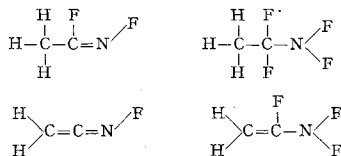


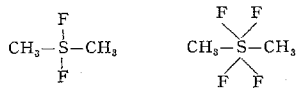
Acetonitril in einem kleinen Edelstahlautoklaven 2 Std auf 150 bis 180° erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Reaktionsprodukte unmittelbar aus dem Autoklaven in mit flüssiger Luft gekühlte Kupfer- oder Quarzvorlagen abdestilliert, wobei mit fortschreitender Destillation das gesamte System weitgehend evakuiert wurde.

Aus den Reaktionsprodukten von Acetonitril und HgF_2 konnten durch sorgfältige Destillation im Hochvakuum über eine Sechskugelsonne aus Quarz sechs verschiedene Stoffe erhalten werden. Zwei von diesen waren leicht als HF und Acetonitril zu identifizieren. Die vier anderen Verbindungen enthielten sämtlich C, N und F. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommen diesen Verbindungen die Bruttoformeln $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_2$, C_2HNF_3 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_4$ zu. Man kann dieses Ergebnis so deuten, daß in den Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_4$ die primären Additionsprodukte von 1 bzw. 2 Mol Fluor an Acetonitril vorliegen und die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{NF}_3$ durch Abspaltung von je ein Mol HF aus ihnen entstanden sind. Den Verbindungen kommen dann folgende Konstitutionsformeln zu:



Für die Richtigkeit dieser Hypothese spricht: 1. Das Fluor ist in allen Fällen durch verdünntes Alkali zu hydrolysieren, was sicherlich nicht der Fall wäre, wenn die CH_3 -Gruppe des Acetonitrils substituiert wäre. 2. Es entsteht bei der Hydrolyse aller vier Verbindungen Essigsäure, identifiziert als Acetamid.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das HgF_2 nicht nur als Fluorüberträger bei Substitutionen wirkt, sondern daß es auch befähigt ist, Fluor an ungesättigte Systeme abzugeben, wobei metallisches Quecksilber entsteht, was in allen Fällen festgestellt wurde. Bei dieser Reaktion sind erstmalig organische Verbindungen erhalten worden, bei denen Fluor und Stickstoff in unmittelbarer Bindung miteinander stehen. Jetzt war zu entscheiden, ob diese Möglichkeit der Fluoranlagerung auf die Nitrilgruppe beschränkt ist oder ob auch andere ungesättigte Systeme in ähnlicher Weise reagieren. Zu diesem Zwecke wurden Äthylen, Kohlenoxyd und Dimethylsulfid unter den gleichen Bedingungen mit HgF_2 zur Reaktion gebracht. In allen Fällen zeigte es sich, daß eine Reaktion eintritt und aus dem HgF_2 metallisches Hg gebildet wurde. Beim Äthylen entstand wieder ein sehr komplexes Reaktionsprodukt, aus dem Hexafluoräthan und Monofluoräthylen eindeutig abgetrennt werden konnten, also ist auch hier die primäre Anlagerungsreaktion durch Sekundärreaktionen begleitet, bei denen durch Abspaltung von HF neue Doppelbindungen geschaffen werden, an die im gleichen Reaktionsgang wieder Fluor angelagert werden kann. Sehr glatt und eindeutig verlief die Anlagerung von Fluor an Kohlenoxyd, wobei in quantitativer Ausbeute Fluorphosgen entstand. Die Untersuchungen über die Anlagerung von Fluor an Dimethylsulfid konnten aus zeitlichen Gründen nicht bis zu Ende durchgeführt werden. Hier werden an das Schwefelatom primär zwei oder vier Fluoratome angelagert, so daß folgende Verbindungen entstehen:



Eine sekundäre Abspaltung von HF scheint hier nicht einzutreten, doch sind diese Verbindungen auch bei erheblich tieferen Temperaturen gegen Quarzglas weniger beständig und reagieren bei jedem Versuch der Reindarstellung damit unter Bildung von SiF_4 , wobei ein Teil des Fluors am Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, so daß keine vollkommen einheitlichen Produkte erhalten werden konnten.

Es ist somit eine Reaktion gefunden, die es gestattet, Fluor an alle Arten von ungesättigten Systemen anzulagern. Die praktische Anwendbarkeit ist dadurch begrenzt, daß diese Reaktion bei relativ hohen Temperaturen vor sich geht, bei denen viele Fluorverbindungen in erheblichem Maße zur Abspaltung von HF neigen, wodurch wieder ungesättigte Verbindungen entstehen, die dann weiter fluoriert werden können.

Die Versuche wurden im Jahre 1943 im Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau durchgeführt, die experimentellen Unterlagen sind durch die Kriegereignisse verloren gegangen. Mein besonderer Dank

gilt Herrn Professor Dr. WALTER HÜCKEL, dem damaligen Direktor der Institute, der mir in großzügiger Weise die Mittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Technische Universität Berlin-Charlottenburg.

Eingegangen am 9. April 1952.

FRIEDRICH NERDEL.

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei W. BOCKE-MÜLLER, „Neue präparative Methoden der organischen Chemie“, S. 217. Weinheim u. Berlin: Verlag Chemie 1944.

²⁾ Unveröffentlicht.

Zur Darstellung von Nor-Adrenochrom.

Nachdem das Arterenol als Begleiter des Adrenalins regelmäßig im Nebennierenmark aufgefunden und somit als „Hormon“ anerkannt worden ist, interessierte es, ob seine oxydativen Abbauprodukte chemisch denen des Adrenalins entsprechen. Man findet zwar in der Literatur bereits das Nor-Adrenochrom^{1), 2), 3)} erwähnt, jedoch ist bisher noch nicht erwiesen, daß die aus Nor-Adrenalin durch Oxydation erhaltenen „roten“ Lösungen wirklich diesen Stoff enthalten. Versuche zur Abscheidung [z. B.³⁾] scheiterten bisher an der Zersetzlichkeit.

Anlässlich physikalisch-chemischer Untersuchungen in der Adrenalinreihe fiel uns auf, daß Adrenochrom in Acetonitril

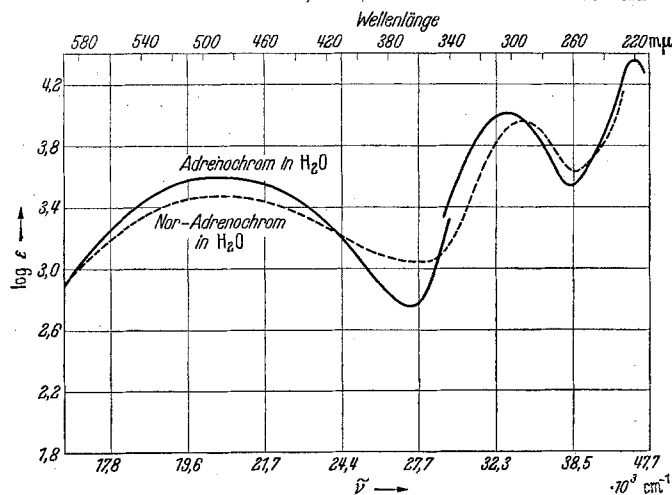


Fig. 1. Absorptionsspektren des Adrenochroms und des Nor-Adrenochroms in H_2O . Aufgenommen im BECKMAN-DU-Quarz-Spektrophotometer.

beständiger ist als in methylalkoholischer oder wäßriger Lösung. Es lag daher nahe, die Darstellung des Nor-Adrenochroms in diesem Lösungsmittel vorzunehmen.

Die Arterenolbase wurde in wasserfreiem Azetonitril suspendiert und durch Schütteln mit Silberoxyd oxydiert. Nach Abfiltrieren vom Silberoxyd (6mal) wurde das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator eingengt. Zuerst schieden sich rote Ringe an der Glaswand ab. Später fielen einige braune Flocken in der Lösung aus. Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die rote Substanz von der Glaswand abgeschabt, in Wasser gelöst und das Absorptionsspektrum im BECKMAN-Spektrophotometer gemessen (Fig. 1).

Das Absorptionsspektrum ist dem des Adrenochroms so ähnlich, daß uns die gleichartige chemische Konstitution gesichert erscheint.

Da sich nur wenig Nor-Adrenochrom in Azetonitril löst, ist die Ausbeute nicht groß.

Das Nor-Adrenochrom ist auch in fester Form wesentlich unbeständiger als Adrenochrom und färbt sich in kürzerer Zeit braungelb bis schwarz. Nach der Messung im „Beckman“ fluoreszierte die wäßrige Lösung unter der UV-Lampe grün.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation von Arterenol in Azetonitril läßt sich analog zum Adrenochrom Nor-Adrenochrom darstellen.

Aus der Abteilung für Experimentelle Therapie der Medizinischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br. (Leiter: Dozent Dr. PETER MARQUARDT).

PETER MARQUARDT und ELISABETH CARL.

Eingegangen am 14. März 1952.

¹⁾ EULER, U. S. v., u. U. HAMBERG: Acta physiol. scand. (Stockh.) 19, 74 (1949).

²⁾ HOLTZ, P., u. G. KRONEBERG: Biochem. Z. 320, 335 (1950).

³⁾ BEAUDET, C.: Experientia (Basel) 7, 291 (1951).

⁴⁾ MARQUARDT, P., u. E. CARL: Im Druck.