

Umsetzungen des Diphenyl-dichlorsilans mit Hydrazinen

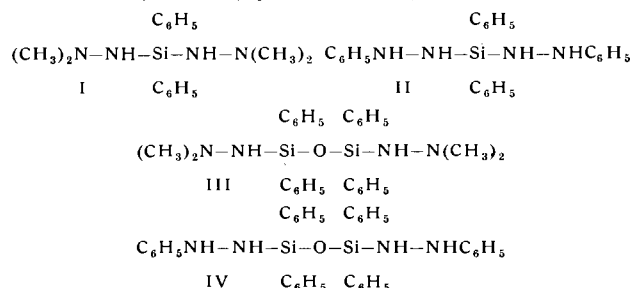
Von Prof. Dr. U. WANNAGAT
und cand. chem. H. NIEDERPRÜM

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

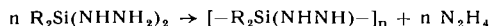
Bei weiteren Untersuchungen über Hydrazin-Silicium-Verbindungen¹⁾ gelang es uns nach:



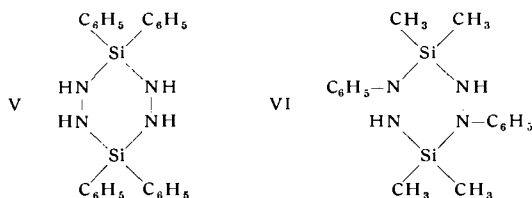
definierte Bis-(hydrazino)-diphenylsilane darzustellen. Tropft man in Äther gelöstes Diphenyl-dichlorsilan unter Rühren bei 0 °C (N₂-Atmosphäre) zu einer ätherischen N,N-Dimethylhydrazin-Lösung, so erhält man Bis-(N,N-dimethylhydrazino)-diphenylsilan, I, Kp₁₀ 191 bis 193 °C, Fp 42 bis 43 °C. Analog läßt sich mit Phenylhydrazin II gewinnen; Fp 115 °C (Zers.). Die farblosen, kristallinen Substanzen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und gehen leicht unter Hydrolyse in die Disiloxane über. III (Fp 146 bis 148 °C) und IV (Fp 157 bis 158 °C).



Verwendet man unter analogen Bedingungen Hydrazin selbst, so setzt rasch Kondensation gemäß:



ein. Bei starker Verdünnung und unter Kühlung gelingt es, das cyclische Dimer (n = 2) als Hauptprodukt zu fassen (V), Fp 168 bis 172 °C. Die Umsetzung von Dimethyl-dichlorsilan mit Phenylhydrazin ergab ein analog gebautes VI, (noch nicht rein isoliert).



Eingegangen am 10. November 1958 [Z 702]

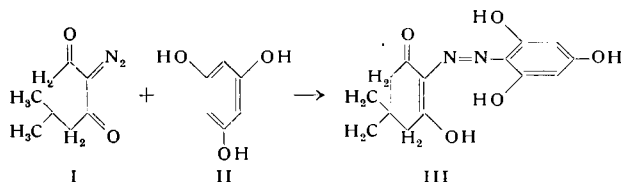
¹⁾ U. Wannagat u. W. Liehr, diese Ztschr. 69, 783 [1957]; 70, 512 [1958]; ferner 1. und 2. Mitt. über Hydrazin-Silicium-Verbindungen in Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Kupplung von Diazo-Verbindungen

Von Dr. TH. SEVERIN

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg-L.

Azofarbstoffe sind allgemein leicht durch die bekannte Kupplungsreaktion aromatischer Diazoniumsalze zugänglich. Wir konnten in der Literatur jedoch bisher keine Angaben darüber finden, ob eine entspr. Umsetzung mit aliphatischen oder alicyclischen Diazo-Verbindungen möglich sei. Diese Reaktion gelang nun, wenn man von besonders reaktionsfähigen Phenolen ausging. Phloroglucin (II) setzt sich z. B. mit Diazodimendon¹⁾ (I) in alkalischer Lösung rasch und quantitativ zu dem mit Säuren fällbaren Azofarbstoff III um. ($\lambda_{\max} = 462 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,40$, in Methanol.)



Analoge Verbindungen können bei Verwendung von 1,3-Dihydroxy-naphthalin oder Resorcin als phenolischer Komponente isoliert werden. Die Konstitution wurde auf Grund der intensiven Absorption aller Verbindungen im sichtbaren Gebiet, der Elementaranalyse und der Bestimmung von aktiven Wasserstoff-Atomen festgelegt. Die Umsetzung verläuft rasch nur mit sehr reaktions-

fähigen Phenolen wie Phloroglucin oder 1,3-Dihydroxy-naphthalin, mit Resorcin hingegen bereits merklich langsamer. Die beiden erstgenannten Phenole reagieren auch mit Diazo-acetylaceton, Diazo-acetessigester, Diazo-essigester und Nitrosomethylharnstoff bei Gegenwart von Alkali unter Bildung ähnlicher stickstoffhaltiger roter Farbstoffe, die noch weiter untersucht werden sollen.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [Z 703]

¹⁾ Hergestellt nach: P. Haas, J. chem. Soc. [London] 91, 1444 [1907].

Extraktion von Halogenid-Komplexen des Silbers und Kupfers

Von Dr. MAX ZIEGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Während die Chloro- und Rhodano-Komplexe der Platinmetalle stabil und als substituierte Ammoniumsalze extrahierbar sind¹⁾, zeigt das Silber eine geringere Neigung zur Ausbildung des Chloro-Komplexes, sofern dies mit einem Überschuß an Chlorid-Ionen allein erreicht werden soll. Auf dem Wege der Extraktion läßt sich ein deutliches Komplexbildungsvermögen aufzeigen.

Benutzt man zur Komplexbildung substituiertes Ammoniumchlorid, und entzieht dem Gleichgewicht $Ag^+ + 2 Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$ das komplexe Ion durch Extraktion, so läßt sich das Silber praktisch quantitativ in den Chloro-Komplex überführen und aus der wäßrigen Phase extrahieren. So kann das Silber aus der wäßrigen Lösung des Nitrats nach Zufügen von Tri-n-butylammoniumchlorid und Neutralisieren mit Tri-n-butylamin durch Methylenchlorid vollständig ausgeschüttelt werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse für den Chloro-Komplex des Cu(I). Jedoch ist in stark saurer Lösung die Stabilität der Säure $H[CuCl_2]$ beträchtlich. Deshalb lassen sich aus sauren Kupfer(II)-Salz-Lösungen nach Zusatz von Tributyl-ammoniumchlorid und Sulfid mit Methylenchlorid nur geringe Mengen Kupfer(I)-Salz extrahieren. Auch ist so die Reduktion von Kupfer(II)-Salz selbst in der Hitze nur unvollständig möglich. In neutraler oder schwach basischer Lösung tritt die Reduktion jedoch auch in der Kälte sofort ein, und der Kupfer(I)-Komplex wird durch Extraktion quantitativ aus der wäßrigen Phase entfernt. Hierzu gibt man zur Kupfer(II)-chlorid-Lösung Tributyl-ammoniumchlorid und Sulfid. Schüttelt man mit Methylenchlorid, so bleibt die wäßrige Phase blau. Setzt man außerdem Tributylamin im Überschuß zu, dann sieht man beim Schütteln momentan Entfärbung der Lösung unter Extraktion des Kupfer(I)-Komplexes. Gefälltes Kupfer(I)-chlorid ist unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls quantitativ extrahierbar.

Der Bromo-Komplex des Cu(I) ist ganz entsprechend wie der Chloro-Komplex ausschüttelbar. Der Bromo-Komplex des Cu(II) läßt sich erst bei hoher Bromid-Konzentration extrahieren.

Silbersalzlösungen liefern nach Zusatz von Tributyl-ammoniumrhodanid eine farblose Fällung, die mit Methylenchlorid oder anderen Solventien extrahierbar ist. Gefälltes Silberrhodanid läßt sich nach Zusatz von Kaliumrhodanid und Tributyl-ammoniumsalz extrahieren, sofern Tributylamin zugesetzt wird. Lösungen von Kupfer(II)-nitrat geben mit Tributylammoniumrhodanid oder mit Alkalirhodanid und Tributyl-ammoniumsalz rotbraune, ölige Fällungen, die mit Methylenchlorid gut extrahierbar sind. Die Färbungen solcher nichtwäßriger Phasen verbleiben infolge der Umwandlung in den Kupfer(I)-Komplex. Gibt man zu einer Suspension von Kupfer(I)-rhodanid, die unter Benutzung von Kaliumrhodanid und Bisulfid bereit ist, Tributyl-ammoniumrhodanid oder das Acetat und Tributylamin zum Neutralisieren, dann löst sich das Kupfer(I)-rhodanid und wird von einem Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, als Komplex extrahiert. Die Reaktionen gestatten Trennungen des Silbers und Kupfers von anderen Metallen²⁾.

Eingegangen am 12. November 1958 [Z 701]

¹⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 411, 620 [1956]. — ²⁾ Über die analytischen Anwendungen wird berichtet werden.

Darstellung des Äthylen-sulfonylids

Von Doz. Dr. G. MANECKE
und Dipl.-Chem. J. DANHÄUSER

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

H. J. Helberger¹⁾ fand, daß 4,4'-Dibutyläther-disulfonsäure bei der vorsichtigen Vakuumdestillation unter Wasserabspaltung glatt in das 1,4-Butansulton zerfällt.

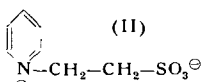
Es wurde untersucht, ob 2-Chlor-diäthyläther-sulfonsäure^{2,2)} in Konkurrenzreaktion zu der thermischen Äther-Spaltung teilweise ein 2,2'-Diäthyläther-sulton bildet. Die Vakuumdestillation liefert unter starker Zersetzung neben einigen Kristallen in ge-

ringer Ausbeute ein dunkles Öl, wahrscheinlich zum größten Teil das Anhydrid der 2,2'-Diäthyläther-disulfonsäure, die als Nebenprodukt in der 2-Chlor-diäthyläther-sulfonsäure-2' enthalten ist. Ein Sulton konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Vakuumdestillation der 2,2'-Diäthyläther-disulfonsäure³⁾ ergibt ebenfalls neben einigen Kristallen in 35 % Ausbeute ein Öl, das nach wiederholter Destillation konstant bei 132 °C (4 mm Hg) als farblose, sich schnell dunkelfärbende Flüssigkeit übergeht. Diese Substanz ist hygroskopisch und reagiert mit Wasser sehr heftig. Nach Hydrolyse konnte mit KOH das Dikaliumsalz der 2,2'-Diäthyläther-disulfonsäure erhalten werden.

Die bei der Vakuumdestillation der beiden Äthersulfonsäuren erhaltenen Kristalle wurden als der dimere innere Ester (I) der bei der Spaltung der Äther-Brücke entstehenden 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1 identifiziert. Der dimere innere Ester der 1-Hydroxypropansulfonsäure-2⁴⁾ wurde als Propylen-sulfonylid bezeichnet, danach soll die hier gefundene Substanz Äthylensulfonylid genannt werden. Sie entsteht gleichfalls in geringer Ausbeute bei der Vakuumdestillation der 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1.

Das Äthilen-sulfonylid ist aus Wasser und Alkohol umkristallisierbar. In Äther ist es analog dem Propylen-sulfonylid unlöslich; Zers. 234–236 °C. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab 212, bzw. 213 (theor. 216). Längeres Erhitzen mit Wasser verseift die Substanz zur 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1. Das Äthilen-sulfonylid eignet sich ebenso wie die Sultone als Alkylierungsmittel. Die Umsetzung mit Pyridin ergibt ein kristallisiertes Betain (II). Eine ähnliche in der Literatur beschriebene Substanz⁵⁾, die als innerer Ester der 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1 bezeichnet wird, ist auf Grund der Übereinstimmung ihrer Eigenschaften sicher mit dem Äthylensulfonylid identisch.



Die Äthylensulfonylid ist aus Wasser und Alkohol umkristallisierbar. In Äther ist es analog dem Propylen-sulfonylid unlöslich; Zers. 234–236 °C. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab 212, bzw. 213 (theor. 216). Längeres Erhitzen mit Wasser verseift die Substanz zur 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1. Das Äthilen-sulfonylid eignet sich ebenso wie die Sultone als Alkylierungsmittel. Die Umsetzung mit Pyridin ergibt ein kristallisiertes Betain (II). Eine ähnliche in der Literatur beschriebene Substanz⁵⁾, die als innerer Ester der 2-Hydroxy-äthansulfonsäure-1 bezeichnet wird, ist auf Grund der Übereinstimmung ihrer Eigenschaften sicher mit dem Äthylensulfonylid identisch.

Eingegangen am 11. November 1958 [Z 700]

¹⁾ H. J. Helberger, Liebigs Ann. 586, 158 [1954]. — ²⁾ DRP. 692838, Chem. Zbl. 1940, II, 1783. — ³⁾ H. J. Backer, Rec. trav. chim. 54, 205 [1935]. — ⁴⁾ G. Manecke, Chem. Ber. 86, 160 [1952]. — ⁵⁾ Klason J. pr. (2) 19, 234; Beilstein IV, 13.

Zum carcinostatischen Wirkungsmechanismus von Äthylimin-Verbindungen: Alkylierung von Nicotinsäureamid am Pyridin-Stickstoff

Von Prof. Dr. H. HOLZER, cand. med. W. DUNTZE und Dr. S. FRANK

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Freiburg/BrsG.

Carcinostatisch wirksame Äthylimin-Verbindungen hemmen die Glykolyse von Ascites-Tumorzellen durch Senkung der DPN-Konzentration^{1–3)}. Behandelt man lebende, Jensen-Sarkom tragende Ratten mit heilenden Dosen der Äthylimin-Verbindungen, so beobachtet man (im Einklang mit der genannten in vitro-Beobachtung an Ascites-Zellen) ein Absinken der DPN-Konzentration im Tumor, das dem Verschwinden des Tumors vorausgeht⁴⁾. Wir postulierten deshalb für den carcinostatischen Wirkungsmechanismus von Äthylimin-Verbindungen eine Beeinflussung der am Auf- und Abbau von DPN beteiligten Enzyme oder eine Reaktion mit Bausteinen der DPN-Synthese⁴⁾.

Wir fanden nun, daß Äthylimin-Verbindungen im physiologischen p_{H} , Konzentrations- und Temperaturbereich Nicotinsäureamid am Pyridin-Stickstoff alkylieren. Der Reaktionsablauf und das Auftreten einer Pyridinium-Verbindung konnten mit folgenden Methoden nachgewiesen werden:

1. Der mit der Reaktion einhergehende Verbrauch von Protonen (bzw. die Alkalisierung des Reaktionsmediums) kann manometrisch mit Bicarbonat-Kohlensäure-Puffer verfolgt werden.
2. Die Bildung einer Pyridinium-Verbindung kann durch Auftreten einer Lichtabsorptionsbande im Bereich von 290–350 m μ nach Hydrierung mit Na₂S₂O₄ oder nach Reaktion mit Cyanid demonstriert werden.
3. Es kann die Pyridinium-Verbindung an einer intensiven Fluoreszenz nach Alkali-Behandlung und Anregung mit UV-Licht erkannt werden.

Wir haben bisher die Alkylierungsreaktion mit den drei carcinostatisch wirksamen Äthylimin-Verbindungen „Tetramin“ (1-Äthyliminino-2-hydroxybuten-3), „TEM“ (2,4,6-Triäthyliminino-1,3,5-triazin) und „A 139“ (2,5-Dimethoxyäthoxy-3,6-

bisäthyliminino-benzochinon-1,4) demonstriert. Neben Nicotinsäureamid wird auch Nicotinsäure von diesen Substanzen alkyliert.

Im Falle der bisher näher untersuchten Reaktion von Nicotinsäureamid mit „Tetramin“ erfolgt die Bildung einer Pyridinium-Verbindung bei p_{H} 6 wesentlich rascher als bei p_{H} 7. Dies steht im Einklang mit der von uns früher beobachteten^{3,5)} p_{H} -Abhängigkeit der Glykolyse-Hemmung. Zur Zeit prüfen wir, ob die Reaktion durch Enzyme beeinflusst wird.

Wir halten es für möglich, daß die beschriebene Reaktion für die carcinostatische Wirkung von Äthylimin-Verbindungen verantwortlich ist. Durch Alkylierung von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure würden diese der DPN-Synthese entzogen. Damit müßte die DPN-Konzentration abfallen, wie wir es bei der Behandlung von Jensen-Sarkom tragenden Ratten mit Äthylimin-Verbindungen beobachtet und als Ursache für den Rückgang der Tumoren diskutiert haben⁴⁾. Man kann auf Grund dieses Wirkungsmechanismus verstehen, weshalb in der Klinik nach Behandlung von Tumorpacienten mit Äthylimin-Verbindungen charakteristische Nicotinsäureamid-Mangelerscheinungen beobachtet werden⁶⁾. Man könnte auf Grund unserer Befunde versuchen, schädliche Nebenwirkungen der Behandlung mit Äthylimin-Verbindungen durch Verabreichung hoher Konzentrationen an Nicotinsäureamid zu bessern.

Eingegangen am 24. November 1958 [Z 705]

¹⁾ I. M. Roitt, Biochem. J. 63, 300 [1956]. — ²⁾ H. Holzer u. G. Sedlmayr, Berichte über die gesamte Physiologie und experimentelle Pharmakologie 189, 120 [1957]. — ³⁾ H. Holzer, P. Glogner u. G. Sedlmayr, Biochem. Z. 330, 59 [1958]. — ⁴⁾ H. Holzer u. H. Kröger, Biochem. Z. im Druck. — ⁵⁾ H. Holzer, G. Sedlmayr u. A. Kemnitz, Biochem. Z. 328, 163 [1956]. — ⁶⁾ Persönl. Mitteilg. v. Dr. N. Gerlich, Städt. Krankenanstalten Bielefeld.

Berichtigung

Im Aufsatz „Wege des Wasserstoffs in der lebendigen Organisation“ von Th. Bücher und M. Klingenberg, diese Zeitschrift 70, 552 [1958] müssen wir Folgendes berichtigen und ergänzen:

Seite 552, linke Spalte, Zeile 2: Wasserstoff statt Wasserstoff-Ionen. — Seite 552, linke Spalte, Zeile 5:

$\text{AH}_2 + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{BH}_2$ statt $\text{AH}_2 + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{BH}_2^-$. — Seite 553, Tab. 1, in das letzte Feld rechts unten: –6 einfügen. — Seite 555, Tab. 2:

$$\frac{\Delta E'_0}{\Delta T} = -1 \text{ mV/Grad}^\circ \quad \text{statt} \quad \frac{\Delta E'_0}{\Delta T} = 0,01 \text{ mV/Grad}^\circ$$

Seite 556, linke Spalte, letzte Zeile: kann statt können. — Seite 566, Tab. 6, letzte Zeile: 0,8 statt 0,45 und 2,5 statt 3,3. — Seite 557, linke Spalte, Zeile 4: 1 bis 10 statt 1 bis 0,1. — Seite 557, Abb. 5, Legende Zeile 6: Erhöhter q_7 statt Erniedrigter q_7 . — Seite 558, rechte Spalte oben: die Tabelle gehört zur Legende von Abb. 9. — Seite 559, rechte Spalte, Zeile 23: ΔG statt $\Delta G'$. — Seite 559, linke Spalte, Zeile 2: im Zustand statt in Zustand. — Seite 560, Tab. 5: unter $\text{ATP}^{4-} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ADP}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ muß es heißen: $\Delta G_0 = + 2,0^{++}$ statt $\Delta G'_0 = + 2,0$. — Seite 560, rechte Spalte, Zeile 36 muß es heißen:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}][\text{ADP}^{3-}]}{[\text{ATP}^{4-}]} = 10^3$$

Seite 560, Tab. 5: Glycerat 3-P³⁻ statt Glycerat 3-P²⁻. — Seite 561, linke Spalte, Zeile 9 muß ergänzt werden zu: Pyruvat + DPN⁺ + P²⁻. — Seite 561, rechte Spalte, Abb. 13: sind für den linken Teil „Locusta“ und für den rechten Teil „Ratte“ als Überschrift zu ergänzen. — Seite 563, rechte Spalte, Zeile 18: 0,2 [Atm.] statt 0,02 [Atm.]. — Seite 565, Abb. 19 unter Gesamttextinkt. 50 statt 5,0.

Th. Bücher und M. Klingenberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 04-61855 Foerst Heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1958. Printed in Germany.

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. — Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg