

schen Interferenzen vollständig verschwunden und der Graphit rein hexagonal geworden. Hofmann und Böhm⁶⁾ berichten ähnliches für den zersetzten FeCl₃-Graphit, aber nicht für Brom-Graphit. Der Unterschied zwischen den beiden Formen besteht in der Schichtenfolge, die bei der hexagonalen Form ABAB, bei der rhomboedrischen ABCABC lautet. Was bei der Einlagerung von Brom und Eisenchlorid während der Dehnung der Schichtabstände aus der Schichtenfolge wird, ist nicht untersucht; nach Verdrängung des Broms durch Chlor aber, welches nicht im Gitter bleibt, schnappen offenbar die Schichten in die hexagonale Stapel-

lage ein. Diese dürfte die stabilere sein, zumal die rhomboedrische nach⁶⁾ durch Mahlen erzwungen werden kann.

Eingegangen am 19. Februar 1959 [Z 746]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ O. Ruff u. O. Brettschneider, Z. anorg. allg. Chem. 217, 1 [1934]. — ²⁾ W. Rüdorff, ebenda 245, 383 [1941]. — ³⁾ G.-M. Schwab u. F. Lober, Z. physik. Chem. A 186, 321 [1940]. — ⁴⁾ R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. 292, 34, 46 [1957]. — ⁵⁾ W. Rüdorff u. G. Schwarz ebenda 245, 121 [1940]. — ⁶⁾ H. Lipson u. A. R. Stokes, Proc. Roy. Soc. 181, 93 [1942]. — U. Hofmann u. H. P. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. 278, 58 [1955]. — O. Hauser, Z. physik. Chem. [Leipzig] 209, 335 [1958].

Versammlungsberichte

5. Hanauer UV-Tagung

Hanau, 9. und 10. Januar 1959

Aus den Vorträgen:

H. ENGELHARD, Göttingen: *Vorgänge der Strahlenwirkung auf biologische Systeme.*

Bei der Strahlendenaturierung von Serum-Proteinen kann man temperaturunabhängige Primärvorgänge von temperaturabhängigen Folgereaktionen unterscheiden. Diese letzteren sind milieu-abhängig. Sie können durch Anwesenheit von Ionen verstärkt und durch die Zugabe von Schutzstoffen (z. B. Cystein) gebremst werden, die auch nach der Bestrahlung zugesetzt werden können, wenn Bestrahlung und Zugabe bei etwa 0 °C geschehen.

An Hefe zeigen die Grundvorgänge der Sprossung und des Mineralstoffwechsels eine gleichartige, jedoch verschieden empfindliche Abhängigkeit von der Strahlendosis, während sich die Gärung völlig abweichend verhält.

R. HELMKE, Berlin: *Über die Wirkung gleichzeitiger Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängenbereichen auf Bakterien und über einige Möglichkeiten, bei der Bakterien-Inaktivierung die Zahl der inaktivierten Bakterien zu erhöhen.*

Bei der Ultraviolett-Inaktivierung der Bakterien durch die Wellenlänge 2537 Å wird durch gleichzeitige, zusätzliche Infrarotstrahlung die Zahl der inaktivierten Bakterien erhöht, durch gleichzeitige, zusätzliche Bestrahlung mit der Wellenlänge 3650 Å erniedrigt. Gleichzeitige, zusätzliche Bestrahlung mit der Wellenlänge 4358 Å oder mit Rotlicht gab keine zusätzliche Änderung.

Die Zahl der inaktivierten Bakterien bei der Ultraviolett-Inaktivierung wird weiter erhöht durch Protahierung und Fraktionierung der Dosis, wenn die Verabreichung der Gesamtdosis eine so lange Zeit in Anspruch nimmt, daß eine möglichst große Anzahl der Bakterien währenddessen in ein strahlenempfindliches Entwicklungsstadium gelangt.

Die zahlenmäßig stärkere Wirkung einer Dosis-Fraktionierung zeigt sich unter den gleichen zeitlichen Bedingungen der Verabreichung der Gesamtdosis auch bei der mechanischen Inaktivierung.

P. WELS, Greifswald: *Neue Untersuchungen über die Reduktionswirkung der belichteten Haut.*

Methaemoglobin wird von der UV-belichteten Haut wesentlich schneller reduziert als von der unbelichteten. Diese durch Licht beschleunigte Reduktionswirkung der Haut haftet an der sulfhydryl-haltigen Keimschicht. Die Beschleunigung durch das Quarzlampenlicht ist auch nach Abfiltration der kurzwelligen Spektralanteile nachweisbar.

H. DALIBOR, Greifswald: *Die Reduktion von Methaemoglobin durch UV.*

Die Wirksamkeit des Quarzlampenlichtes bei der Reduktion des Methaemoglobins ist nicht nur in Gegenwart des Hautsulfhydryls oder isolierter Sulfhydryl-Körper möglich, sondern das Methaemoglobin wird auch durch das Licht allein reduziert, wie schon die alten Arbeiten Hasselbachs zeigen. Diese Reduktionswirkung ist jedoch auf den kurzwelligen Anteil des Quarzlampenlichtes beschränkt. Am Mechanismus dieses Vorganges ist wahrscheinlich das Wasser beteiligt, das durch Aufnahme der Lichtenergie ein Reduktionsvermögen gewinnt.

E. SEIDL, Dortmund: *Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf den Kohlenhydrat- und Phosphat-Stoffwechsel beim Menschen.*

Durch eine Serie von acht UV-Bestrahlungen innerhalb von acht Wochen wird beim gesunden Erwachsenen nur dann eine Steigerung der Leistungsfähigkeit (größere Leistung am Fahrradergometer bei gleicher Kreislaufbelastung) und eine Verbesserung

der Kraftzunahme der Skelettmuskulatur im spezifischen Muskeltraining erzielt, wenn durch die Bestrahlung ein Erythem gesetzt wurde. Die Bestrahlungswirkung kommt vorübergehend nicht zur Wirkung, wenn gleichzeitig Vitamin D₃ in einer Dosierung von 400 000 i. E. Vitamin-D₃-Vigantol innerhalb von 8 Wochen per os verabfolgt wird. Der Blut-Calcium-Spiegel bleibt auch nach der geschilderten Behandlung mit Werten von 10,1 ± 0,3 (zweifacher mittlerer Fehler) im Rahmen der physiologischen Schwankungsbreite.

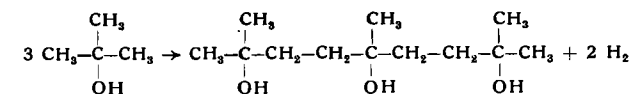
Es wurde vermutet, daß die Interferenz zwischen UV-Wirkung und Vitamin-D₃-Wirkung über die Beeinflussung der Phosphorylierungsvorgänge bei der Glykolyse zustande kommen könnte. Bei zwei Versuchspersonen konnte gezeigt werden, daß die Ausscheidung der 17.21-Dihydroxy-20-keto-steroiden durch UV-Bestrahlung signifikant (dreifacher mittlerer Fehler) erhöht und der respiratorische Quotient im gleichen Zeitraum erniedrigt wird. Dies deutet auf eine Verringerung des Kohlenhydrat-Abbaues hin und geht parallel mit der bekannten Wirkung der „Glucocorticoide“.

Die papierchromatographische Bestimmung von vier Fraktionen des säurelöslichen Phosphates im Blut (anorganisches Phosphat, 2,3-Diphospho-glycerinsäure, 1,6-Fructose-diphosphat und Adenosin-triphosphat) ergab, daß als Spätwirkung der UV-Bestrahlung der Verringerung des Adenosin-triphosphat-Gehaltes eine Erhöhung des 1,6-Fructose-diphosphat- und des 2,3-Diphospho-glycerinsäure-Spiegels gegenüberstand. Das anorganische Phosphat blieb unverändert.

K. PFORDTE, Halle/Saale: *UV-Dehydrierungen.*

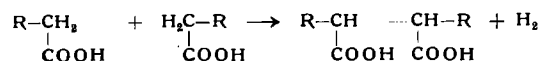
Bei Bestrahlung mit dem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners unter Stickstoff und bei Temperaturen unter dem Siedepunkt zeigte eine Reihe von Substanzklassen einen einheitlichen Reaktionsmechanismus: zwei oder mehrere Moleküle lagerten sich unter intermolekularer Dehydrierung zusammen.

Prim., sek. und tert. Alkohole lieferten so bis zu 15 % α-Diole bzw. Trioie. Tert. Butanol trimerisierte sich:



Bei der UV-Bestrahlung primärer Alkohole konnten in einigen Fällen cis-(meso-) und trans-(D,L-)Diole isoliert werden. Die UV-Bestrahlung der Aldehyde führte (neben einer Photolyse zu gasförmigen Produkten) unter intermolekularer Dehydrierung zu α-Diketonen. Daneben entstanden trimere Verbindungen, deren Struktur noch unbekannt ist.

Die UV-Bestrahlung aliphatischer Monocarbonsäuren ergab in der normalen Reihe definierte Produkte nach dem gleichen Reaktionsmechanismus:



In der Iso-Reihe fand starke Photolyse statt (harzartige, undefinierte Gemische).

Die Untersuchung der UV-Bestrahlungsprodukte aliphatischer Äther ist noch nicht abgeschlossen. Aus Dioxan-(1.4) wurden in guten Ausbeuten cis- und trans-Dioxanyldioxane erhalten, die nur durch intermolekulare Dehydrierung entstanden sein können.

Bei der UV-Bestrahlung prim. aliphatischer Amine entstand ein Gemisch prim., sek. und tert. Amine, das nicht getrennt wer-

den konnte. Aminosäuren wurden durch UV-Licht vorwiegend unter Decarboxylierung zu Aminen und anderen Produkten abgebaut.

Aus niederen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen entstanden nach UV-Bestrahlung höhermolekulare, uneinheitliche Substanzen.

L. HORNER, Mainz: *Die Photolyse von Diazo-Verbindungen.*

Bei der photolytischen Abspaltung von Stickstoff aus Diazo-Verbindungen entstehen primär immer Carbene.

Anknüpfend an Untersuchungen von H. Meerwein und W. v. E. Doering wurde die Photolyse von Diphenyldiazomethan studiert. Die primär entstehenden Carbene reagieren entweder 1. mit noch vorhandenem Diphenyldiazomethan zu Benzophenonazin, oder 2. entreißen einem Lösungspartner Wasserstoff, wobei sich Diphenylmethyl-Radikale bilden, oder 3. reagieren mit elementarem Sauerstoff zu Benzophenon. Mit Hydroxy- und NH-Verbindungen entstehen Äther und die entsprechenden höheren Amine. Ähnlich verhalten sich Diazofluorene und Diazo-cyclopentadiene.

Bei der Photolyse von α -Diazocarbonyl-Verbindungen lagern sich die primär gebildeten Carbene in Ketene um. Diese können entweder in Substanz isoliert oder als Additionsprodukte abgefangen werden.

Ausgehend von cyclischen Diazoketonen erhält man bei der Photolyse ringverengte Ketene. Nach diesem Verfahren konnte das Ringsystem des Camphans erstmalig in ein Derivat des Bicyclohexans überführt und Inden-Derivate in Benzocyclobuten-Derivate umgewandelt werden.

Cyclische Bis-Diazoverbindungen liefern ebenfalls ringverengte Reaktionsprodukte.

Bei der Photolyse von 1.2.3-Thiadiazolen entsteht eine Reihe von Reaktionsprodukten, deren Struktur Rückschlüsse auf den Photolyseverlauf gestattet.

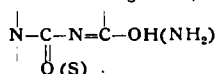
Von 35 Diazo-Derivaten wurden die Quantenausbeuten bestimmt. Sie liegen zwischen 0,1 und 0,8. [VB 164]

Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/L. am 12. Dezember 1958

H. WITZEL, Marburg/L.: *Zur Chemie einer Enzymreaktion: Die Spaltung der Ribonucleinsäure durch die Ribonuclease.*

Die 3',5'-Dinucleosid-phosphate, die kleinsten Diester-Einheiten der Ribonucleinsäure, zeigen bereits bei der nichtenzymatischen Hydrolyse unterschiedliche Spaltungsgeschwindigkeiten. Die Diester mit 3'-Pyrimidinnucleosiden werden in jedem pH -Bereich schneller abgebaut, so daß man eine zusätzliche Aktivierung durch die Pyrimidin-Basen annehmen muß.

Das Enzym spaltet nur diese 3'-Pyrimidinnucleosid-Diester. Deshalb wurde bei solchen die Pyrimidin-Base verändert und die Derivate auf ihre Spaltbarkeit geprüft. Von den hergestellten Verbindungen wurden nur solche abgebaut, bei denen das System



intakt ist.

Da die C-2-Carbonyl-Gruppe der Pyrimidin-Base direkt bei der Ribose-C-2'-OH-Gruppe steht, darf hier eine starke Wasserstoff-Brücke angenommen werden, die den nucleophilen Charakter dieser Gruppe erhöht und somit die Bildung eines cyclischen Diesters begünstigt.

Für die enzymatische Reaktion, die wie die nicht-enzymatische in zwei Schritten verläuft — Bildung eines cyclischen 2',3'-Diesters und Hydrolyse dieses Diesters —, muß eine Polarisierung der P-O-Bindung vorausgesetzt werden wie bei der Hydrolyse mit Hilfe von H^+ -Ionen. Diese polarisieren so stark, daß die Ribose-C-2'-OH-Gruppe in jedem Falle, wenn auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, den positivierten Phosphor angreifen kann. Beim Enzym scheint die Polarisierung jedoch nicht so stark zu sein, so daß nur solche Diester gespalten werden, deren Ribose-C-2'-OH-Gruppe zusätzlich aktiviert ist wie bei den Pyrimidin-Verbindungen. Zur Spaltung des zunächst entstandenen cyclischen Diesters ist die Pyrimidin-Base wiederum notwendig, so daß man annehmen muß, daß sie in gleichartiger Wasserstoff-Brückenbildung ein Wasser- (oder Alkohol-) Molekül aktiviert, das jetzt den Phosphor angreift unter Aufspaltung der C-2'-O-P-Bindung. Dadurch entstehen ausschließlich die 3'-Mononucleotide (oder neue Diester). Die geringere Polarisierung gegenüber den freien H^+ -Ionen, die relativ geringe pH -Abhängigkeit sowie die unterschiedliche Spaltungsgeschwindigkeit der Uridin- und Cytidin-Verbindungen ermöglichen weitere Vorstellungen vom „aktiven Zentrum“ der Ribonuclease. [VB 151]

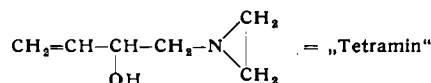
Max-Planck-Institut Heidelberg

am 26. Januar 1959

H. OETTEL, Ludwigshafen/Rh.: *Tierexperimentelle Beiträge zur Chemotherapie des Krebses.*

Bei der Prüfung der etwaigen Cancerogenität eines Produktes im Tierversuch sind Trugschlüsse nur vermeidbar durch gleichzeitige Prüfung von Standardsubstanzen, die nach der Erfahrung beim Menschen cancerogen oder sicher nicht cancerogen wirken. Ein solches Bezugssystem fehlt bei der Prüfung einer Substanz auf etwaige antineoplastische, also krebshemmende Wirkung: Empirisch kennen wir keinen Stoff, der das Wachstum bösartiger Tumoren beim Menschen hemmt, und zur wissenschaftlichen Begründung einer Chemotherapie des Krebses fehlt die Kenntnis der Ätiologie dieser Krankheit. Dadurch ist bereits das Auffinden der potentiell antineoplastischen Wirkung eines Stoffes problematisch und kostspielig: Bei den screening-Untersuchungen des Sloan-Kettering-Instituts mit einem einzigen Tiertumor (Mäuse-sarkom 180) waren von 16000 Chemikalien und ebenso vielen Naturstoffen nur 14 Substanzen stark wirksam: 7 Pteridine, 5 polyfunktionelle Substanzen der Äthyleniminium-Klasse und 2 „degenerierte“ Aminosäuren.

Im Gegensatz zu früheren Annahmen erwies sich bei Untersuchungen in der BASF ein von Vierling synthetisiertes monofunktionelles Äthylenimin, das Butenoläthylenimin



als stark antineoplastisch wirksam: Es wirkte stark wachstumshemmend an acht Rattentumoren, einem Goldhamster-Sarkom und an sieben Mäusetumoren, bisweilen am soliden Tumor besser als an der Ascitesform. „Tetramin“ hemmt auch die triäthylenmelamin-resistente Form des Walker-Tumors, der Angriffspunkt muß also an anderer Stelle liegen als der von polyfunktionellen Äthyleniminen. Bei dem sehr bösartigen Guérin-Tumor gelingt zwar durch „Tetramin“ (im Gegensatz zu praktisch allen anderen Antineoplastics) eine vollständige Verhütung des Wachstums, dagegen kann durch kein Antineoplasticum die Metastasierung nach vollständiger Operation des Primärtumors verhütet werden. Radikal operierte Yoshida-Sarkome rezidivieren und metastasieren sehr häufig gar nicht, und eine „Tetramin“-Therapie kann im Anschluß an die nur partielle Entfernung des Primärtumors die Generalisierung und Metastasierung praktisch immer verhindern.

Tetramin wirkt auch bei peroraler Gabe, obgleich theoretisch der Äthylenimin-Ring beim pH des Magens aufgespalten werden muß und — wie Versuche zeigten — mit Salzsäure auch zu der entspr. „Lost-Form“ aufgespalten wird, die etwas schwächer als das Äthylenimin selbst wirkt.

Die Prüfung einer großen Zahl von „Tetramin“-Derivaten zeigte interessante Beziehungen zwischen chemischer Struktur und antineoplastischer Wirkung. Ausschlaggebend für die antineoplastische Wirkung sind neben der Äthylenimin-Gruppe die Vinyl- und die Hydroxyl-Gruppe. Bereits das entspr. Butanol-äthylenimin ist vollständig wirkungslos. Die Prüfung der antineoplastischen Wirkung einiger cyclischer, mit „Tetramin“ verwandter Produkte, zeigt die Bedeutung des intramolekularen Abstandes der reaktiven Zentren. Säureäthylenimide haben keine antineoplastische, nach Untersuchungen von Walpole bei Injektion aber cancerogene Wirkung. Die Stärke der antineoplastischen und cancerogenen Wirkung von Äthyleniminen geht also sicher nicht parallel.

Aus der Tatsache, daß „Tetramin“ sich schnell an Eiweiß oder Polyvinylpyrrolidon anlagert, und daß es bei geringer pH -Verschiebung polymerisiert, wird mit Walpole geschlossen, daß die Autopolymerisation der Äthylenimin-Gruppe und die Bindung mit dem Zellsubstrat durch eine zweite haptophore Gruppe („crosslinking“) eine wesentliche Rolle bei der cytotatischen Wirkung von „Tetramin“ spielt. Die cytotatische Wirkung könnte die Folge einer Polymerisationsstörung der Nucleinsäuren während der Zellteilung sein (Kopolymerisation? Enzymablenkung?).

Nach einer Theorie Holzers wirken antineoplastische Äthylenimin-Derivate durch chemische Reaktion mit Diphosphopyridinnucleotid (DPN), da nach der Injektion von Äthylenimin-Derivaten eine Senkung des DPN im Tumor eintrat, die durch Nicotinsäureamid aufgehoben wurde, und da die Heilwirkung von Äthylenimin-Derivaten am Jensen-Sarkom der Ratte in den Versuchen Holzers durch Nicotinamid verhindert werden konnte. In eigenen Versuchen konnte allerdings die tumorhemmende Wirkung einer prophylaktischen „Tetramin“-Gabe am Yoshida- oder Jensen-Sarkom durch nachfolgende tägliche Injektionen von Nicotinamid (100 mg/kg) nicht aufgehoben werden.

Die Heilung des Yoshida-Sarkoms durch „Tetramin“ gelingt leicht, selbst wenn die Behandlung erst 23 Tage nach Überimpfung des Tumors beginnt, während alle Kontrolltiere an ihrem Tumor sterben. Bei anderen Impftumoren gelingt auch mit anderen Cytostaticis eine Heilung praktisch immer nur in einem Teil der Fälle und bereits beim Walker-Tumor höchstens vom 3. Tag an.

Eine Heilung von Impftumoren kommt nicht nur durch Antineoplastica zustande, sondern auch durch die einmalige Injektion unspezifischer Reizstoffe (Bakterientoxin-Gemische, Pyrogen oder Zymosan). Bei der Chemotherapie von Impftumoren im Tierversuch kann also eine indirekte Wirkung über unspezifische oder sogar spezifische Abwehrkörper des Organismus eine zusätzliche Rolle spielen.

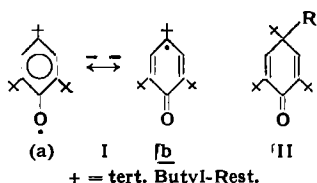
Wenn das menschliche Carcinom dem Yoshida-Sarkom der Ratte entspräche, wäre das Problem der Chemotherapie des menschlichen Krebses schon so gut wie gelöst. Nach den bisherigen Erfahrungen mit Cytostaticis bei Krebs ist es aber fraglich, ob uns die Impftumoren überhaupt auf den richtigen Weg führen. Ausschlaggebend ist der klinische Versuch. Allerdings ist jedes wirksame Cytostatikum, wie „Tetramin“, ein sehr scharfes Messer, mit dem es leichter ist, etwas zu zerstören als sinnvoll zu operieren. Die „Chemotherapie des Krebses“ entspricht heute dem Stand der Chemotherapie bakterieller Infektionen vor über 80 Jahren, als man versuchte, auf Grund der *Listerschen* Beobachtungen das Operationsfeld chemotherapeutisch durch einen Phenol-Spray keimfrei zu machen. Auch „Tetramin“ ist sicher kein „Krebsheilmittel“, durch seine einfache chemische Struktur könnte es aber ein Schlüssel sein, der – etwas feiner zurechtgeschliffen – nur noch die Krebszelle öffnet. Vielleicht stehen wir also mit „Tetramin“ und verwandten Cytostaticis wenigstens im äußersten Vorhof der Chemotherapie des Krebses. [VB 166]

GDCh-Ortsverband Würzburg

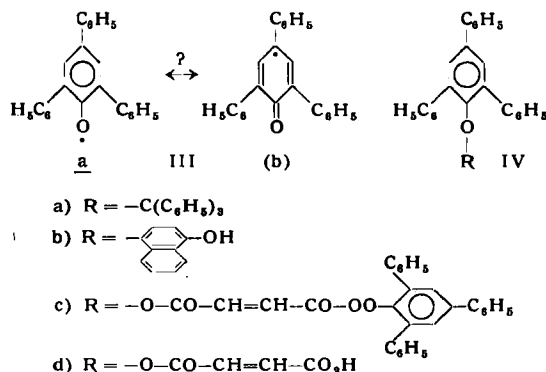
am 23. Januar 1959¹⁾

K. DIMROTH (unter Mitarbeit von F. KALK und R. SELL), Marburg/L.: Darstellung und Reaktionen von Sauerstoff-Radikalen.

Neuere Untersuchungen mit dem aus 2.4.6-Triphenyl-phenol durch Oxydation entstehenden, beständigen und gegen Sauerstoff unempfindlichen roten Radikal III ließen erkennen, daß es sich bei einer Reihe von Reaktionen grundsätzlich anders verhält als das Cook-Müllersche Radikal I. Während I mit Halogen, Phenolen, Thiophenolen, Sauerstoff oder Butadien Chinol-Derivate (II) liefert, die sich von der mesomeren Form Ib ableiten, konnten derartige Umsetzungen bei III bisher nicht beobachtet werden.

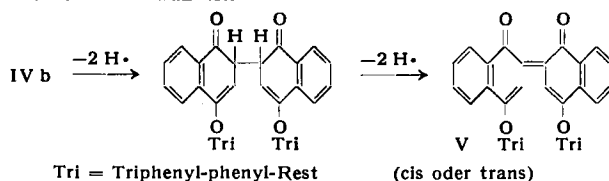


III vermag vielmehr direkt am Sauerstoff zu reagieren. Triphenylmethan liefert den Triphenylmethyläther IVa. Beim Erhitzen spaltet er sich wieder in die beiden Radikale. Sie reagieren rasch miteinander weiter, wobei unter dehydrierender Kondensation 4'-(Triphenyl-methyl)-triphenylcarbinol und 2.4.6-Triphenylphenol entstehen. Mit α -Naphthol entsteht primär unter



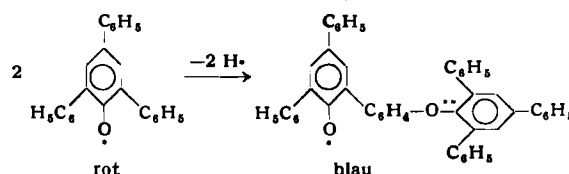
¹⁾ Gleichfalls vorgetragen vor dem GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen am 14. Januar 1959.

Kupplung am C-Atom 4 Naphthohydrochinon-triphenylphenoläther (IVb). Durch weiteres Triphenylphenoxyl wird er unter dehydrierender Dimerisation und erneuter Dehydrierung in den blauen Farbstoff V verwandelt.



Maleinsäure liefert einen schwerlöslichen beständigen Di-triphenylphenol-peroxyester IVc, der sich über das beständige IVd auch vollständig zu Triphenylphenol und Wasserstoffperoxyd verseifen läßt. Ähnliche Peroxy-phenolester, Verbindungen einer u. W. bisher unbekannten Stoffklasse, erhält man auch mit Acetylen-dicarbonsäure.

Kocht man I lange Zeit in indifferenten Lösungsmitteln, am besten in Gegenwart von alkalischem Kaliumcyanoferrat-(III), so daß zwischendurch gebildete Phenole sogleich wieder zu Radikalen dehydriert werden, dann entstehen durch dehydrierende Dimerisation neue, noch stabilere blaue Radikale:



Das Radikal I reagiert also mit kohlenstoff- oder sauerstoffhaltigen Resten direkt am Radikal-Sauerstoff, verhält sich also auch chemisch wie ein O-Radikal IIIa.

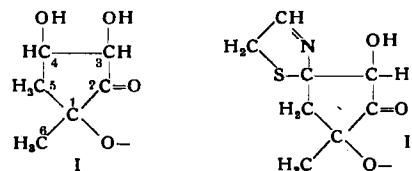
Bei zahlreichen Reaktionen erweist sich Triphenylphenoxyl (III) lediglich als starkes Dehydrierungsmittel. Cyclohexen z. B. wird nicht addiert sondern dehydriert, es entsteht 1.1-Dicyclohexen (2,2); auch Butadien wird nicht addiert, sondern dehydriert. [VB 163]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 27. Januar 1959

G. HESSE, Erlangen: Giftstoffe aus einem afrikanischen Pfeilgift.

Die Herzgifte aus dem Milchsaft von *Calotropis procera* unterscheiden sich von anderen in mehrfacher Weise. Im Calotropagenin sind möglicherweise die Ringweiten der Ringe C und D vertauscht¹⁾; sicher steht an C₁₀ eine Aldehyd-Gruppe und die Ringe A und B haben trans-Konfiguration. Der „Zucker“ ist in einigen Fällen pyrolytisch als Methyl-reduktinsäure abgespalten, aber diese ist selbst schon wieder das Umwandlungsprodukt einer isomeren „Herzgift-methylreduktinsäure“²⁾. Durch Abbau in situ auf verschiedenen Wegen wird gezeigt, daß er im Calotropin die Struktur I hat.



Im Uscharidin steht an C₄ eine zweite Keto-Gruppe. Es geht durch geeignete Hydrierung in Calotropin und Calactin über. Uscharin hat an dieser Stelle einen spiran-artig angegliederten Δ_3 -Thiazolin-Ring (II), der im Vor-uscharin³⁾ zum Thiazolidin-Ring hydriert ist. Aus Uscharidin wurde mit Ammoniak und Mercaptoacetaldehyd Uscharin, mit Cysteamin Voruscharin und ein Stereoisomeres aufgebaut. Calotoxin hat im glycosidischen Teil eine weitere Hydroxyl-Gruppe an C₅; die daraus erhaltliche „Oxymethylreduktinsäure“ enthält die beiden Hydroxyl-Gruppen an C₃ und C₄ cis-ständig, wie aus ihrer Racemisierung in wäßriger Lösung geschlossen werden kann. In allen Fällen bestehen zwischen den Hydroxylgruppen des „Zuckers“ und der Aldehyd-Gruppe im Genin Halbacetal-Verbindungen. Uscharidin ist eine tautomere Verbindung, für die zwei Redukton-Formen und eine β -Diketon-Form diskutiert werden. [VB 160]

¹⁾ W. Geiger, G. Hesse, G. Lettenbauer u. H. Schildknecht, Naturwissenschaften 44, 328 [1957]. Statt Calotoxin ist hier Calotropin-19-Säure zu setzen.

²⁾ G. Hesse u. H. Hertel, diese Ztschr. 69, 61 [1957].

³⁾ G. Hesse u. G. Lettenbauer, ebenda 69, 392 [1957].

Schweizerischer Chemiker-Verband

Stand und Tendenzen der Mikroanalyse

Der Schweizerische Chemiker-Verband faßte die Vorträge, welche an seiner diesjährigen Wintertagung und ordentlichen Generalversammlung in Fribourg am 31. Januar 1959 gehalten wurden, unter dem Titel: „Stand und Tendenzen der Mikroanalyse“ zusammen. Die Referenten waren von der Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker eingeladen worden.

H. WAGNER, Basel: *Quantitative organische Elementaranalyse.*

Man verwendet heute fast ausschließlich gedämpfte Mikrowaagen verschiedenster Konstruktion. Vielversprechende Neuentwicklungen von sog. Ultramikrowaagen sind zum Teil bereits im Handel erhältlich. Auch Anfänge für die Konstruktion von vollautomatischen Waagen sind vorhanden. Die alten, gasbeheizten Verbrennungsapparaturen sind durch moderne elektrisch geheizte, zum Teil automatisch arbeitende Geräte ersetzt. Neue Methoden sind für die Elementaranalyse gerade in den letzten Jahren ausgearbeitet worden. Als Beispiele seien stichwortartig erwähnt: CH-Bestimmung: Verbrennung im leeren Rohr, Verbrennung bei relativ tiefen Temperaturen über Katalysatoren, maßanalytische Endbestimmung, elektrometrische Endbestimmung (zur Zeit in Entwicklung). O-Bestimmung: maßanalytische Methode. N-Bestimmung: Verbrennung in CO₂-Atmosphäre mit zugemischem Sauerstoff. Halogen- und S-Bestimmung: Reduktive Methoden, Verbrennung im Kolben. Für die meisten Verfahren werden maßanalytische Endbestimmungen den gravimetrischen Methoden vorgezogen. Die Entwicklung auf dem Gebiet der Elementaranalyse verläuft in Richtung weitestgehender Automatisierung einerseits und Ausarbeitung von ultramikroanalytischen Methoden andererseits.

W. SCHÖNIGER, Basel: *Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Verbindungen.*

Nach einer Übersicht über die verschiedenartige Problemstellung je nachdem ob Gruppenbestimmungen zur Strukturaufklärung oder Reinheitsprüfung verwendet werden, wurde an ausgewählten Beispielen gezeigt, daß die Entwicklung der sog. „klassischen“ Methoden in folgenden Richtungen verläuft: Es werden zum Teil apparative Verbesserungen bzw. Konstruktionen vorgenommen, die eine sicherere Ausführung gewährleisten. Eine Kombination der bisher gebrauchten Methoden mit modernen physikalischen Verfahren, z. B. Gas-Chromatographie, UV-, IR-Spektroskopie, Polarographie, ist oft vielversprechend. Die Entdeckung neuer chemischer Prinzipien für Gruppenbestimmungen ist äußerst unwahrscheinlich. Trotz der vermehrten Anwendung physikalischer Verfahren für die Strukturaufklärung ist als sicher anzunehmen, daß die klassischen Methoden auch weiterhin ihre Bedeutung beibehalten werden.

H. WALDMANN, Basel: *Qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie.*

Die Überlegungen, die zur Entwicklung hochempfindlicher selektiver und spezifischer Nachweisreaktionen dienen, wurden dargestellt und an Beispielen von anorganischen und organischen Anwendungen erläutert. Die Probleme der mikroskopischen Mikrochemie wurden an Beispielen aus der Histochemie besprochen. Für die meisten anorganischen Ionen gibt es heute zuverlässige mikrochemische Nachweisverfahren. Für Probleme der organischen Chemie stehen auch schon eine Reihe interessanter Verfahren zur Verfügung und weitere vielversprechende Ansätze sind vorhanden. Die Bedeutung des sog. „Chemiker-Mikroskops“ für den präparativ arbeitenden Chemiker wird betont. Die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung der qualitativen Mikroanalyse zeichnen sich nach drei Richtungen hin ab: Verfeinerung der Arbeitstechnik, Ausarbeitung neuer Nachweisreaktionen und Anwendung der Tüpfeltechnik auf spezielle Fragestellungen der täglichen Laboratoriums- und Betriebspraxis.

H. GUBSER, Basel: *Quantitative Spurenanalyse und Chromatographie.*

Beispiele aus der täglichen Laboratoriumspraxis zeigten, in welcher Richtung die Entwicklung von Methoden zur Spurenbestimmung verläuft. In den Laboratorien des Vortr. wurden sehr empfindliche Methoden für die Selen- und Phosphor-Bestimmung entwickelt. Die Reinheitsprüfung organischer Farbstoffe bzw. von deren Zwischenprodukten gelingt in vielen Fällen mit bestem Erfolg papierchromatographisch, ebenso eignet sich die Dünnschichtchromatographie. Kleine Mengen von Verunreinigungen können mittels eines neuen, noch nicht veröffentlichten Verfahrens, der sog. Elastographie, sehr elegant erfaßt werden.

H. LEHNER, Bern: *Reinheitsprüfung pharmazeutischer Rohstoffe mit Hilfe von Mikromethoden.*

Die industrielle Verarbeitung pharmazeutischer Rohstoffe zu lagerfähigen Präparaten bringt für den Analytiker spezielle Probleme. Rohstoffe, die vom arzneilichen Standpunkt aus einwandfrei sind, können Spurenverunreinigungen enthalten, welche die Haltbarkeit der Substanz an und für sich oder daraus hergestellter Präparate in untragbarem Maße herabsetzen. Ohne vorherige Isolierung des zu bestimmenden Anteiles ist dessen quantitative Bestimmung normalerweise bisher oft nicht möglich. Die Entwicklung läuft daher in der Richtung, daß Methoden gesucht werden, bei denen diese meist sehr zeitraubenden Vorbereitungsarbeiten vermieden werden können. Vortr. zeigt an einigen Beispielen, wie durch verschiedene physikalische und chemische Methoden solche quantitativen Spurenbestimmungsmethoden ausgearbeitet werden können.

M. C. SANZ, Genf: *Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklung in der quantitativen Mikroanalyse.*

Es wurden jene Probleme erörtert, die sich beim Arbeiten mit kleinsten Flüssigkeitsmengen ergeben. Vortr. hat einen großen Teil der Geräte selbst entwickelt, wobei als Material vor allem Kunststoffe (Teflon, Polyäthylen) verwendet wurden. Die Geräte gestalten ein rasches, leichtes und genaues Arbeiten mit Flüssigkeitsmengen von 10 µl (Pipetten, Büretten, Reagenspipetten, Rührer, Extraktionsgeräte, Wasserbäder, Reaktionsgefäße, Küvetten für die Kolorimetrie und Zentrifugen). Mit ihnen werden im Zentrallaboratorium des Kantonsspitals Genf sämtliche klinischen Serumanalysen routinemäßig ausgeführt. Es ist zu erwarten, daß diese Verfahren in den nächsten Jahren noch weiter ausgebaut und allgemein eingeführt werden.

H. GYSEL, Basel: *Mikroanalyse und angewandte Psychologie.*

Auf Grund von Beobachtungen konnte festgestellt werden, daß es neben den apparativen und methodischen Fehlern in der Mikroanalyse noch individuelle Fehler gibt. Die individuellen Fehler wirken sich besonders bei einwaage-empfindlichen Analysen aus, so stark, daß die Fehlergrenzen der Bestimmung überschritten werden können. Bei den meisten Typen von Mikrowaagen muß der Analytiker die Mikrogramme schätzen. Die statistische Erfassung der geschätzten Zahlen zeigt, daß bestimmte Schätzungszahlen ausgesprochen bevorzugt, oder ausgesprochen benachteiligt werden (unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien). Die Schätzungszahlenstatistiken jedes Analytikers sind nicht nur charakteristisch für ihn, sondern auf Jahre hinaus verblüffend konstant. Eine Verbesserungsmöglichkeit dieser Schätzungsanomalien besteht 1. in der Benützung eines besseren Schätzungsverfahrens und 2. darin, den Schätzungsbereich zu verkleinern, d. h. die Projektionsskalen der Mikrowaagen besser zu unterteilen. [VB 168]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 20. Januar 1959

WERNER FISCHER, Hannover: *Aus der Chemie der Metallechloride und -oxyde.*

Im Rahmen von systematischen Gleichgewichtsuntersuchungen zwischen geschmolzenen Metallechloriden und -oxyden wurde das Schmelzpunktdiagramm des Systems Na₂O–NaCl aufgenommen (*H. J. Abendroth*); es erweist sich als eutektisch. Da kein dichtes Tiegelmateriale gegen schmelzendes Na₂O beständig ist (dieses reagiert sogar mit Au, bei Abwesenheit von O₂ unter Bildung von Na-Dampf), und wegen anderer Schwierigkeiten wird zur Beurteilung der Schmelzerscheinungen das Einsinken eines Stempels in die zu untersuchende Mischung bei steigender Temperatur unter Verwendung spezieller MgO-Geräte (Degussa) beobachtet.

Sättigen von geschmolzenem MgCl₂ mit MgO bei 1000 °C und Filtrieren durch Pt- oder SiO₂-Fritten ergibt, daß die Löslichkeit höchstens 0,1 % MgO beträgt (*H. Fauth*). Während die Löslichkeit von SiO₂ in geschmolzenem CaCl₂ < 0,001 % bei 1100 °C ist, spricht die Lösegeschwindigkeit von SiO₂ in einer CaCl₂-Schmelze, die 0,1 bis einige % CaO gelöst enthält, für die Bildung definierter, gelöster Ca-Silicate.

Die bei der Entwässerung von MgCl₂-Hydraten auftretenden Gleichgewichtsdrucke an HCl und H₂O wurden einzeln ermittelt, indem einerseits der Summendruck und andererseits der Taupunkt der Gasmischung bestimmt wurden (*H. J. Abendroth*). Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der H₂O-Abgabe und -Aufnahme durch die Bodenkörper bedeutend größer ist als die von HCl (*E. Geigle* und *H. H. Bertram*).

[VB 159]