

## Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 28. Januar 1960

C. MARTIUS, Zürich: Neuere Untersuchungen über die Chemie und Physiologie der K-Vitamine und anderer jettlöslicher Wirkstoffe.

Antihämorrhagische Wirksamkeit kommt verschiedenen Derivaten des 2-Methyl-1,4-naphthochinons zu (Phyllochinon (Vit. K<sub>1</sub>) aus Pflanzen, den Bakterienvitaminen der K<sub>2</sub>-Reihe sowie dem synthetischen 2-Methyl-1,4-naphthochinon (Vit. K<sub>3</sub>)). Letzteres, das in der Natur bisher nicht gefunden wurde, wird im Tierkörper durch Einführung des Geranyl-geraniol-Restes in Vitamin K<sub>2(20)</sub> übergeführt, das die eigentlich wirksame Verbindung darstellt. Diese eigenartige Reaktion dürfte ihre Erklärung darin finden, daß auch Phyllochinon im Tierkörper in das K<sub>2</sub>-Vitamin umgewandelt wird, wobei offenbar freies Methylnaphthochinon intermedial auftritt. Das konnte durch Verfütterung von doppelt (in Kern und Seitenkette) markiertem Phyllochinon gezeigt werden. Vitamin K<sub>2</sub> wäre demnach als Provitamin K, Phyllochinon wahrscheinlich als Provitamin und Vitamin K gleichzeitig zu bezeichnen. Die Frage, ob auch die längerketigen K<sub>2</sub>-Vitamine aus Bakterien im Tierkörper in die gleiche Verbindung mit kurzer Seitenkette umgewandelt werden, ist noch zu klären.

Vitamin K wird als Glied der Atmungs-Phosphorylierungskette durch eine spezifische K-Reduktase hydriert, die ihrerseits durch DPNH oder TPNH reduziert wird. Das Enzym, ein FAD-Protein, konnte in reiner Form isoliert werden. Es findet sich überall im Tierreich, so in Säugetieren, Vögeln, Fischen und Amphibien; jedoch nur in Spuren oder gar nicht im Organismus der Taube. Diese benötigt nach Dam aber – im Gegensatz etwa zum Huhn – auch kein Vitamin K. Wenn, wie angenommen, Vitamin K bei der ersten Phosphorylierungsstufe mitwirkt, sollte sich das Fehlen in einer veränderten Phosphorylierung zeigen. Tatsächlich zeigen Taubenleber-Mitochondrien bei der Oxydation von β-Oxybutyrat auch nur einen P/O-Quotienten von 2, während normalerweise

stets ein solcher von annähernd 3 gefunden wird. Die Beteiligung anderer verwandter Wirkstoffe (Ubichinon, Vitamin E (?)) an der Atmungskettenphosphorylierung wurde diskutiert. [VB 296]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 19. Februar 1960

G. WITTIG, Heidelberg: Über Dehydrobenzol.

Eingangs wurden die in neueren Publikationen über das Dehydrobenzol-Problem durcheinander geratenen Akzente zurecht gesetzt; in den seit 20 Jahren durchgeführten Untersuchungen zeichnen sich drei Phasen ab: 1. Mehrjährige Arbeiten über die Einwirkung lithium-organischer Verbindungen auf Halogenide erbrachten das Resultat einer Nachbarmetallierung und der dadurch hochgesteigerten Reaktivität des Halogenid-Anions; im Bereich der aromatischen Halogenide führte dieser Effekt der eliminierenden Substitution 1942 zur Konzeption des Dehydrobenzols. 2. 1954/55 gelang der experimentelle Nachweis einer Symmetrisierung der „Arinbindung“ im Dehydrobenzol. 3. Hingegen steht die in Angriff genommene Entscheidung noch aus, ob Dehydrobenzol als Zwischenprodukt frei und kurzlebig existiert oder ob es lediglich im Übergangsstadium der zum Reaktionsakt genäherten Partner fungiert.

Im Rahmen der angegebenen Disposition wurde besonders auf das dienophile Verhalten des Dehydrobenzols eingegangen, wobei außer bekannten Umsetzungen auch neue, darunter die Synthese des Tribenzo-triptycens erörtert wurden. Während alle behandelten Vorgänge für eine Reaktivität im Sinne der dipolaren Grenzformen sprechen, dürfte die Umsetzung von o-Jodphenylquecksilberjodid mit Tetraacylon zum 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin und Quecksilberjodid nahelegen, daß Dehydrobenzol auch als Diradikal in Aktion treten kann, da dieser Prozeß nur photochemisch induziert werden könnte. [VB 298]

## Rundschau

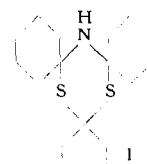
Die elektronische Wechselwirkung zwischen Metallen und chemisorbierten Gasen untersuchten R. Suhrmann und G. Wedler durch gleichzeitige Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes und der photoelektrischen Empfindlichkeit aufgedampfter Metall-Filme bei Einwirkung von Gasen. Drei Grenzfälle werden diskutiert: 1. Elektronenübergang Gasmolekül → Metall (Bildung einer positiven Adsorptionschicht), 2. Elektronenübergang Metall → Gasmolekül (negative Adsorptionschicht), 3. Elektronenverschiebung vom Metall zum Gasmolekül und vom Gasmolekül zum Metall (positive Adsorptionschicht). Das Austrittspotential nimmt bei 1. und 3. ab und die lichtelektrische Empfindlichkeit somit zu, das Umgekehrte ist bei 2. der Fall. Der elektrische Widerstand des Metall-Films sinkt bei 1. und steigt bei 2. und 3. Gleichzeitige Untersuchung beider Eigenschaften gestattet somit Aussagen über die Bindungsart. CO wird an Ni nach 2., an Cu nach 3. chemisorbiert, während an Bi ein teils negativer, teils positiver CO-Film anzunehmen ist. N<sub>2</sub> wird an Ni nur bei tiefen Temperaturen (90 °K) nach 3. chemisorbiert, während an W bei 293 °K Chemisorption unter teilweiser Dissoziation des N<sub>2</sub> in die Atome eintritt. O<sub>2</sub> dissoziert an Ni und W bereits bei 90 °K in Atome, die nach 2. chemisorbiert werden. H<sub>2</sub> wird an Ni bei 293 °K unter Dissoziation als H- chemisorbiert; bei stärkerer Beladung tritt teilweiser Zerfall in Elektronen und Protonen ein, die tiefer in die Oberfläche eindringen. Bei 90 °K wird ein Teil des H<sub>2</sub>-molekular chemisorbiert. Ähnliche Verhältnisse liegen bei an Pt chemisorbiertem H<sub>2</sub> vor. (Z. Elektrochem. 63, 748 [1959]). – Ko. (Rd 87)

Mikro-Glaselektroden zur Messung der intracellulären Aktivitäten von Natrium und Kalium konstruierte J. A. M. Hinke. Zu diesem Zweck wurden Mikroelektroden mit Spitzen aus natrium- bzw. kalium-empfindlichem Glas (Wandstärke 1 bis 4 μ, Durchmesser ca. 20 μ) versehen. Als Bezugselektroden dienten konventionelle, mit 2n NH<sub>4</sub>Cl gefüllte Mikroelektroden. (Nature [London] 184, Suppl., 1258 [1959]). – Ko. (Rd 85)

Der Tritium-Gehalt der Atmosphäre hat sich seit 1948 etwa alle 18 Monate verdoppelt. Nach einer Messung in Hamburg betrug 1948 die <sup>3</sup>H-Konzentration in der Luft 0,38 · 10<sup>4</sup> Atome Tritium/10<sup>18</sup> Atome Wasserstoff. K. F. Bishop und B. T. Taylor fanden im August 1959 in England ein um mehr als den Faktor 100 größeres Verhältnis (48,6 · 10<sup>4</sup>/10<sup>18</sup>). Unter Berücksichtigung aller zwischen 1948 und 1959 veröffentlichten Messungen kamen sie zu der erwähnten „Verdopplungszeit“ von 18 Monaten. Diese Konstanz ist

um so bemerkenswerter, als die ersten Versuche mit Wasserstoffbomben erst Ende 1952 stattfanden und man erst von dieser Zeit an einen sprunghaften Anstieg der <sup>3</sup>H-Konzentration in der Atmosphäre der nördlichen Erdhalbkugel erwarten sollte. (Nature [London] 185, 26 [1960]). – Hg. (Rd 71)

1,2,4-Trithiolane erhielten F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert aus aliphatischen Oxo-Verbindungen, H<sub>2</sub>S, Schwefel und Aminen bei Zimmertemperatur. Die Ausbeuten schwanken, je nach der Oxo-Verbindung und dem Amin, zwischen 5 und 92 %. Besonders hohe Ausbeuten erhält man mit n- und i-Butyl-amin. In einigen Fällen konnten 1,2,4,5-Tetrathiane als Nebenprodukt isoliert werden, deren Ausbeute sich durch Anwendung von mehr Schwefel erhöhen ließ. Aus Cyclohexanon, H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> wurde 2,2,4,4,6,6-Tris-pentamethylen-perhydro-1,3,5-dithiazin (I), Fp 86 bis 87 °C, in 14 % Ausbeute erhalten. (Liebigs Ann. Chem. 627, 195 [1959]). – Ko. (Rd 88)



Über Transport-Phänomene bei Eisen und Nickel berichten Harald Schäfer und K. Etzel. Setzt man ein Quarz-Rohr, in dem sich Fe und FeCl<sub>2</sub> unter Hochvacuum befinden, einem Temperaturgefälle aus, so daß das Fe stärker erhitzt wird als das FeCl<sub>2</sub>, so wandert bei Gegenwart von Spuren wasserstoff-haltiger Gase (H<sub>2</sub>O, HCl, H<sub>2</sub>) das Eisen zur kälteren Zone. Für diese Erscheinung ist ein reversibles Gleichgewicht



verantwortlich. Bei strengstem Ausschluß von Wasserstoff-Verbindungen fand keine Wanderung statt. Analoge Ergebnisse wurden für Nickel gefunden. Die Entfernung des Wasserstoffs aus Ni, die durch einfaches „Entgasen“ bei hoher Temperatur nicht gelingt, konnte durch Überleiten von NiCl<sub>2</sub>-Dampf über das Ni im Hochvacuum bei 1000 °C erreicht werden. (Z. anorg. allg. Chem. 301, 137 [1959]). – Ko. (Rd 86)

Bisacrylnitril-nickel (I), einen neuen π-Komplex des Nickels, erhielt G. N. Schrauzer aus Ni(CO)<sub>4</sub> und Acrylnitril nach vierstündigem Kochen unter Rückfluß in Form roter Kristalle. Die Verbindung entzündet sich an der Luft, zersetzt sich im zugeschmolzenen Rohr bei 100 °C in die Komponenten und löst sich in den meisten Lösungsmitteln nur wenig. Die Struktur I folgt daraus, daß im IR-