., 86, 735 [1955]. — <sup>2)</sup> H. Jonas u. D. Voigt, diese Ztschr. 70, 572 [1958].

## Über die Herstellung fester Borwasserstoffe

Von Dr. R. KÖSTER

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die vollständige Hydrierung<sup>1)</sup> der flüssigen Bortrialkyle BR<sub>3</sub> führt bei Temperaturen um 200 °C in einer komplizierten verlaufenden Reaktion zu festen, nicht flüchtigen, meist gelbbraun gefärbten Bor-Verbindungen, die außer Bor noch Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten. Bei geeigneter Ausführung der Reaktion kann ohne weiteres der gesamte Bor-Anteil der verwandten Bortrialkyle in „konzentrierter“ Form als fester Stoff gewonnen werden.

Durch eine Hydrierung der bereits festen Produkte gelingt es leicht, den Kohlenstoff der braugelben, pulverförmigen Stoffe weitestgehend in flüchtige Kohlenwasserstoffe überzuführen. Man erhält dann hellgelbe bis farblose Borwasserstoffe mit Bor-Gehalten von 80 % bis 90 % (Mannit-Methode nach oxydativem, nassem Aufschluß). Die hochpolymeren, in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe ähneln in ihren Eigenschaften den von A. Stock u. a.<sup>2)</sup> aus Diboran und anderen flüchtigen Borwasserstoffen dargestellten gelb gefärbten Verbindungen der Formel (BH)<sub>x</sub>, haben aber z. B. etwa die Zusammensetzung (BH<sub>0,7-0,8</sub>)<sub>x</sub>.

Beim Erhitzen gehen die nahezu farblosen Stoffe in braune bis braunschwarze Produkte über. Diese enthalten über 90 % elementares Bor. Die dabei einzig möglichen Verunreinigungen sind außer etwas Kohlenstoff allenfalls noch etwas Sauerstoff.

Die Untersuchung dieser jetzt so leicht zugänglichen festen Hydride wird fortgesetzt.

Eingegangen am 9. Januar 1958\*) [Z 564]

<sup>1)</sup> R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]; 69, 94, 684 [1957]. — <sup>2)</sup> A. Stock u. W. Mathing, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1469–75 [1936]; vgl. auch: A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 55, 4009–20 [1933]. \*) Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

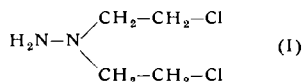
## N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin und seine cancerotoxische Wirksamkeit

Von Dipl.-Chem. R. PREUSSMANN,

cand. med. C. SATZINGER und Dr. med. D. SCHMÄHL

Laboratorium der Chirurgischen Universitäts-Klinik, Freiburg/Br.

N,N-Bis-(β-chloräthyl)-hydrazin (I), ein Analogon des N-Lost, erhält man aus asym. Diäthanolhydrazin<sup>1)</sup> sowohl durch vorsichtiges Chlorieren mit POCl<sub>3</sub> als auch nach Schutz



der freien NH<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Phthalyl-Rest durch Reaktion mit SOCl<sub>2</sub> und nachfolgende Abspaltung mit konz. HCl. Das Hydrochlorid von I bildet weiße Nadelchen; Fp 133–135 °C (aus Alkohol/Petroläther). I reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und ist oxydationsempfindlich. In wäßriger, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-haltiger Lösung zeigt I die für die N-Loste charakteristische Chlor-Abspaltung, die vollständig verläuft, jedoch erheblich langsamer als beim N-Lost. Nach 2 h ist ein Äquivalent Cl abgespalten (Halbwertszeit), während die des zweiten erst nach 70 h beendet ist.

Die toxiologische Prüfung der Substanz an Ratten ergab bei einmaliger intravenöser Gabe eine mittlere letale Dosis (DL<sub>50</sub>) von 14 mg/kg, bei vierfacher Unterteilung der Gesamtdosis betrug sie 32 mg/kg. Das Vergiftungsbild entsprach dem des Stickstoff-Losts. Die cancerotoxische Wirkung wurde am subcutan wachsenden Yoshida-, Jensen- und C-Sarkom sowie am Walker- und DS-Carcinosarkom der Ratte an insgesamt 138 Tieren geprüft. Die Therapie begann bei einem Tumorgewicht von 3–5 g. Die Dosierung betrug bei vierfacher Unterteilung der Gesamtdosis 8, 12 bzw. 16 mg/kg, stets intravenös. Bei allen Tieren zeigte sich eine Hemmung des Geschwulstwachstums, die bei der höchsten Dosierung am deutlichsten war. Die Versuchstiere lebten etwa doppelt so lange wie die Kontrolltiere. Endgültige Heilungen wurden nur beim Yoshida- und Jensen-Sarkom in etwa 20 % bei der höchsten Dosis beobachtet. Auffallend war, daß auch das

Wachstum des DS-Carcinosarkoms und des C-Sarkoms, die gegen die gebräuchlichen alkylierenden Agentien resistent sind<sup>2, 3)</sup>, gehemmt wurde.

I ist in der vorliegenden Form zur Therapie nicht geeignet, weil die therapeutische Breite zu gering ist. Es besteht Hoffnung, die Substanz durch Kopplung an eine geeignete Trägermolekel — ähnlich wie bei den N-Losten<sup>4)</sup> — in eine „Transportform“<sup>5)</sup> zu überführen. Dafür bietet I vielfältige Möglichkeiten.

Die Arbeit wurde durch die „Deutsche Forschungsgemeinschaft“ ermöglicht.

Eingegangen am 30. Oktober 1958 [Z 698]

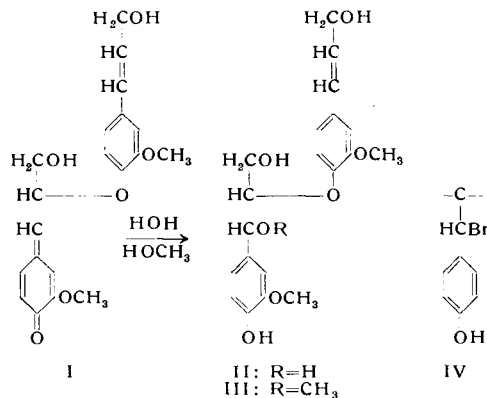
<sup>1)</sup> L. Knorr u. H. W. Brownsden, Chem. Ber. 35, 4474 [1902]; A. K. Plissow, Ukrain. Chem. J. 3, 125 [1928]; Z. 1930, I, 2876. — <sup>2)</sup> D. Schmähl u. T. Rieseberg, Naturwissenschaften 43, 475 [1956]. — <sup>3)</sup> D. Schmähl u. D. Steinhoff, unveröffentl. — <sup>4)</sup> N. Brock, Arzneimittelforsch. 8, 1 [1958]. — <sup>5)</sup> H. Druckrey, Dtsch. med. Wschr. 77, 1534 [1952]; Klin. Wschr. 33, 784 [1955].

## Nachweis von Chinonmethiden bei der enzymatischen Bildung des Lignins

Von Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Dr. G. GRION und J. M. HARKIN

Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, chemisches Institut der Universität Heidelberg

Da natürliches Fichtenlignin und künstliches, durch enzymatische Dehydrierung des Coniferylalkohols gebildetes Lignin übereinstimmen<sup>1)</sup>, dürfen die Zwischenprodukte der enzymatischen in-vitro-Synthese auch als Bausteine des natürlichen Lignins angesehen werden. Die Konstitution der drei wichtigsten dimeren Zwischenstufen zeigt den Bildungsweg: Zuerst entsteht ein mesomeres Radikal, das sich zu dimeren Chinonmethiden stabilisieren sollte. Eines von diesen addiert Wasser und bildet das Dimere II, das isoliert wurde. Bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols in Methanol/Wasser (3:7 Vol), tritt eine neue Substanz auf, die in der Verteilungsapparatur abgetrennt wurde. Sie wird auch, neben anderen Produkten, gewonnen, wenn Coniferylalkohol bei 20 °C in Methanol mit Mangandioxyd und Luft dehydriert wird. Sie kristallisiert nach der Hydrierung der Doppelbindung als Dinitrophenyläther. Das Hydrierungsprodukt dieser Verbindung III läßt sich durch wäßrige Säure in das Hydrierungsprodukt der Verbindung II verwandeln, das als Dinitrophenyläther mit dem früheren Präparat<sup>2)</sup> übereinstimmt. Die Vorstufe von II und III addiert demnach im einen Fall Wasser, im anderen Methanol. Dies ist vorstellbar, wenn man als Vorstufe das Chinonmethid I annimmt. Wenn die enzymatische Dehydrierung des Coniferylalkohols in hochkonzentrierten Lösungen von Sorbit oder Rohrzucker vorgenommen wird, entstehen gleichfalls neue Produkte, deren Laufzeit im Chromatogramm auf ein Addukt eines dimeren Bausteins mit diesen Polyhydroxy-Verbindungen schließen läßt (IIa, R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub> bzw. C<sub>12</sub>O<sub>21</sub>O<sub>10</sub>).



Es ist für die Bildung des künstlichen Lignins gleichgültig<sup>3)</sup>, ob Laccase und Sauerstoff oder Peroxydase und begrenzte Mengen Peroxyd verwendet werden. Versetzt man eine Lösung des Coniferylalkohols in Dioxan/Wasser mit einer wäßrigen Lösung von Peroxydase und gibt nach dem Zentrifugieren vorsichtig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzu, so tritt bei genügender Konzentration die kräftige, rein gelbe Farbe der Chinonmethide auf, die in 15 min verschwindet. 20 sec nach der Zugabe fand sich eine dem Coniferylalkohol vorgelagerte, langwellige Bande. Die Differenzkurve zum Endprodukt (Gemisch der Dehydrierungsprodukte) hat ein Maximum bei 303 mμ. Sie fällt in 5 h vollständig ab. Das gelbe, brom-haltige Chinonmethid von Th. Zincke und O. Hahn<sup>4)</sup> verliert gleichfalls seine Farbe, wenn die Lösung mit Wasser in Berührung kommt.

E. Adler und B. Stenemur<sup>5)</sup> haben durch Entzug von Bromwasserstoff (mit Natriumhydrogencarbonat) aus p-Hydroxybenzylbromiden (IV) dieselben optischen Erscheinungen wahrgenommen, wie sie uns jetzt bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols begegnet sind. Die Absorptionsbande unseres Chinonmethid-Gemisches hat dieselbe Form und Lage wie die des Chinonmethids IXc, Abb. 3 der Abhandlung von Adler und Stenemur.

Eingegangen am 19. November 1958 [Z 704]

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. F. Niedercorn, Chem. Ber. 91, 591 [1958]; K. Freudenberg, Vorträge, Japan. Agrikulturchem. Ges. 1958; K. Freudenberg, Vorabdruck 8. Sympos. II, IV. Internat. Kongreß f. Biochem. Wien 1958. — <sup>2)</sup> K. Freudenberg u. H. Schlüter, Chem. Ber. 88, 617 [1955]. — <sup>3)</sup> K. Freudenberg, J. M. Harkin, M. Reichert u. T. Fukuzumi, Chem. Ber. 91, 581 [1958]. — <sup>4)</sup> Th. Zincke u. O. Hahn, Liebig's Ann. Chem. 329, 1 [1903]. Die Bromierung des Isogenols erfordert die doppelte Menge Brom, wie die Autoren angeben. — <sup>5)</sup> E. Adler u. B. Stenemur, Chem. Ber. 89, 291 [1956]; E. Adler, Vorabdruck 10. Sympos. II, IV. Internat. Kongreß f. Biochem., Wien 1958.

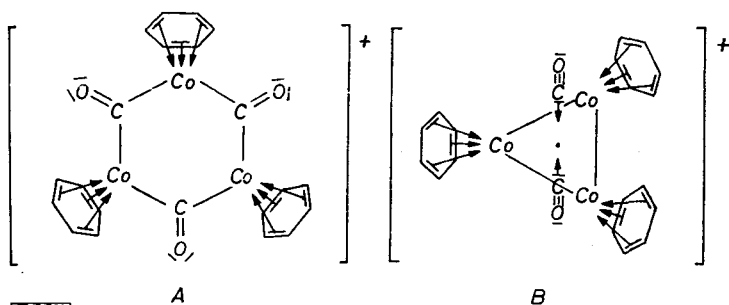
### Ein dreikerniges Kobalt-kohlenoxyd-benzol-kation

Von Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dr. O. BECKERT

Anorganisch-chemisches Institut der Universität und  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der T.H. München

Durch dreistündige Umsetzung von  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  mit Benzol bei 60–70 °C unter  $\text{N}_2$  in Anwesenheit von katalytisch wirkendem  $\text{AlCl}_3$ <sup>1)</sup> und nachfolgende Zersetzung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erhielten wir eine braunrote, auch im alkalischen Bereich beständige wässrige Lösung, aus der nach Filtration und Ausschüttern mit Petroläther schwerlösliches Perchlorat, Reineckeat und Pikrat fällbar waren<sup>2)</sup>. Für das nach Lösen in Aceton und Wiederausfällen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in dunkelbraunen, nahezu schwarzen Kristallen anfallende Pikrat ergab die Analyse: Co 25,34%; C 44,56%; H 3,39%; N 6,14%.

Wir fassen die wasserlösliche neue Komplexverbindung als dreikerniges, einwertiges Kation<sup>2)</sup> auf, für welches die Strukturen A oder B zu diskutieren sind; die Analyse spricht für B.



[Z 697]

Wir nehmen daher an, daß ein kationischer Co-Komplex vorliegt, dessen Struktur dem kürzlich von uns gefundenen ungeladenen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ <sup>3)</sup> gleicht: die drei Co-Atome bilden ein Dreieck, das oberhalb und unterhalb seiner Ebene je einen zentrisch gebundenen CO-Liganden trägt. Die drei Sechsringe sind über alle  $\pi$ -Elektronen an die Co-Atome gebunden.

Eingegangen am 10. November 1958 [Z 697]

<sup>1)</sup> E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955]. — <sup>2)</sup> O. Beckert, Dissert. T.H. München 1957. — <sup>3)</sup> E. O. Fischer u. C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 [1958].

### Komplexpolymerisiertes Isopren und Styrol Komplexpolymerisation II')

Von Dr. HJ. SINN, Civ.-Ing. C. LUNDBORG  
und Dr. K. KIRCHNER

Institut für Chemische Technologie der T.H. München

Ein Teil der als Anionpolymerisation angesehenen Polymerisationsreaktionen der Diolefine ist vermutlich dem Komplextyp zuzuordnen<sup>1)</sup>. Wir versuchen zu zeigen, daß eine stereospezifische Polymerisation auch in homogener Phase möglich ist<sup>2)</sup>. Als Katalysatoren benutzten wir aus Quecksilberalkylen dargestellte und mehrfach umkristallisierte Lithiumalkyle, die in Benzol löslich und mit einer me...CH<sub>2</sub>...me-Gruppierung assoziiert sind<sup>1, 3)</sup>.

Die Polymerisation von Isopren mit Lithiumalkylen findet in Benzol entgegen Angaben von Hsieh und Tobolsky<sup>4)</sup> in homogener Phase statt. Wir haben bis zu einem Gewichtsverhältnis

Monomeres/Benzol =  $\frac{2}{5}$  gearbeitet. Mit n-Heptan als Lösungsmittel dagegen wird das System mit steigendem Umsatz heterogen<sup>4)</sup>. Die in Benzol zwischen 0 und 40 °C mit Lithiumalkyl-Konzentrationen von 0,01 Mol/Mol Isopren erhaltenen Polymeren enthalten keine 1,2-Verknüpfung, etwa 8% 3,4-Verknüpfungen und über 90% 1,4-Verknüpfungen. Das cis/trans-Verhältnis hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Lithiumalkoholat in Mengen bis zu 25% des Alkyls erhöht den trans-Gehalt. Nach Diem, Tucker und Gibbs<sup>5)</sup>, die vermutlich ebenfalls homogen, jedoch mit extrem kleinen Katalysatorkonzentrationen arbeiteten, sind Polymere mit weitgehend („largely“) 1,4-cis-Struktur zu erhalten.

Die Tabelle 1 zeigt die nunmehr zu erhaltenden Polymerisatypen:

	Strukturanteile in %					Polymerisationstyp			Ref.
	1,2	3,4	1,4	cis	trans	Phase	Lsg.-Mitt.	Typ	
a)	0	8	92	92	—	heterog.	KWst.	Li	4)
	0	8	ca. 90	90		heterog.	KWst.	Ziegler	7)
b)	0	8	ca. 90		90	heterog.	KWst.	Ziegler	7)
c)	—	wenig	viel	viel		homog.	Benzol	Li	5)
d)	1	8	90	40*	50	homog.	Benzol	Li	Verff.
e)	1	8	90	50*	40	homog.	Benzol	Li	Verff.
f)	30	70	0	—	—	homog.	Äther	anionisch	4)
g)	3,4	6,1	90	0	90			kationisch	8)
h)	5	5	90	5–20	Rest	Emuls.	Wasser	radik.	8)
i)	5	5	90	25	65		Block	radik.	8)
j)	5	25	70	5	65	heterog.		Alfin	8)

Tabelle 1

Die strukturell vergleichbaren und verwandten Polymerisatypen a mit e ordnen wir dem Komplexstyp zu

\* Auswertung der IR-Spektren s. 8)

Danaeh unterscheidet sich die homogene Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln deutlich von der in polaren Lösungsmitteln (vgl. c, d, e mit f). Für polare Lösungsmittel mag ein „anionischer Mechanismus“ zutreffen. In unpolaren Lösungsmitteln lassen sich die Ergebnisse kaum anders als durch den von uns vorgeschlagenen Komplexmechanismus verstehen. Nach der Struktur der Polymeren stehen auch die heterogenen Systeme (a und b) in enger Beziehung zu den unpolaren homogenen Systemen (c, d, e) und heben sich ebenfalls deutlich von den polaren anionischen Systemen (f) ab, entsprechend der vorgetragenen Auffassung<sup>1)</sup>.

Wir konnten auch Styrol in homogener Benzol-Lösung mit Li-Alkylen polymerisieren. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Li-Alkyl-initiierten Styrol-Polymerisation entsprach bei etwa 5 °C der Geschwindigkeit der thermischen bei 120 °C. Das erhaltene Polymere ist relativ niedermolekular. Die Löslichkeit in siedendem n-Heptan ist zunächst mäßig und geht mit der Zeit zurück. (Nach einstündigem Kochen von 5 g Polymerisat in 250 ml n-Heptan waren 16% in Lösung, nach 48 h nur 9%.) Das Pulverdiagramm weist einen kristallinen Anteil aus, der nach Aufschmelzen und raschem Abkühlen verschwindet. Der größte Teil des Produktes ist amorph. Der kristalline Anteil weist auf einen Gehalt an taktischen Strukturen hin.

Die Mitteilung von Tobolsky<sup>6)</sup> über die Li-initiierte Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat, die ihn zu dem Schluß führt, daß die Li-Systeme weder kationisch, noch anionisch, noch radikalisch sein können, unterstützt gleichfalls unsere Vorstellung von der Komplexpolymerisation.

Wir dürfen danken: Herrn Prof. Dr. F. Patat für Anregung und stete Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium (H. S.), den Farbwerken Hoechst für ein Studienstipendium (C. L.). Die Röntgenspektren wurden von Dr. Röder (Institut für Mineralogie der T.H. München), die IR-Spektren von Dr. Vohler (Institut für Anorganische Chemie der T.H. München) aufgenommen, wofür wir ebenfalls danken.

Eingegangen am 11. November 1958 [Z 699]

<sup>1)</sup> F. Patat u. HJ. Sinn, diese Ztschr. 70, 496 [1958]; vgl. a. F. Patat, Mh. Chemie 88, 560 [1957]. — <sup>2)</sup> Vgl. F. Patat, Makromolekulares Symposium Zürich, Oktober 1958. — <sup>3)</sup> E. G. Rochow, D. T. Hurd, u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds, Wiley & Sons, New York 1957. — <sup>4)</sup> H. Hsieh u. A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci. 25, 245 [1957]. — <sup>5)</sup> H. E. Diem, H. Tucker u. C. F. Gibbs, 132nd Meeting ACS, New York; vgl. a. R. S. Stearns u. L. E. Forman, Chem. Engng. News, 22. Sept. 1958, S. 52. — <sup>6)</sup> A. V. Tobolsky u. Mitarb., J. Polymer. Sci. 31, 115 [1958]. — <sup>7)</sup> Philipps Petrol Co., Belg. Pat. 551851. — <sup>8)</sup> W. S. Richardson u. A. Sacher, J. Polymer. Sci. 10, 353 [1953].