

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-Bezifferung) 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 Milch- und Äpfelsäure auf Diphospho-pyridin-nucleotid (DPN) unter dem Einfluß der spezifischen Dehydrogenasen berichtet. Mit Hilfe eines spektrophotometrisch beobachtbaren ternären Symplexes 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-Chlormercuri-benzoat 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 Hemmstoffsymplex 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 m μ verschoben. Zur Erklärung dieser und anderer Spektralverschiebungen durch Proteine wurden am Amid-Stickstoff substituierte N-Methylnicotinamid-Abkömmlinge als Modellsubstanzen synthetisiert und die Lage der Maxima ihrer Dihydro-Produkte gemessen. Die

hauptsächlichsten 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, In₄S₅, In₅S₄ 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: K_p = 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: $5 \text{In}_2\text{S}_3 = 2 \text{In}_2\text{S}_5 + 3/2 \text{S}_2$. Im H₂S-Strom wird die Dissoziation von In₂S₃ zurückgedrängt, man erhält oberhalb 1200 °C zwei S-reichere Kondensate, β -In₂S₃ und InS_{1,40-1,43}, letztere Phase mit gleichem Debyeogramm wie β -In₂S₃. Das Teilgebiet In₂S₃-In₂S₄ ist offenbar ein Einphasengebiet, entsprechend den Befunden von *Zachariasen*⁶) im System Ce₂S₃-Ce₃S₄. InS wird in H₂S-Atmosphäre aufgeschwefelt und liefert oberhalb 1200 °C die gleichen Kondensate wie In₂S₃ in H₂S-Atmosphäre. In N₂ disproportioniert InS in In₂S und In₅S₈.

Die Phase In₄S₅ ist in N₂-Atmosphäre oberhalb 1000 °C ebenfalls unbeständig und geht unter S-Abspaltung in In₅S₈ 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, unveröffentl.

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. Schuffe, A. J. Thompson u. J. M. Duncan, J. Amer. chem. Soc. 74, 1441 [1952]; A. J. Thompson, M. F. Stubbs u. J. A. Schuffe, 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]; H. Gasting, 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 Tetrahydroxy-chinon 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 Chicagoer 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. Linnendrom* mit ^{60}Co -Strahlen durch. Die Absorption der Strahlung ist aber so gering (bei einer Dosis von ca. $8 \cdot 10^7$ 1,8 $\cdot 10^{23}$ 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