

stoff durch die Gruppierung $R \cdot N=$ bzw. $R-SO_2-N=$ unter SO_2 -Austritt ersetzt. Die Reaktion gelingt meist durch einfaches Erhitzen der Komponenten in reiner Form oder in einem Lösungsmittel (s. Tab. I).

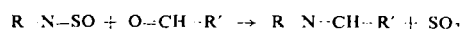




Tabelle I. Umsetzungen zu Azomethinen und Amidinen

R	R'	Fp [°C]	% Ausb.
C_6H_5	C_6H_5	48	70
C_6H_5	CCl_3	4 (Kp ₁₀ 136–139)	40
$C_7H_7SO_2$	C_6H_5	107	71
$C_7H_7SO_2$	$p-O_2NC_6H_4$	206–207	78
$C_7H_7SO_2$	CCl_3	105–111	80 [*]
$C_7H_7SO_2$	H	166	
$C_7H_7SO_2$	$=CH-$ 	100–102	85
$C_7H_7SO_2$	$=CH-$ 	121–122	92
$C_7H_7SO_2$	$N(CH_3)_2$	135–137	96
$C_7H_7SO_2$	$N(CH_3)C_6H_5$	101	20
$C_6H_5SO_2$	$N(CH_3)_2$	129–130	97
$p-Cl-C_6H_4SO_2$	C_6H_5	110	

[*] In Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$.

Das Umsetzungsprodukt des Formaldehyds ($R = C_7H_7SO_2$, $R' = H$) liegt, wie zu erwarten, nicht in der monomeren Form vor, sondern entspricht dem Schmelzpunkt nach der von L. McMaster [2] dargestellten, wahrscheinlich trimeren Verbindung. Alle übrigen Verbindungen zeigen im IR deutlich die Absorption der $\nu(C=N)$. Bei der Darstellung der Sulfonyl-Derivate liefert die Reaktion im Gegensatz zur direkten Kondensation von Sulfonamid und Carbonyl-Verbindung [3] höhere Ausbeuten bei wesentlich schnellerer Reaktion (3–50 min) und ist meist frei von Nebenreaktionen. Aliphatische Aldehyde geben 1.1-Bis-(arylsulfonamido)-Verbindungen. Im N-Trichloräthyliden-p-toluolsulfonamid ist die $C=N$ -Bindung so stark aktiviert, daß diese Verbindung als Dienophil reagiert und z.B. Addukte mit Dimethylbutadien ($C_{15}H_{18}Cl_3NO_2S$, Fp = 134–139 °C, 94 % Ausb.) und Cyclopentadien ($C_{14}H_{14}Cl_3NO_2S$, Fp = 133,5 °C, 93 % Ausb.) liefert.

Eingegangen am 12. September 1962 [Z 343]

[1] Zusammenfassung G. Kreße u. Mitarb., Angew. Chem. 74, 135 (1962).

[2] L. McMaster, J. Amer. chem. Soc. 56, 204 (1934).

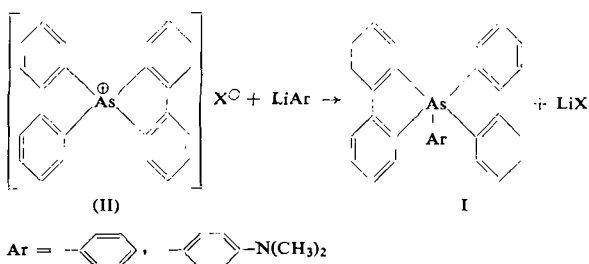
[3] A. J. Kretow u. Je. A. Abrashanova, J. allg. Chem. (russ.) 27, (89) 1993 (1957); J. Lichtenberger, J.-P. Fleury u. B. Barette, Bull. Soc. chim. France, 1955, 669; G. Tosolini, Chem. Ber. 94, 2731 (1961).

Synthese von Bis-diphenylen-aryl-arsoranen aus Spiro-bis-diphenylen-arsoniumsalzen

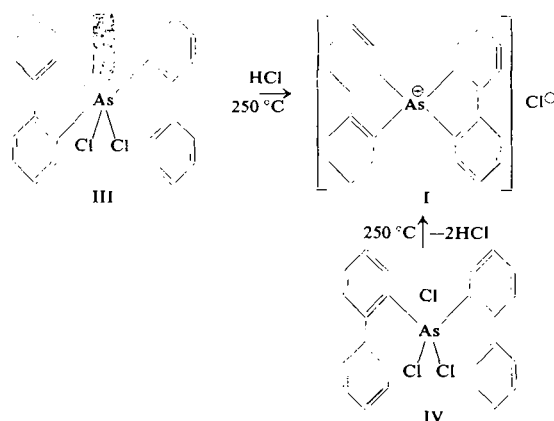
Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

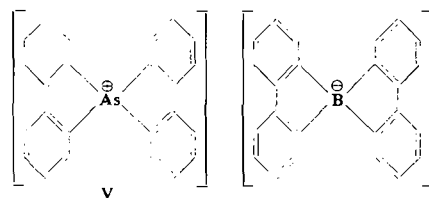
Bei der Einwirkung von Aryl-lithium auf Spiro-bis-diphenylen-arsoniumsalze (II) entstehen in guter Ausbeute Bis-diphenylen-aryl-arsorane (I), die durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege [1] hergestellten Vergleichspräparaten identifiziert wurden.



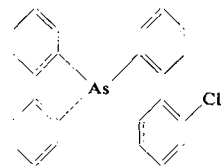
II ($X = Cl$) (Fp = 319 °C) bildet sich in ebenfalls guten Ausbeuten beim Erhitzen von Diphenylen-o-diphenylyl-dichlorarsoran (III) oder einfacher von Bis-o-diphenylyl-trichlorarsoran (IV) im Vakuum auf 250 °C unter HCl -Abspaltung.



Es wurden außerdem das Jodid (Fp = 309–311 °C), das Tetraphenylborat (Fp = 257,5–259,5 °C) und das Bis-diphenylen-borat (V) [2] (Fp = 290–291 °C) hergestellt.



II lagert sich am Schmelzpunkt zu einer isomeren Verbindung um.



Versuche zur Darstellung von Spiro-bis-diphenylen-phosphonium- und -stiboniumsalzen mit dem Ziel der Präparierung der Pentaaryl-derivate sind im Gange.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 349]

[1] G. Wittig u. D. Hellwinkel, Angew. Chem. 74, 76 (1962).

[2] G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 362 (1955).

Ein toxisches Chinon aus Teakholz

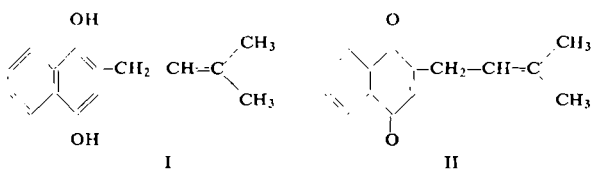
Von Prof. Dr. W. Sandermann und Dipl.-Forsting. M. H. Simatupang

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek, Bez. Hamburg

Bestimmte Teak-Varietäten verursachen starkes Hautjucken und Ekzeme. Die Untersuchung von Furnieren aus bestimmten Teakstämmen, die in einer Furnierfabrik bei zahlreichen Arbeitern Hauterkrankungen verursacht hatten, führte nun zur Isolierung und Konstitutionsaufklärung des Wirkstoffs. Geringe Mengen goldgelber Kristalle, die sich auf den Furnieren abgesetzt hatten, wurden durch Umkristallisation und Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt (Fp = 56 bis 58 °C). Die mit Wasserdampf flüchtige Verbindung hat die Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_2$. Das UV- und das IR-Spektrum deuteten auf ein Naphthochinon hin.

Nach chemischer Charakterisierung konnte die Konstitution eindeutig durch Synthese bewiesen werden. Das aus 1.4-Naphthohydrochinon und γ,γ -Dimethyl-allylalkohol in

Dioxan mit Hilfe von Bortrifluorid als Katalysator gewonnene Naphthohydrochinon I gab nach Oxydation mit Silberoxyd und säulenchromatographischer Reinigung über Silicagel ein Chinon, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt,



Farbreaktionen, UV- und IR-Spektrum mit dem Chinon aus Teakholz identisch war. Danach handelt es sich bei dem neuen Chinon um γ,γ -Dimethylallyl-1,4-naphthochinon (II). Das toxische Chinon läßt sich im kalt gewonnenen Alkohol-extrakt von Teakholzspänen mit Hilfe des *Craven*-Testes [1] schnell an der auftretenden blau-violetten Färbung nachweisen.

Eingegangen am 24. September 1962 [Z 355]

[1] R. Craven, J. chem. Soc. (London) 1931, 1605.

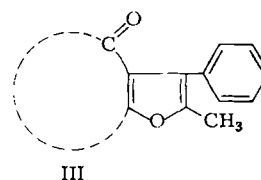
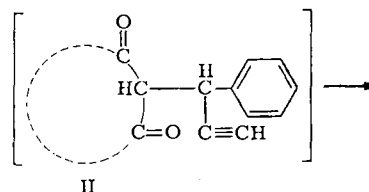
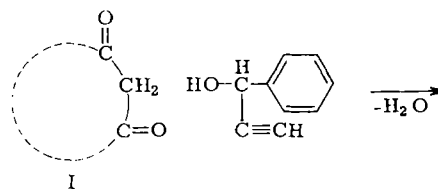
Eine neue Darstellung kondensierter Furan-Derivate

Von Dr. J. Reisch [1]

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster

Über die Darstellung von kondensierten Furan-Derivaten aus α -Alkynyl- β -dicarbonyl-Verbindungen wurde kürzlich berichtet [2]. Furane sind auch durch Umsetzung von Phenyläthynylcarbinol mit cyclischen β -Dicarbonyl-Verbindungen (I) in Gegenwart konz. H_2SO_4 oder Bortrifluorid-ätherat (Eisessig; 100°C ; 30 min) zugänglich. Die intermediären Verbindungen II cyclisieren zu III.

So entsteht aus Barbitursäure in 75 % Ausbeute das 5,6-(2'-Methyl-3'-phenyl-furano)-uracil (Fp = 268°C (Zers.)), aus Indandion-(1.3) das 1,2-(2'-Methyl-3'-phenyl-furano)-3-oxo-inden (Ausb. 85 %, Fp = $147\text{--}148^\circ\text{C}$), aus 4-Hydroxy-



cumarin das 3,4-(2'-Methyl-3'-phenyl-furano)-cumarin (Ausb. 67 %, Fp = 199°C) und aus 4-Hydroxy-carbostyryl entsteht 3,4-(2'-Methyl-3'-phenyl-furano)-carbostyryl (Ausb. 60 %, Fp = 264°C).

Eingegangen am 10. September 1962 [Z 357]

[1] IV. Mitt. zur Reihe: „Furane und Pyrane“ v. K. E. Schulte u. J. Reisch et al.

[2] K. E. Schulte, J. Reisch u. A. Mock, I. u. II. Mitt. Arch. Pharmaz. 295, 627 u. 645 (1962); K. E. Schulte u. J. Reisch u. K. H. Kauder, III. Mitt. ebenda im Druck.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Biologische Wirkungen ionisierender Strahlung auf molekularem Niveau

Symposium der Internationalen Atomenergie – Organisation Wien in Brünn vom 2. bis 6. Juli 1962

Die 86 Teilnehmer des Symposiums kamen aus 21 Ländern. Die 48 Vorträge wurden im Brünnner Ausländerhaus ohne Parallelsitzungen dargeboten. Sie führten zu vielen Diskussionen und zur Aufdeckung mancher Widersprüche dieses jungen Gebietes.

Synergistische Wirkung

Trotz der weit gespannten Themengliederung lag letzten Endes eine Spezialisierung auf Nucleinsäuren und Proteine vor. Eine der wesentlichsten Erkenntnisse des Symposiums scheint dem Referenten die auffallende synergistische Wirkung ionisierender Strahlung zu sein, wenn bereits durch andere Einflüsse anormale Bedingungen in einem Organismus vorliegen. Gesunde Organismen sind gegen den direkten als auch indirekten Strahleneffekt bedeutend weniger anfällig als geschädigte. Die Konsequenz ist insofern verblüffend, als der gefürchtete Anstieg von Abnormalitäten durch Strahleneinwirkung dann letzten Endes wieder durch eine Auswahl der nicht-pathologischen Organismen („*survival of the fittest*“) überlagert wäre.

Hierzu berichtete M. Quintiliani, Rom, über die Röntgenstrahlen-Sensitivierung der Erythrocyten-Membran durch Monojodessigsäure, die in sonst unterschwellig Dosisen die

mit der Strahlendosis ansteigende Permeabilität für K-Ionen, Hämoglobin und Aldolase durch Komplexbildung mit gespaltenen S-S-Gruppen beträchtlich erhöht. M. Skalka, Brünn, zeigte, daß in mit Cortison vorbehandelten Organismen die durch Bestrahlung induzierte Spaltung der Nucleoproteide in Nucleinsäure und Proteinanteil zu höchsten Werten gesteigert wird. P-32-Transmutation in Hefen (die etwa $100\times$ stärker als „exogene“ β -Strahlung wirkt) wird durch Gifte wie Acriflavin ebenfalls synergistisch gesteigert. Dasselbe gilt für den Einbau von 5-Bromuracil an Stelle von Thymin in DNS, die dadurch instabil wird (A. G. Skravonskaya, UdSSR). Dies deckt sich mit dem Ergebnis von W. Harm, Köln, über Phagen-Reaktivierungen, die nicht gelingen, wenn Thymin durch 6-Bromuracil ersetzt wird. Weiter berichtete Z. Karpfel, Brünn, daß durch Bestrahlung eine synergistische Verstärkung der durch DNS-Präparate hervorgerufenen chromosomalen Veränderungen im Knochenmark auftritt. Allerdings zeigt der C-14-Formiat-Einbau in letal bestrahlte Ratten (D. Kanazir, Belgrad), daß eine Verabfolgung nativer DNS den Stoffwechsel der endogenen Nucleinsäuren normalisiert.

Sauerstoff-Einfluß

Einige Widersprüche ergibt die Rolle des Sauerstoffs. So berichtete R. Brinkman, Groningen, über die Aufgabe