

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Festsitzung

am 19. Dezember 1941, aus Anlaß des 65. Geburtstages von Prof. Dr. Adolf Windaus (25. Dezember 1941).

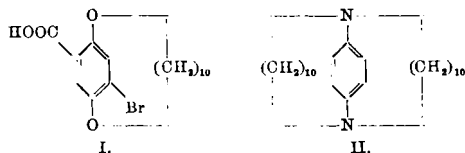
Der Rektor der Universität, Prof. Dr. Plischke, Göttingen, überbringt die Glückwünsche der Universität und teilt mit, daß er ermächtigt sei, bekanntzugeben, daß der Führer Prof. Adolf Windaus in Anerkennung seiner hohen Verdienste um die Volksgesundheit die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen habe.

Prof. Dr. Biltz, Hannover, beglückwünscht den Jubilar im Namen aller Chemiker und widmet ihm herzliche Worte der Dankbarkeit.

Prof. Dr. A. Lüttringhaus, Greifswald: *Feinstrukturfragen in chemisch-synthetischer Bearbeitung.*

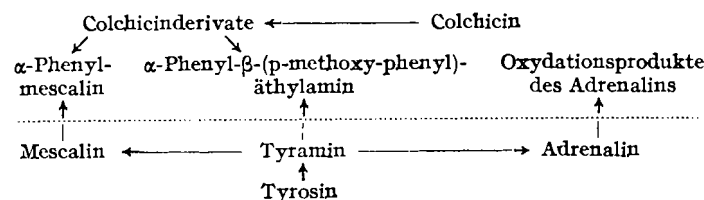
Zusammenfassender Vortrag über die Anwendung von Ringschlußmethoden auf feinere Gestaltsprobleme. Für aromatische Kerne ergibt sich die klassische Scheibenstruktur mit hoher Deformationsenergie. Für eine Reihe von Atomen konnten die Bindungswinkel bzw. deren Beeinflussung durch Substituenten mittels systematischer Ringschlußstudien an geeigneten Systemen bestimmt werden. Dabei fällt besonders die Stabilität des regulären Tetraederwinkels am vierfach substituierten C-Atom auf. Die Angliederung eines Ringes an die p-Stellung des Benzols (cyclische Äther von Hydrochinonderivaten) führte zu optisch aktiven Verbindungen mit einer neuartigen Atrop-Isomerie; Racemisierungsstudien an einem derartigen Körper (I) beweisen ebenfalls die hochgradige Starrheit des Benzolkernes wie auch die Aufrechterhaltung der Tetraederwinkel an den CH_2 -Gruppen¹.

Beim p-Phenyl-diamin glückte die doppelte Überbrückung der p-Stellung zu einem Molekül (II) mit ausgesprochener Kugelgestalt, die auch in den physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt².



Doz. Dr. H. Lettré, Berlin: *Hemmstoffe des Wachstums.*

In den letzten Jahren ist es möglich geworden, Bakterien in einem Medium zu züchten, das nahezu vollständig aus synthetischen Nähr- und Wirkstoffen zusammengesetzt ist. Mit Hilfe solcher definierter Nährmedien ist die wachstumshemmende Wirkung von Sulfanilsäure und Sulfonamiden als ein Antagonismus zu dem Wuchsstoff p-Amino-benzoesäure erkannt worden; ein gleichartiger Antagonismus besteht zwischen Pantothenäure und der entsprechenden Sulfosäure (R. Kuhn 1941)³. Obschon die Züchtung tierischer Zellen in vitro außerhalb des Organismus seit 30 Jahren möglich ist, sind wir hierbei noch immer auf ein rein biologisches Nährmedium (Embryonalextrakt + tierisches Plasma) angewiesen, dessen Gehalt an Wirkstoffen qualitativ und quantitativ unbekannt ist und schwankend (z. B. jahreszeitlich) sein kann. Die Suche nach Hemmstoffen des Wachstums der tierischen Zelle muß daher noch rein empirisch erfolgen. Eine weitere Komplizierung liegt darin, daß im Wachstum der tierischen Zelle die Mitose (Kernteilung) neben dem Plasma- und Kernwachstum eine besondere Rolle spielt und demgemäß Hemmstoffe entweder nur auf die Mitose oder nur auf das Wachstum der Zelle einwirken können. Durch Vergleich der Wirkung schädigender Faktoren auf die Kernteilung und auf den Atmungsstoffwechsel (als Plasmawirkung) am Seeigel hat Druckrey (1939) eine Klassifizierung in Kern- und Plasmagifte erzielen können. Danach ist Colchicin ein fast ideales Mitosegift, ohne Wirkung auf das Plasma, Veratrin hingegen ein Plasmagift mit geringerer Wirkung auf die Mitose. Stoffe, die wie Colchicin die Kernteilung hemmend beeinflussen, hat Dustin (1934) als Mitosegifte bezeichnet. In einem Zeitrasterfilm (aufgenommen in der Gewebezüchtungsabteilung des Geschwulstinstituts im Virchow-Krankenhaus Berlin durch Frl. M. Albrecht) wird an Gewebekulturen von Hühnerherzfibroblasten die Wirkung von Mitosegiften auf die Zellteilung demonstriert. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Mitosegiftwirkung von der Konstitution des Colchicins führt zu folgendem Schema:



Die Substanzen über dem Strich sind Mitosegifte, die unteren keine Mitosegifte. Von den unteren physiologischen Inhaltsstoffen

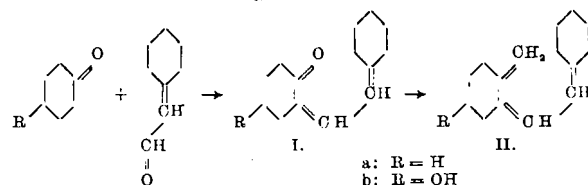
¹ Lüttringhaus u. Gräbner, Liebigs Ann. Chem. 550, 87 [1941].
² Mit H. Simon ausführlich Naturwiss. 80, 40 [1942].
³ Diese Ztschr. 55, 1 [1942].

führt aber enge chemische Verwandtschaft zu den oberen wirksamen Stoffen. Der Befund, daß Oxydationsprodukte des Hormons Adrenalin Mitosegiftwirkung besitzen, legt die Annahme nahe, daß auch innerhalb des tierischen Organismus endogene Mitosegifte als Wachstumsregulatoren wirksam sind. Einige pathologische Wachstumsformen könnten als Hemmstoffmangelkrankheiten gedeutet werden, das bösartige Wachstum jedoch als eine Form, bei der eine Körperzelle sich der Wirkung an sich vorhandener Hemmstoffe entzieht (durch ihren veränderten Stoffwechsel oder veränderten sterischen Aufbau). Parallel mit den Untersuchungen an der Gewebekultur wurden die Mitosegifte am Mäuse-Ascites-Tumor untersucht⁴), wobei diese auch auf das Tumorstadium hemmend wirken. Vortragender geht zum Schluß noch kurz auf die Bedeutung ein, die die Mitosegifte schon heute in der klinischen Behandlung von Geschwülsten, besonders in der Kombination mit der Strahlenbehandlung, erlangt haben. Der chemischen Bearbeitung von Faktoren, die auf das Wachstum von tierischen Zellen und insbesondere von Tumoren hemmend wirken, sind durch die Heranziehung und Schaffung geeigneter Testmethoden durch den Vortragenden gangbare Wege eröffnet worden, die eine weitere Steigerung der Wirkung der bisher bekannten Mitosegifte erwarten lassen und vor allem dem Ziel einer spezifischen Hemmung des Wachstums der Krebszelle näherbringen.

Doz. Dr. K. Dimroth: *Synthesen von Modellschubstanzen der antirachitischen Vitamine⁵.*

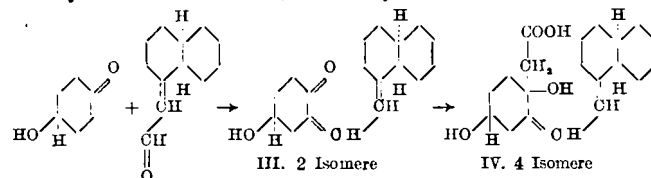
Aufbauend auf die Arbeiten von Adolf Windaus über die Konstitution der D-Vitamine wurde versucht, auf synthetischem Wege eine möglichst einfache Modellschubstanz dieser Stoffklasse zu erhalten. Das erste Ziel war die Darstellung einer Verbindung, die das gleiche ungesättigte System mit den drei konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen besitzt.

Zunächst wurde folgender Weg benutzt: Cyclohexanon, mit Cyclohexylden-acetaldehyd in wäßrig-alkalischer Lösung zusammengebracht, ergab das Kondensationsketon Ia (R = H). Durch den Ersatz der C=O-Gruppe durch eine C=CH₂-Gruppe sollte es in die Modellschubstanz II übergeführt werden.



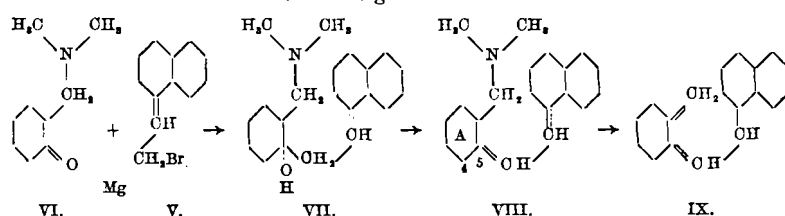
Diese zweite Reaktion, die nach dem Vorbild von Wallach zur Darstellung von Methylcyclohexanon aus Cyclohexanon mit Hilfe der Reformatskischen Reaktion ausgeführt werden sollte, bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Es wurde immer nur ein Kohlenwasserstoff erhalten, der zwar die gewünschte Zusammensetzung besaß, aber langweiliger als die D-Vitamine absorbierte. Dasselbe Ergebnis erhielten englische Chemiker, Burkhardt und Aldersley, als sie nach unserer Methode das Kondensationsketon Ib (R = OH) umzusetzen suchten. In allen Fällen entstanden uneinheitliche Produkte mit einer langweiligeren Absorption als die antirachitischen Vitamine.

Um den Reaktionsverlauf genau studieren zu können, mußten die Versuche unter Isolierung aller Zwischenprodukte an einem geeigneten, stabilen Kondensationsketon wiederholt werden. Hierzu wurde das Kondensationsketon III aus p-Oxy-cyclohexanon und α-Dekahydro-naphthyliden-acetaldehyd dargestellt. Es entsteht in mäßiger Ausbeute in zwei stereoisomeren Formen, ist aber im Gegensatz zu den früher dargestellten Kondensationsketonen außerordentlich stabil. Durch Bromessigester und Zink konnten aus jeder der beiden Formen je zwei kristallisierte, reine Oxy-säuren IV erhalten werden.



Da das Material sehr schwer zugänglich ist, wurden die Versuche, die reinen β-Oxy-säuren in die α-β-ungesättigten Säuren überzuführen, noch nicht durchgeführt. Es scheint, daß diese Reaktion hier nicht so glatt verläuft, wie man es sonst bei β-Oxy-säuren gewohnt ist.

Inzwischen ist es uns auf einem zweiten Weg gemeinsam mit Stockstrom gelungen, die gewünschten Modellschubstanzen aufzubauen. Die Arbeitsweise sei durch die folgenden Formeln skizziert:



⁴ Vgl. diese Ztschr. 54, 202 [1941].
⁵ Ausführl. in Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 180 [1942].

Es wird ein α - β -ungesättigtes Bromid mit semicyclischer Doppelbindung, etwa das α -Dekahydro-naphthyliden-äthylbromid, (V) mit 2-(Dimethyl-amino-methyl)-cyclohexanon (VI) durch eine Grignard-Reaktion zum tertiären Alkohol VII zusammengefügt. Größere Schwierigkeiten bereitete die nächste Stufe, die Wasserabspaltung zu der Verbindung VIII, da alle üblichen Reaktionen zu Produkten führten, die keine konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen besitzen, sondern bei denen sich die neu entstandene Doppelbindung im Ring A befindet (wahrscheinlich von 4—5). Es gelingt aber zu der gewünschten Verbindung VIII zu gelangen, wenn man zuerst die tertiäre Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und dann mit festen Alkalien vorsichtig Bromwasserstoff abspaltet. Das Verfahren, das in seinem Prinzip von *Milas* und *Alderson* in Amerika angegeben ist, muß zu diesem Zweck experimentell grundsätzlich abgewandelt werden. Durch Abbau nach *Hofmann* erhält man schließlich über ein einheitliches, kristallisiertes Jodmethylat der Base VIII das Trien IX.

Das so gewonnene Trien ist in vielen seiner Eigenschaften den D-Vitaminen sehr ähnlich. Es besitzt praktisch dieselbe Ultraviolettabsorption mit einem Maximum bei 265 m μ ($\epsilon = 19000$) wie das Vitamin D₂, und es gibt alle chemischen Reaktionen, die das ungesättigte System angreifen, genau in der gleichen Weise. So wird Maleinsäureanhydrid ebenso angelagert wie beim Vitamin D₂, und so entstehen auch bei der Oxydation mit Ozon oder mit Bleitetraacetat analoge Produkte. Die Modellsubstanzen liefern dabei auch Spaltstücke, die den Ring A enthalten und die wegen der Hydroxylgruppe an C₄ bei den D-Vitaminen bisher nicht isoliert werden konnten.

Von besonderem Interesse ist, daß die Modellsubstanz IX auch sterisch, in bezug auf die Lage der Substituenten an den Doppelbindungen, den D-Vitaminen entspricht. Dies konnte durch Ringschlußreaktionen bewiesen werden. Bei der Synthese ist also zufällig das richtige der vier möglichen cis-trans-Isomeren entstanden.

Schließlich wurde noch über erfolgreiche Vorversuche berichtet, die die Einführung der Hydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom 3 in die Modellsubstanzen ermöglichen soll.

KWI. für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 25. November 1941.

Dr.-Ing. Johannes Wotschke, Berlin-Dahlem: *Entwicklung und Entwicklungsrichtung des neuzeitlichen elektrischen Schmelzofens.*

Der Einsatz der elektrischen Energie in der Stoffumwandlung beginnt große, auch heute noch unausgeschöpfte Möglichkeiten zu eröffnen. Am Ende des neunzehnten Jahrhunderts liegen die allgemeinen Grundlagen einer Chemie der hohen Temperaturen fest. Der Weg zum technischen Großeinsatz bleibt aber mit dem der Energieerzeugung im neuzeitlichen Kraftwerk verbunden. Der erste Weltkrieg bedeutet einen wichtigen Abschnitt auf beiden Gebieten. Es entstehen die ersten großen Schmelzofenanlagen, besonders für Carbid-Kalkstickstoff, im Rahmen einer über die beschränkte Erzeugungsaufgabe bereits hinausgehenden Stoffwandlungstechnik. Die Folgezeit entwickelt die Einzelheiten dieser mit Leistungsentnahmen bis zu 30000 kW in einem Gefäß größten Energieverbraucher der Welt. Wesentlich aber ist die zunehmende Bedeutung ihres Erzeugnisses im Zusammenhang einer auf den Rohstoffen Kalk und Kohle außerordentlich sich entwickelnden Chemie der Kohlenwasserstoffe; sie führt zum Acetylenofensystem.

Die quantitativen Ausmaße neuzeitlicher Schmelzofenanlagen dürfen nicht über die Tatsache hinwegtäuschen, daß die Ausnutzung der mit der elektrischen Energie an sich gegebenen großen Möglichkeiten in ihnen noch unvollkommen erfolgt. An Bilanzbildern wird dabei besonders die Aufgabe des Abschlusses der im wesentlichen heute noch offenen Schmelzgefäße gegen die Umwelt, auf der anderen Seite die Notwendigkeit zweckmäßiger Rückgewinnung des hohen Schmelzwärmeinhaltes deutlich. Immerhin ergeben auch bemerkenswerte Vorschläge auf diesen Gebieten keine voll befriedigende Lösung. Kennzeichnend für den Einsatz der jungen, elektrischen Energie auf diesen Gebieten wird hier schließlich die auch auf Nachbargebieten aufgeworfene Frage nach grundsätzlich neuen, den Eigenschaften der elektrischen Energie gerechter werdenden Verfahren. Am Beispiel der Jahrtausende alten Verhüttung des Eisenerzes im Blashochofen und ihrer natürlichen Umstellung beim Ersatz der stoffgebundenen, langsam wirkenden Verbrennungsenergie durch die zu höchster Wirkung verdichtbare elektrische wird die Aufgabe angedeutet, auf neuen Wegen die Verdichtbarkeit der elektrischen Energie, d. h. die Möglichkeiten größter Reaktionsgeschwindigkeiten, ihre Reinheit, damit die Regelbarkeit des Verfahrensablaufes und ihre prinzipielle Ungebundenheit gegenüber Fragen der Ofenform zu verwirklichen.

Colloquium am 3. Dezember 1941.

Dr. A. Bartel, Berlin: *Statische Reibung in Beziehung zur Haftfestigkeit von Öl an Metallen.*

Reibung im allgemeinen ist nicht als Folge des Einhakens von Unebenheiten vorzustellen, sondern ist zu deuten als atomare Haftfähigkeit der Grenzschichten. Schmierung hat die Herabsetzung von Gleitenergie und Materialverlusten zu besorgen, insbesondere an

Stellen von Maschinen und Apparaten, an denen solche Verluste durch mechanische Reibung auftreten, wenn an ihnen Kräfte, zum Beispiel von bewegten auf ruhende Teile, übertragen werden. Reibungskurven von *Stribek* vermitteln ein Bild aller vorkommenden Schmierungszustände: Der reinen Flüssigkeitsreibung, der gemischten Reibung, der Grenzreibung und der statischen Reibung. Im Gebiete der reinen Flüssigkeitsreibung tritt als maßgebende Größe lediglich die Zähigkeit des Schmiermittels auf. Schmierfähigkeit indes ist von der Zähigkeit (bereits nach *Woog*) zu trennen, was an Schmierstoffen gleicher Zähigkeit im Gebiete der gemischten Reibung experimentell erwiesen wurde, wobei der Reibungsbeiwert als Reziprokom der „Schmierfähigkeit“ für den Fall gegebener Werkstoffpaarung, Betriebstemperatur und Druck vermessen wurde. Die vielfältigen werkstoffmechanischen Vorgänge bei gemischter Reibung treten auf als Angriffe mechanisch-technologischer Art auf das Metall und als physikalisch-chemische Veränderungen des Schmierstoffs. Die Metallseite erleidet örtliche Deformation der Oberfläche, dadurch bedingte Verfestigung und stellenweise Kaltverfestigung; Hemmnisse werden durch Verformung, Zerstörung oder sonstige Vorgänge nicht umkehrbarer Art beseitigt. Die dabei auftretende Wärme wirkt sich ihrerseits ungünstig auf die Veränderungen im Schmierstoff aus. Polymerisation, Übermolekülbildung und Cracken, im Zusammenspiel von Druckviscosität und adiabatischer Kompression überlagern Einflüsse, die bedingt sind durch den Adsorptionszustand, Raumerfüllung und Gefügebildung der Moleküle im Öl. Durch Trennung der einzelnen Komponenten eine Analyse der Schmierfähigkeit zu erhalten, ist unmöglich. Vf. untersuchte daher die Reibung geschmierter Oberflächen bei geringster Gleitgeschwindigkeit und bei Ruhe. Grenzreibung, als Übergangszustand zwischen Teilschmierung und statischer Reibung, ermöglicht bereits, das abwegige Verhalten von Schmierstoffen zu charakterisieren. Die statische Reibung indes vermittelt meßtechnische Vorteile und reproduzierbare Werte. An mehreren Versuchsölen konnte u. a. die „Schmierfähigkeit“ erläutert werden. Neben die bisherigen Methoden der Bestimmung der Haftfestigkeit von Öl an Metall, wie Benetzungswärme, Vermessung der Grenzflächen- und Oberflächenspannung sowie die Bestimmung des Dipolmoments von Ölen, tritt die statische Reibung als Integralverfahren hinzu, bei der sich alle maßgebenden Größen äußern. Die gefundenen „Temperaturkurven der statischen Reibung“ stellen unmittelbare Beziehungen zur Haftfestigkeit her, wobei eine Beeinflussung der Struktur dünner Schmierstofffilme durch die Natur der metallischen Unterlage, nach Beobachtungen an Endmassen verschiedenen Werkstoffs, außer Zweifel steht.

Colloquium am 9. Dezember 1941.

Prof. Dr. W. Finkelburg, Darmstadt: *Probleme des Hochstromkohlebogens.*

Die physikalischen und chemischen Vorgänge im gewöhnlichen Kohlebogen sind seit Jahrzehnten gut bekannt und haben zu weitgehender technischer Anwendung des Bogens in der chemischen Großindustrie geführt. Die Stromdichte dieses gewöhnlichen Gleichstrom-Kohlebogens stellt sich in Luft an der Anode auf maximal etwa 30 A/cm² ein; eine merkliche Verdampfung der Positivkohle findet bei dieser Stromdichte noch nicht statt. Steigert man aber die anodische Stromdichte auf 100 A/cm² und darüber, so setzt bei positiven Homogenkohlen wie bei Dichtkohlen beliebiger Dichtzusammensetzung eine stürmische Anodenverdampfung ein, und dieser in Gestalt der „Anodenflamme“ aus dem positiven Krater heraustretende, infolge seiner Temperatur von 5500 bis 6000° intensiv strahlende Dampfstrom ist das Hauptmerkmal des Hochstromkohlebogens. Während also beim Niederstrom-Kohlelichtbogen die glühende Anode den Hauptteil der Strahlung emittiert, strahlt beim Hochstrombogen im wesentlichen die Dampfschicht vor der Anode, wobei mit geeigneten Dochten (besonders Cerfluorid) eine Leuchtdichte über 100000 HK/cm² gegenüber maximal 20000 HK/cm² beim Niederstrombogen erreicht wird. Auch in seinem elektrischen Verhalten unterscheidet sich der Hochstrombogen erheblich von dem gewöhnlichen, allgemein bekannten Kohlelichtbogen: seine Brennspannung wächst mit zunehmender Stromstärke (steigende Charakteristik), hervorgehoben durch einen mit der Stromstärke wachsenden anomalen Anodenfall, der durch Sondenmessungen direkt nachgewiesen wurde.

Die physikalischen Verhältnisse der verschiedenen Formen des Hochstromkohlebogens (Charakteristiken, Potentialverteilung, Leuchtdichte, Gesamtstrahlung, Strahlungsausbeute, Temperaturen, Spektren, Materialverdampfung und Materialtransport im Bogen) wurden eingehend untersucht^{*)} und führten zu einem zunächst qualitativen Verständnis des Bogenmechanismus. Der mit einer mittleren Geschwindigkeit der Größenordnung 10⁸ cm/s von der Anodenstirnfläche abströmende Anodenmaterialdampf bläst die im Anodenfall gebildeten positiven Ionen von der Anode fort und vergrößert daher dort die negative Raumladung und damit den Anodenfall. Die in diesem beschleunigten Elektronen liefern die zur Verdampfung und Dampfaufheizung auf 6000° erforderliche Energie. Der nach dieser Vorstellung erforderliche Zusammenhang zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit, Anodenfall und Anodendampfstrah-

^{*)} Z. Physik 112, 305 [1939], 113, 562 [1939], 114, 734 [1940], 116, 214 [1940], 117, 844 [1941].