

2. Hans-Joachim Eckhardt: Einwirkung von Benzopersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

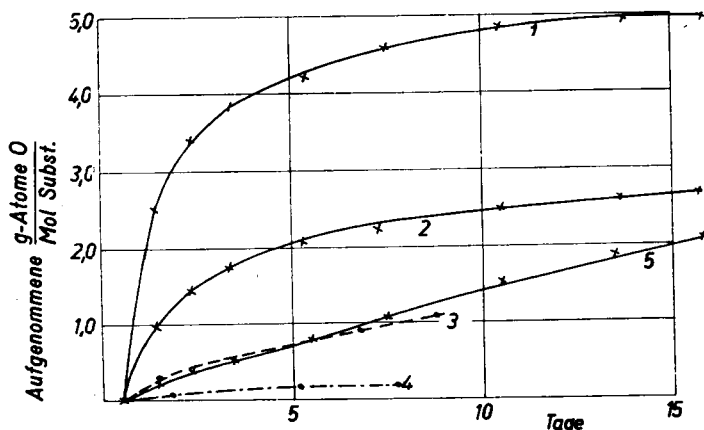
[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Institut Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Fieser und Mitarbeiter¹⁾ haben darauf hingewiesen, daß die carcinogenen Kohlenwasserstoffe sich in gewisser Hinsicht durch besondere chemische Reaktionsfähigkeit auszeichnen; z. B. bildet Benzpyren mit Methyl-formanilid den Benzpyren-5-aldehyd, mit Salpetersäure läßt sich schon in der Kälte eine Nitrogruppe einführen, weiter kuppeln einige der carcinogenen Kohlenwasserstoffe mit Diazokörpern, und ein großer Teil wird von Bleitetraacetat oxydiert.

Von letzterem Reagens werden besonders leicht Methyl-cholantren und 3.4-Benzpyren angegriffen; in der Reaktionsfähigkeit folgen die Methyl-1.2-benzanthracene, während 1.2, 5.6-Dibenzanthracen nur sehr schwach reagiert. Bemerkenswerterweise nimmt die carcinogene Wirksamkeit dieser Kohlenwasserstoffe in der gleichen Reihenfolge ab.

Es ist somit von Interesse, auch andere Oxydationsmittel in ihrer Wirksamkeit auf aromatische Kohlenwasserstoffe zu prüfen, und ich habe entsprechende Versuche mit Benzopersäure unternommen. Dazu wurden die



Abbild. 1. Aufnahme von Sauerstoff bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Kohlenwasserstoffe.

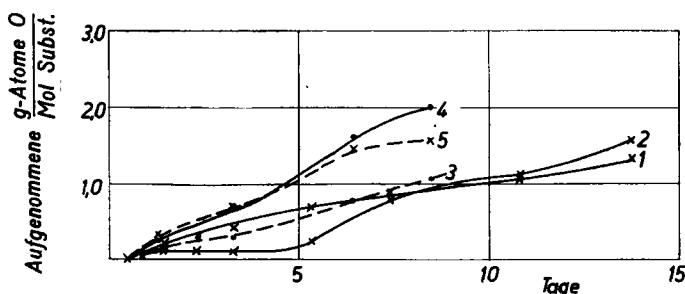
- 1) ×—×—× Methyl-cholantren
- 2) ×—×—× 3.4-Benz-pyren
- 3) •—•—• Benz-pyren-5-aldehyd
- 4) 5-Nitro-benzpyren
- 5) ————— Pyren

unten angeführten Verbindungen mit einem Überschuß Benzopersäure versetzt (jeweils 8 g-Atome aktivem Sauerstoff pro Mol Substanz) und in gewissen Zeitabständen bei herausgenommenen Proben der Verbrauch an Benzopersäure bestimmt.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1893, 2542 [1938].

Zur Untersuchung wurden herangezogen: a) carcinogene Kohlenwasserstoffe: 3.4-Benzpyren, Methyl-cholantren, 1.2-Benzanthracen, 4-Methyl-1.2-benzanthracen, 6-Methyl-1.2-benzanthracen, 1.2,5.6-Dibenzanthracen; b) Derivate zu a) 5-Nitro-benzpyren, Benzpyren-5-aldehyd; c) nicht carcinogene Kohlenwasserstoffe: Fluoren, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Chrysen und Pyren.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, reagieren die carcinogenen Kohlenwasserstoffe alle mehr oder minder mit Benzopersäure, und zwar die wirksamsten unter ihnen — Methyl-cholantren und 3.4-Benzpyren — am stärksten. Das physiologisch unwirksame 5-Nitro-benzpyren zeigt nur eine spurenweise



Abbild. 2. Aufnahme von Sauerstoff bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Kohlenwasserstoffe.

- 1) x—x—x Anthracen
- 2) x—x—x 1.2, 5.6-Dibenzanthracen
- 3) 1.2-Benzanthracen
- 4) x—x—x 6-Methyl-1.2-benzanthracen
- 5) x—x—x 4-Methyl-1.2-benzanthracen

Aufnahme von Sauerstoff, und der Benzpyren-5-aldehyd wird trotz der sauerstoffempfindlichen CHO-Gruppe weniger angegriffen als der Kohlenwasserstoff.

Von den physiologisch unwirksamen Kohlenwasserstoffen reagieren Fluoren, Phenanthren, Chrysen und Naphthalin nicht mit Benzopersäure, während aber Anthracen und Pyren Sauerstoff aufnehmen.

Das Versuchsergebnis steht also in weitgehender Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fieser, und es ist auch in diesem Falle eine deutliche Parallele zwischen der Fähigkeit Krebs zu erzeugen und der Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Oxydationsmittel Benzopersäure festzustellen. Bei der Auswertung erscheint infolge des abweichenden Verhaltens von Anthracen und Pyren jedoch Vorsicht geboten. Eine Vervollständigung des Materials und außerdem eine physiologische Prüfung der Oxydationsprodukte würde unbedingt von Interesse sein²⁾.

Hrn. Prof. Dr. Windaus bin ich für zahlreiche Anregungen und Unterstützung der Arbeit, der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

²⁾ Ich mußte die vorliegende Arbeit bereits im Mai infolge Einziehung zum Militärdienst abbrechen und veröffentliche jetzt die bisherigen Ergebnisse, da ich die Arbeit nicht mehr zu Ende führen kann.

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche der im theoret. Teil im einzelnen bereits angeführten Stoffe wurden für die Versuche durch Umkrystallisieren und Chromatographieren gereinigt.

Es wurden jeweils 0.625×10^{-3} Mol Substanz in Chloroform gelöst, dazu 100 ccm $n/_{10}$ -Benzopersäure (80 mg aktiver Sauerstoff) gegeben, auf 250 ccm mit Chloroform aufgefüllt und bei $+4^{\circ}$ stehengelassen.

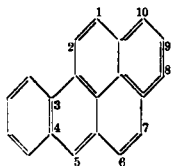
Zur Titration wurden jeweils 25 ccm entnommen, mit 25 ccm $n/_{5}$ -Kaliumjodidlösung und 2 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt und durchgeschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $n/_{20}$ -Thiosulfatlösung titriert.

3. Hans-Joachim-Eckhardt: Versuche am 3.4-Benzpyren*).

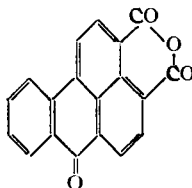
[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Institut Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1939).

Von den vor einiger Zeit von Windaus und Rennhak¹⁾ beschriebenen Derivaten des 3.4-Benzpyrens (I) konnten inzwischen durch Windaus und Raichle²⁾ die Konstitution des Acetylbenzpyrens und der daraus erhaltenen Carbonsäure aufgeklärt werden; die Acetylgruppe ist sehr wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 10 eingetreten.



I.



II.

Ich habe versucht, den Sitz der Nitrogruppe an dem von Windaus und Rennhak beschriebenen Nitrobenzpyren zu bestimmen. Durch Curtiusschen Abbau der 3.4-Benzpyren-carbonsäure-(10) erhielten Windaus und Raichle²⁾ ein Amin, das verschieden ist von dem 3.4-Benzpyrenamin, das durch Reduktion des Nitrobenzpyrens entsteht¹⁾.

Somit ist das Kohlenstoffatom 10 als Sitz der Nitrogruppe ausgeschlossen, und man kann als wahrscheinlich annehmen, daß diese entweder an C_6 oder C_8 haftet, da Vollmann und Mitarbeiter³⁾ in einer größeren Arbeit am Pyren und Benzpyren nachweisen konnten, daß die Kohlenstoffatome 3, 5, 8 und 10 weitaus am reaktionsfähigsten sind und in erster Linie für Substitutionen in Frage kommen.

*) Die vorliegende Arbeit mußte im Mai dieses Jahres infolge meiner Einziehung zum Militärdienst abgebrochen werden und konnte nicht früher veröffentlicht werden.

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **249**, 256 [1937].

²⁾ A. **537**, 157 [1939].

³⁾ A. **531**, 1 [1937].