

Chemische Gesellschaft Karlsruhe

am 26. Februar 1959

M. MOUSSERON, Montpellier: *Neue Reaktionen auf dem Gebiet der Dien-Synthese.*

Synthesen und sterische Untersuchungen einiger neuer Kondensationen, die zu halogenierten Pyridin-Derivaten oder zu Bicyclo-(2,2,1)-hepten, Aminosäuren und 2-Acetyl-carbäthoxy-cyclohexanen führen sowie Konstitutionsaufklärungen auf chemischem und spektroskopischem Wege wurden beschrieben.

Modellversuche mit Acetoxy-vinylcyclohexan und verschiedenen Dienophilen haben gezeigt, daß es möglich ist, auf diesem Wege polycyclische Gerüste mit einer Carbonyl-Gruppe in 11- oder 12-Stellung (Steroid-Bezeichnung) aufzubauen.

Mannich-Basen alicyclischer Ketone konnten durch gleichzeitige Pyrolyse und Kondensation mit geeigneten dienophilen Partnern in nicht kernständige alicyclische Ketone übergeführt werden, wie Spirolactone oder Indanon-Derivate.

Mit Myrcen als Dienkomponente wurden gut definierte neue Produkte synthetisiert, die durch intramolekularen Ringschluß gem. Dimethyl-1-oktalin-9-Derivate mit ausgezeichneten Geruchseigenschaften geben (1957).

Wasseranlagerung an Mono- und Di-ester führt zu Säure-Alkoholen oder Diolen. Lactonisationsvorgänge in der Reihe des Dekalins und Cyclohexans wurden beobachtet und mit Hilfe des IR-Spektrums einige Konstellationsprobleme bearbeitet.

Mit Myrcen-Homologen gelangt man zu gem-Dimethyl-1-methyl-8-oktalin-9, das auch aus Methyl-1-geraniol durch Wasserabspaltung und Allyl-Umlagerung erhalten wurde.

Die Kondensation von Citral mit Bromessigester nach Reformatsky und Wasserabspaltung führt durch Allyl-Umlagerung zu einem ungesättigten Ester. — Die Synthese von Benzo-1,2-cycloheptatrien-1,3,5 und -1,3,6 wurde vorgetragen. [VB 175]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 19. Februar 1959

G. PFLEIDERER, Frankfurt/M.: *Chemische und biochemische Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Enzymen.*

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Untersuchungsmöglichkeiten und bisherigen Erkenntnisse auf diesem Gebiet wurde über gemeinsame Arbeiten mit Th. Wieland über die Wasserstoff-Übertragung von Milchsäure und Äpfelsäure auf Diphosphopyridinnucleotid (DPN) unter dem Einfluß der spezifischen Dehydrogenasen berichtet. Mit Hilfe eines spektrophotometrisch beobachtbaren ternären Simplexes aus DPN-Sulfit-Enzym konnten weitere Aussagen über die Bindung des DPN an die Apoenzyme gemacht werden. So scheint die Blockierung von nur einer SH-Gruppe durch p-Chlormercuribenzoat das Coenzym von der Wirkgruppe zu verdrängen. Nach eigenen Daten und denen anderer Autoren ist das Mindestmolekulargewicht verschiedener Dehydrogenasen zur Bindung eines Coenzym-Moleküls 35–40000. Im obigen ternären Hemmsystem ist die Wirkgruppe gegen Harnstoff- und Hitzeeinwirkung geschützt und damit sogar die Entfaltung der Peptidketten des gesamten Moleküls verhindert. In Gegenwart von Äpfelsäure-Dehydrogenase (MDH) wird das Maximum des DPNH-Absorptionsspektrums von 340 auf 351 mμ verschoben. Zur Erklärung dieser und anderer Spektralverschiebungen durch Proteine wurden am Amid-Stickstoff substituierte N-Methylnicotinamid-Abkömmlinge als Modellschubstanzen synthetisiert und die Lage der Maxima ihrer Dihydro-Produkte gemessen. Die

hauptsächlich Untersuchungen konzentrierten sich auf die radioaktive Markierung der essentiellen SH-Gruppen der Milchsäure-dehydrogenase (LDH), das sind 3 von insgesamt 14 pro Mol Protein. p-Benzochinon zeigte sich als irreversibel angreifendes SH-Reagenz, das sich sogar an argentometrisch nicht erfaßbare „verkappte“ Schwefel-Gruppen anlagerte. Mit $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ konnten 6–7 SH-Gruppen der LDH, darunter die essentiellen, nach Swan als Thiosulfate markiert werden. Nach Proteolyse und anschließender Elektrophorese und Chromatographie wurden radioaktive Peptide erhalten, die nach einer von Th. Wieland und H. Merz ausgearbeiteten Ultramikroabbaumethode*) analysiert werden sollen. [VB 174]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 16. Februar 1959

H. SPANDAU, Braunschweig: *Neuere Ergebnisse der Arbeiten über Sulfid-Systeme.*

Das thermische Verhalten der Sulfid-Phasen in den Systemen Ga/S¹), In/S⁴), Tl/S²), Ge/S³) und Si/S⁴) wurde besprochen. Das System In/S ist besonders kompliziert. Nach der Literatur⁵) sind die Verbindungen In₂S (?), InS, In₃S₈, In₄S₈, In₅S₈ und In₂S₃ dargestellt bzw. durch thermische Analyse nachgewiesen und z.T. in ihrer Kristallstruktur aufgeklärt. Zum Unterschied gegenüber den übrigen In-S-Phasen ist In₂S weder auf nassem Wege noch durch Synthese aus den Elementen darstellbar, entsteht jedoch als flüchtiges und in der Gasphase beständiges Produkt, wenn man die Gemische InS + In bzw. In₂S₃ + 4 In im N₂-Strom über 1000 °C erhitzt. Die Reaktionsdrucke gehorchen der Gleichung: $\log p = -9350 \cdot T^{-1} + 7,94$. Daraus berechnet man für In₂S folgende thermodynamische Daten: Kp = 1575 °C, Verdampfungsenthalpie = 42,6 kcal/mol und Verdampfungsentropie = 23,1 Cl/mol.

In₂S₃ zerfällt in N₂-Atmosphäre oberhalb 900 °C infolge thermischer Dissoziation gemäß: $5 \text{ In}_2\text{S}_3 = 2 \text{ In}_2\text{S}_8 + 3/2 \text{ S}_2$. Im H₂S-Strom wird die Dissoziation von In₂S₃ zurückgedrängt, man erhält oberhalb 1200 °C zwei S-reiche Kondensate, β-In₂S₃ und InS_{1,40–1,43}, letztere Phase mit gleichem Debyeogramm wie β-In₂S₃. Das Teilgebiet In₂S₃–In₂S₈ ist offenbar ein Einphasengebiet, entsprechend den Befunden von Zachariasen⁶) im System Ce₂S₃–Ce₂S₄. InS wird in H₂S-Atmosphäre aufgeschwefelt und liefert oberhalb 1200 °C die gleichen Kondensate wie In₂S₃ in H₂S-Atmosphäre. In N₂ disproportioniert InS in In₂S₃ und In₂S₈.

Die Phase In₂S₈ ist in N₂-Atmosphäre oberhalb 1000 °C ebenfalls unbeständig und geht unter S-Abspaltung in In₂S₃ über.

Die Zusammensetzung der verdampfenden und kondensierenden In-S-Phasen ist abhängig 1. von der In-Aktivität in der Schmelze, 2. vom S-Partialdruck im Gasraum. Bei großer In-Aktivität ($\geq \text{In}_2\text{S}$) verflüchtigt sich ausschließlich In₂S. Bei großem S-Partialdruck im Gasraum kondensieren die S-reichen Produkte In₂S₃ und InS_{1,40–1,43}. [VB 176]

*) Biochem. Z. 330, 521 [1958]; vgl. auch diese Ztschr. 71, 287 [1959].

¹) H. Spandau u. F. Klanberg, Z. anorg. allg. Chem. 295, 300 [1958].

²) H. Spandau u. F. Klanberg, Naturwissenschaften 45, 209 [1958].

³) H. Spandau u. F. Klanberg, Z. anorg. allg. Chem. 295, 291 [1958].

⁴) H. Spandau u. Mitarbeiter, unveröffentlicht.

⁵) A. Thiel u. H. Luckmann, Z. anorg. allg. Chem. 172, 353 [1928]; W. Klemm u. H. U. von Vogel, ebenda 219, 45 [1934]; M. F. Stubbs, J. A. Schufle, A. J. Thompson u. J. M. Duncan, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1441 [1952]; A. J. Thompson, M. F. Stubbs u. J. A. Schufle, ebenda 76, 341 [1954]; K. Schubert, E. Dörre u. E. Günzel, Naturwissenschaften 41, 448 [1954]; H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. allg. Chem. 260, 97 [1949]; E. Gättinger, Z. Naturforsch. 10b, 115 [1955].

⁶) W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. [London] 2, 57 [1949].

Rundschau

Blei-Partikel in Luft lassen sich nach Barbara J. Tufts auf folgende Weise bestimmen: Luft wird durch ein Stück Filtrierpapier gesaugt, dieses 1 h HF-Dämpfen ausgesetzt, anschließend 3 min mit NH₃-Dämpfen behandelt, dann mit einer gesättigten Lösung von Tetrahydroxychinon in 50-proz. wäßrigem Äthanol getränkt und schließlich im Exsiccator oder auf einer schwach erwärmten Heizplatte getrocknet. Mit Immersionsöl macht man das Papier sodann durchscheinend und zählt die rot gefärbten Pb-Partikel unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung aus. Lösliche Pb-Verbindungen geben die gleiche Reaktion ohne vorherige HF-Behandlung, können also getrennt nachgewiesen werden. — Es ergab sich, daß 1 m³ Chikagoer Straßenluft bei einer Verkehrsdichte von 20 Wagen/min 300000 Pb-Partikel enthält. (Analytic. Chem. 31, 238 [1959]). — Hg. (Rd 587)

Versuche zur radiationschemischen Ammoniak-Synthese am Stickstoff und Wasserstoff führten C. H. Cheek und V. J. Linnenborn mit ^{60}Co -γ-Strahlen durch. Die Absorption der Strahlung ist aber so gering (bei einer Dosis von ca. $8 \cdot 10^7$ 1,8 · 10²³ eV/l), daß nur kleine Ausbeuten erhalten werden ($2,9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Für das stöchiometrische Gemisch beträgt der G-Wert (Zahl der gebildeten NH₃-Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie) 0,7. Die Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks nimmt mit der Dosis und dem N₂-Partialdruck zu; bei konstantem Stickstoff-Druck wird mit zunehmendem H₂-Partialdruck ein Sättigungswert erreicht. Durch Zusatz von Edelgasen wird die Reaktion beschleunigt, durch Sauerstoff dagegen inhibiert; die Vergrößerung der Oberfläche durch Pyrexwolle hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus diesen und anderen Versuchen folgt, daß die Reaktion