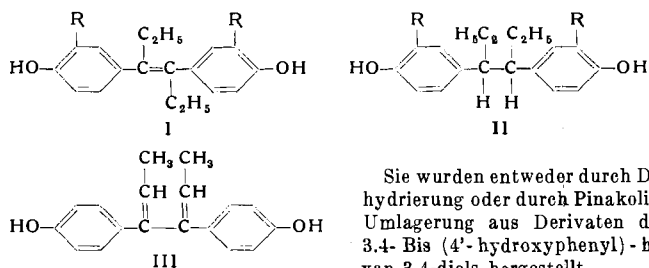


Am 30. Juni 1960 in Erlangen

Synthetische Östrogene werden neuerdings auch auf Gebieten angewendet, die nicht direkt mit ihren östrogenen Aktivitäten zusammenhängen: Förderung des Wachstums von Wiederkäuern, Veränderungen in der Konzentration der Plasmalipide, konzeptionshemmende Wirkung, Anti-Tumor-Effekte und in vitro zur Hemmung von Enzymen und des Zuckertransportes durch die Zellwände roter Blutkörperchen. Um zu zeigen, daß für diese Anwendungen die östrogene Aktivität nicht notwendig ist, wurden Verbindungen dargestellt, die den synthetischen Östrogenen nahe verwandt sind, aber nur eine schwache östrogene Wirkung besitzen. Dies sind vor allem 3.3'-substituierte Derivate des Diäthylstilböstrols (I), des Hexöstrols (II) und des Dienöstrols (III).



3,3'-Diallyldiäthylstilböstrol¹⁾ (I, R = C₃H₅) und 3,3'-Diallylhexöstrol¹⁾ (II, R = C₆H₅) erwiesen sich als die erfolgreichsten Substanzen für die Fütterung von Wiederkäuern. Gewichtszunahmen lagen bei Schafen um 20–30 %, bei Rindern um 20–25 % höher als bei unbehandelten Tieren. (I, R = C₃H₅) und (II, R = C₆H₅) besitzen aber weniger als 1 % der östrogenen Wirksamkeit des Diäthylstilböstrols. Da sie genau so wachstumsfördernd wirken wie die Östrogene, kann die östrogene Wirkung von Diäthylstilböstrol- und Hexöstrol-Derivaten für ihre wachstumsfördernde Aktivität nicht ausschlaggebend sein. Ebenso scheinen die plasmacholesterin-erniedrigende, die konzeptionshemmende und die den Zuckertransport hemmende Aktivität der synthetischen Östrogen-Derivate nicht mit ihrer östrogenen Wirksamkeit in Zusammenhang zu stehen. [VB 371]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 14. Juli 1960

W. ZEIL, Karlsruhe: Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse in Acetylenen.

Die Mikrowellenspektren von tert.-Butylacetylen und 1-Deutero-tert.-butylacetylen sowie tert.-Butylacetylenchlorid und Phenylacetylen wurden im K-Band-Bereich vermessen. Aus den Rotationsübergängen wurden folgende Rotationskonstanten bestimmt: tert.-Butylacetylen: 2683,2 MHz; 1-Deutero-tert.-butylacetylen: 2531,1 MHz; ^{35}Cl -tert.-Butylacetylenchlorid: 891,69 MHz; ^{37}Cl -tert.-Butylacetylenchlorid: 868,24 MHz; Phenylacetylen: $A_0 = 5662,86$ MHz; $B_0 = 1530,09$ MHz; $C_0 = 1204,38$ MHz.

Es errechnete sich für die tert.-Butylacetylene ein C—C-Abstand neben der Dreifachbindung von 1,47 Å und für das Phenylacetylen ein Abstand von 1,44 Å. Diese Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den kovalenten Radien, wie sie von *Brown* bzw. *Dewar* angegeben wurden. Ein Hinweis auf einen Hyperkonjugationseffekt bzw. einen Konjugationseffekt in bezug auf den Bindungsabstand der Einfachbindung neben der Dreifachbindung konnte nicht gefunden werden.

Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an einer großen Reihe von Acetylen-Derivaten wurde der Elektronegativitätswert für das sp-hybridisierte C-Atom zu 3,1 bestimmt. Die Polarität der C—C-Einfachbindung neben der Acetylenbindung kann damit befriedigend erklärt werden. [VB 368]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 12. Juli 1960

H. DANNENBERG, München: Aromatische Kohlenwasserstoffe und Amine von Steroiden (Beziehungen zwischen Steroiden und krebserzeugenden Verbindungen).

Die strukturellen Beziehungen zwischen Steroiden und krebs-
erzeugenden Kohlenwasserstoffen sind durch die Klasse der 1:2-
Cyclopentadieno-phenanthrene zu erweitern.

$\Delta^{2'-3'}$ -Methyl-1:2-cyclopentadieno-phenanthren und $\Delta^{1'-1'}$ -Methyl-1:2-cyclopentadieno-phenanthren, die aus den entspre-

¹) E. Kaiser u. J. J. Svarz, J. Amer. chem. Soc. 68, 636 [1947].

chenden Ketonen durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid erhalten werden können, wirken im Pinselungstest an der Maus beträchtlich krebserzeugend. Kohlenwasserstoffe dieses Typs entstehen bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Chloranil in siedendem Xylol. Der Grund für die krebserzeugende Wirksamkeit der 1:2-Cyclopentadieno-phenanthrene dürfte in der reaktionsfähigen Doppelbindung liegen, die in diesem Falle als K-Region zu bezeichnen wäre.

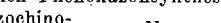
Zur Darstellung von Amino-Analogen natürlicher Östrogene und verwandter Verbindungen, die im Hinblick auf strukturelle Beziehungen zwischen gewissen künstlichen Östrogenen und krebs-erzeugenden aromatischen Aminen von Bedeutung sind, interessieren Ring A-benzoide Steroide. Man gelangt zu derartigen Verbindungen von $\Delta^1,4,3$ -Keto-dien- bzw. $\Delta^1,4,6,3$ -Keto-trien-steroiden aus durch Reduktion und anschließende Dienol-Benzol-Umlagerung. Analog der Dienon-Phenol-Umlagerung entstehen im ersten Falle 4-Methyl-, im letzten Falle 1-Methyl- $\Delta^1,3,5(10)$ -trien-steroid. Aus der entsprechenden 4-Methyl-Verbindung läßt sich durch Nitrierung und Reduktion bzw. durch Acetylierung, Oximierung und *Beckmannsche* Umlagerung 3-Amino- bzw. 2-Amino-4-methyl- $\Delta^1,3,5(10)$ -östratrienol-(17 β) darstellen. [VB 364]

GDCh-Ortsverband Göttingen

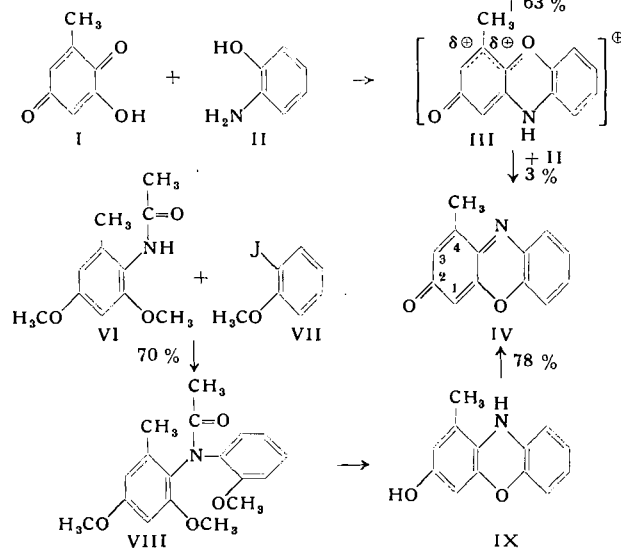
am 21. Juli 1960

H. MUSSO, Göttingen: *Synthese von Orcein- und Lackmusfarbstoffen.*

Modellversuche bei der Synthese des α -Hydroxy-orceins haben gezeigt, daß man einfache in 3-Stellung unsubstituierte Phenoxazone IV nach der *Kehrmannschen* Phenoxazonsynthese¹⁾ durch Kondensation von Hydroxy-benzozochinonen I und o-Aminophenolen II nicht in guter Ausbeute darstellen kann, weil die Konkurrenzreaktion des Kations III zum Triphenyldioxazin (V) zur Hauptreaktion wird.



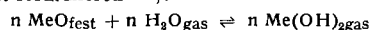
V



Daher wurde nach einer neuen Phenoxazonsynthese gesucht. Die Kondensation von Acetamin-o-*re*-in-dimethyläther (VI) und o-Jodanisol (VII) mit Kupferpulver in Nitrobenzol führt zum N-Acetyl-2.2'.4-trimethoxy-6-methyl-diphenylamin (VIII). Erhitzen in Pyridiniumchlorid auf 230 °C für 2 h liefert 2-Hydroxy-4-methyl-phenoxazin (IX), das beim Aufarbeiten an der Luft mit guter Ausbeute in 4-Methyl-phenoxazon (IV) übergeht.

R. v. HAESELER, Göttingen: Über die Reaktion einiger Oxyde mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen.

Aus der quantitativen Messung der erhöhten Flüchtigkeit einiger Oxyde in Gegenwart von Wasserdampf läßt sich folgendes Gleichgewicht formulieren²⁻⁵⁾:



- ¹⁾ F. Kehrman u. G. Barche, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3067 [1900]; A. Butenandt, E. Biekert u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 632, 134, 143 [1960].
- ²⁾ J. Großweiner u. R. L. Seifert, J. Amer. chem. Soc. 74, 2701 [1952].
- ³⁾ O. Glemser u. H. G. Völz, Naturwissenschaften 43, 23 [1956].
- ⁴⁾ O. Glemser, H. G. Völz u. B. Meyer, Z. anorg. Chem. 292, 311 [1957].
- ⁵⁾ D. White, D. E. Mann, P. N. Walsh u. O. Sommer, J. chem. Physics 32, 488 [1960].

Die Daten der Reaktion $n \text{WO}_3(\text{fest}) + n \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightleftharpoons n \text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{gas})$ wurden zwischen 900 und 1100 °C neu bestimmt zu

$$\begin{aligned} K_P^{900^\circ\text{C}} &= 4,7 \cdot 10^{-4} & K_P^{1000^\circ\text{C}} &= 1,7 \cdot 10^{-3} \\ K_P^{950^\circ\text{C}} &= 9,3 \cdot 10^{-4} & K_P^{1050^\circ\text{C}} &= 3,3 \cdot 10^{-3} \\ K_P^{1100^\circ\text{C}} &= 5,5 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die Reaktionsenthalpie und -entropie der heterogenen Reaktion wurden gemessen zu $\Delta H = 43,7 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = 18,5 \text{ Cl/Mol}$. Die Werte für die analoge homogene Reaktion berechnen sich zu $\Delta H = -54,3 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = -38,5 \text{ Cl/Mol}$.

Es konnte gezeigt werden, daß TeO_2 oberhalb 600 °C sich mit Wasserdampf in entsprechender Weise umsetzt.

$$K_P^{800^\circ\text{C}} = 6,7 \cdot 10^{-5}; \quad K_P^{850^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^{-4}; \quad K_P^{700^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Im gemessenen Temperaturbereich folgt für die heterogene Reaktion: $\Delta H = 31,6 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = 25,0 \text{ Cl/Mol}$. Für die homogene Reaktion berechnet sich: $\Delta H = -23,3 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = -23,8 \text{ Cl/Mol}$.

Aus Transportversuchen am MoO_3 geht hervor, daß auch dieses Oxyd oberhalb 600 °C in der oben angegebenen Weise reagiert. Die thermochemischen Daten dieser Reaktion werden zur Zeit ermittelt.

Auf Grund der Reaktionsenthalpien der homogenen Reaktionen^{2,4,5)} kann das Produkt kein Hydrat sein, sondern muß als gasförmiges Hydroxyd vorliegen. [VB 372]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

am 18. Juli 1960 in Tübingen

TH. FÖRSTER, Stuttgart: Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens.

Vor einigen Jahren ist über einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens berichtet worden⁶⁾, der in den verschiedensten Lösungsmitteln an Stelle der sonst allgemein auftretenden Konzentrationslöschung zu beobachten ist. Er wurde durch die Bildung fluoreszenzfähiger Dimerer gedeutet, die nur im angeregten Zustand existenzfähig sind und aus je einem angeregten und einem unangeregten Pyrenmolekül entstehen.

Von E. Döller ist jetzt in unserem Institut dieser Konzentrationsumschlag in Paraffinöl bis zu höheren Temperaturen verfolgt worden, wo die Dimeren unter Bildung angeregter Monomerer wieder dissoziieren. Unter Berücksichtigung der Temperaturlöschung wurden die Aktivierungsenergien der Assoziation und der Dissoziation in diesem Lösungsmittel zu 6,5 bzw. 15,5 kcal/mol ermittelt, woraus sich eine Bildungsenthalpie des angeregten Dimers von -9,0 kcal/mol ergibt. Untersuchungen an substituierten

⁶⁾ Th. Förster u. K. Kasper, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

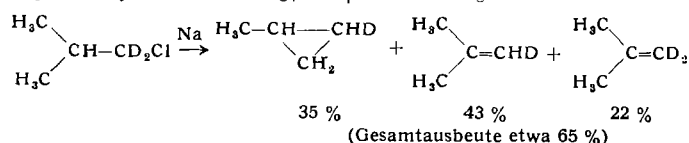
ten Pyrenen, bei denen der Konzentrationsumschlag ebenfalls mehr oder weniger deutlich auftritt, gestatten Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse des angeregten Dimers. Die Bindung beruht hiernach auf der starken Resonanzwechselwirkung zwischen den $^1\text{L}_a$ -Zuständen, die bei Pyren nur wenig oberhalb der tieferen $^1\text{L}_b$ -Anregungszustände liegen. Das Auftreten der Fluoreszenz der Dimeren beruht ferner auf dem außerordentlich großen Unterschied der Oszillatorenstärken der $^1\text{L}_a$ - und $^1\text{L}_b$ -Übergänge von Pyren. Beobachtungen an anderen Aromaten deuten daraufhin, daß auch bei der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz und bei gewissen photochemischen Reaktionen ähnliche Anregungszustände von Dimeren beteiligt sind. [VB 369]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 21. Juli 1960 in Mainz

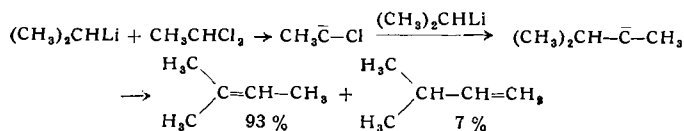
W. KIRMSE, Mainz: Neues über Carbene.

Die Umsetzung primärer Alkylchloride mit Na oder K (nicht Li) liefert Alkyl-cyclopropane, neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit Isobutylchlorid, dessen α -Wasserstoff durch Tritium oder Deuterium ersetzt war, zeigte sich, daß Methyl-cyclopropan ausschließlich durch α -Eliminierung und Einschlebung des Carbens zwischen die γ -C-H-Bindungen entsteht. Bei der Bildung von Isobutylen konkurrieren α -Eliminierung (gefolgt von Hydridverschiebung) und β -Eliminierung:



Der Isotopeneffekt der α -Eliminierung ($k_H/k_t = 1,9 \pm 0,2$) ist wesentlich kleiner als jener der β -Eliminierung (etwa 15). Ausgehend von (+)-1-Chlor-2-methylbutan wurde neben 2-Methylbuten-(1) und Äthyl-cyclopropan optisch aktives trans-1,2-Dimethylcyclopropan erhalten (mit bemerkenswert hohem $[\alpha]_D^{20} = -45 \pm 2^\circ$).

Bei sek. Alkylchloriden steht auch mit Na und K die β -Eliminierung im Vordergrund. Dialkylcarbene sind jedoch, wie Alkylcarbene, aus Li-alkylen und gem. Dichloriden zugänglich, z. B.:



Bei diesen Reaktionen entsteht nur wenig Vinylchlorid, und zwar durch β -Eliminierung (Versuche mit 1-Deutero-1,1-dichloräthan). Methylchlorcarben ist also nicht zur Hydridverschiebung befähigt. [VB 366]

Rundschau

pH-Messungen bei tiefen Temperaturen (bis herunter zu -30 °C) gelangen L. van den Berg. Als Bezugselektrode wird eine Kalomелеlektrode verwendet, die an Stelle der wäßrigen KCl-Lösung eine gesättigte Lösung von KCl in einem Gemisch von 40–60 Gewichtsteilen Wasser mit 60–40 Gewichtsteilen Glycerin oder Äthylenglykol enthält. Das Potential solcher Kalomелеlektroden unterscheidet sich zwischen -10 und +40 °C nicht sehr vom Potential der üblichen Kalomелеlektrode. Auch unterhalb -10 °C, war das Potential über längere Zeit konstant und reproduzierbar. Die aus einem pH-empfindlichen Glas hergestellten Elektroden enthalten an Stelle einer Pufferlösung Quecksilber. Wegen der erheblichen Zunahme des Widerstandes der Glasmembran mit abnehmender Temperatur muß die Oberfläche der Elektrode auf etwa 10 cm² vergrößert werden, wenn bei -25 bis -30 °C gemessen werden soll, während oberhalb -10 °C eine Elektrodenoberfläche von etwa 0,9 cm² genügt. (Analytic. Chem. 32, 628 [1960]). —Bd. (Rd 390)

Maßanalytische Bestimmungen in Salzschnmelzen mit Salzschnmelzen als Maßflüssigkeit lassen sich thermometrisch indizieren, wie J. Jordan und Mitarbb. fanden. Am Beispiel der Titration von 10⁻³ m bis 10⁻⁴ m Alkalichlorid-Lösungen in einer Alkalinitrat-Schnmelze (Eutektikum KNO₃-LiNO₃, Fp 132 °C) mit etwa 1 m AgNO₃-Lösungen in der gleichen Alkalinitrat-Schnmelze wird gezeigt, daß der Wärmeeffekt solcher Umsetzungen unter adiabatischen Bedingungen ausreicht, um mit Hilfe eines Thermistors den Äquivalenzpunkt der AgCl-Bildung mit annehmbarer Genauigkeit zu ermitteln (mittlerer Fehler des Mittels: 2 %). Die beschriebene

Apparatur gestattet es auch, Reaktionswärmen, die Löslichkeit der ausgefallenen Salze in Salzschnmelzen und Solvatationseffekte in Salzschnmelzen zu untersuchen. (Analytic. Chem. 32, 651 [1960]). —Bd. (Rd 391)

Strahlungsalter von Eisenmeteoriten. O. A. Schaeffer und D. E. Fisher berichten über die Edelgasgehalte und deren Nuklid-Verhältnisse in 19 Eisenmeteoriten. Die Nuklide bilden sich durch Kernreaktionen, die durch energiereiche kosmische Strahlungspartikel ausgelöst werden. Man darf annehmen, daß die Strahlung über Raum und Zeit konstant ist. Die Konzentration der Nuklide im Meteoriten hängt von der Eindringtiefe der kosmischen Strahlung ab. Aus dem Verhältnis der Bildungsrate eines Radionuklids zur Menge eines stabilen Tochterkernes (Edelgas) läßt sich ein „Strahlungsalter“ ableiten. Da das aber oft auf technische Schwierigkeiten stößt, wurde daran gedacht, die Produktionsraten aus den massenspektrometrisch gemessenen Edelgas-Isotopen-Verhältnissen zu gewinnen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß z. B. He auch durch nieder-energetische (sekundäre) kosmische Partikel gebildet wird, während z. B. Ne-Kerne nur durch energiereiche Kernreaktionen entstehen. Die Bildungsrate von ³He kann nach diesen Überlegungen gleich dem Mengenverhältnis mal dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte gesetzt werden: (³He/⁴He) · ($\sigma^{38}\text{Ar}/\sigma^{39}\text{Ar}$). Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte läßt sich durch Beschuß von Eisen mit hoch-energetischen Protonen bestimmen; dieses Verhältnis erweist sich als relativ wenig abhängig von der Energie und der Eindringtiefe. Aus den