

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.
(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung aus Heft 4, S. 90.

B. Spezieller Teil. I. Aliphatische Reihe.

5. Amine: a) Charakterisierung. b) Darstellungen. c) Natürliche Amine. 6. Carbonsäuren: a) Monocarbonsäuren. Allgemeines. Gesättigte Monocarbonsäuren. Ungesättigte Monocarbonsäuren. b) Polycarbonsäuren. Allgemeines. Gesättigte Polycarbonsäuren. Ungesättigte Polycarbonsäuren. c) Oxy- und Oxocarbonsäuren. Oxycarbonsäuren. Oxo-carbonsäuren. Oxy-oxo-carbonsäuren. d) Stickstoffhaltige Carbonsäurederivate. Amide. Nitrile und Nitrilsäuren. Aminosäuren und Polypeptide.

5. Amine.

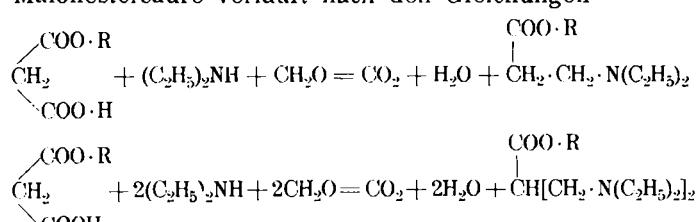
a) Charakterisierung.

m-Nitrobenzolsulfonylchlorid setzt sich nach C. S. Marvel und Mitarbeitern²⁸³⁾ in primäre und sekundäre Amine um. Die Derivate der primären Amine sind zum Unterschied von denen der sekundären leicht löslich in Alkali. Mit Benzylsulfonylchlorid entstehen Benzylsulfonamide. — Wie W. E. Lawson und E. E. Reid²⁸⁴⁾ zeigen, bilden primäre Amine mit β, β' -Dichloräthylsulfid Thiazane, sekundäre Bisdiethylaminoäthylsulfide, tertiäre die entsprechenden quaternären Salze. β, β' -Dichloräthylsulfoxid und β, β' -Dichloräthylsulfon reagieren entsprechend.

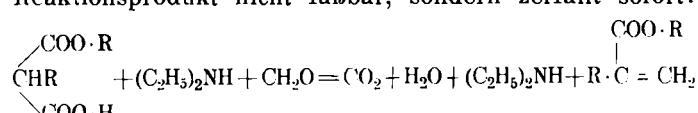
b) Darstellungen.

W. H. Carothers und G. A. Jones²⁸⁵⁾ hydrieren Benzylcyanid, p-Tolunitril und einige andere Nitrile mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig, Essigsäureanhydrid oder absolutem Alkohol zu den Aminen. Essigsäureanhydrid verhindert die Bildung von sekundären Aminen durch Zurückdrängung hydrolytischer Vorgänge und Acetylierung der Amine. C. Mannich und Mitarbeiter²⁸⁶⁾ lassen Amine und Formaldehyd auf Säuren einwirken. Brenztraubensäure gibt mit Dimethylaminchlorhydrat und Formaldehyd das Chlorhydrat der Base I; α -Äthylacetessigsäure liefert nach CO_2 -Abspaltung ($\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$) II $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ III $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ IV $\text{HCl} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

tung aus der als Zwischenprodukt anzunehmenden Säure II die β -Ketobase III. Aus Lävulinsäure wird die erwartete Ketosäure IV als Hydrochlorid erhalten. Die Einwirkung von Diäthylamin und Formaldehyd auf Malonestersäure verläuft nach den Gleichungen



Bei monosubstituierten Malonestersäuren ist das primäre Reaktionsprodukt nicht faßbar, sondern zerfällt sofort:



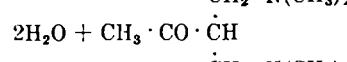
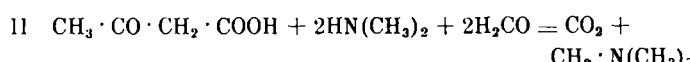
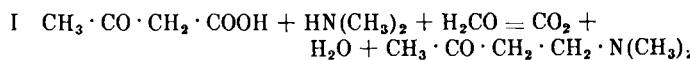
Acetessigsäures Methylamin reagiert mit Formaldehyd nach den beiden Gleichungen:

²⁸³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 166; 48, 2943; Chem. Ztrbl. 25, I, 1301; 27, I, 268.

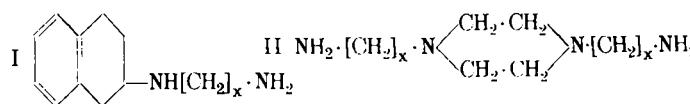
²⁸⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2821; Chem. Ztrbl. 26, I, 1195.

²⁸⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 47, 3051; Chem. Ztrbl. 26, I, 1649.

²⁸⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1108, 1116; Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 264, 741; Chem. Ztrbl. 24, II, 968 f.; 27, I, 1022; Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 356, 3510.

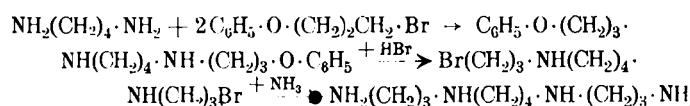


J. v. Braun und Mitarbeiter²⁸⁷⁾ verfolgen die Änderung der pharmakologischen Wirkung der Basen in der Reihe I und II ($x = 2-7$) und anderer langkettiger Basen.

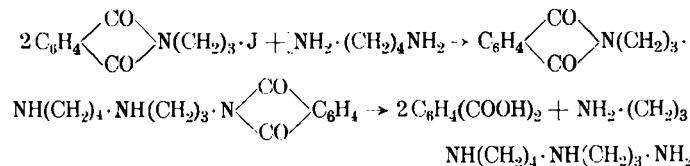


c) Natürliche Amine.

H. W. Dudley, O. Rosenheim und Mitarbeiter²⁸⁸⁾ isolieren aus den Mutterlaugen des Spermaphosphats Spermidin und erkennen darin ein $\alpha(\gamma\text{-aminopropylamino})\text{-}\delta\text{-aminobutan}$, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$. Spermin²⁸⁹⁾ ist ein $\alpha, \delta\text{-Bis}(\gamma\text{-aminopropylamino})\text{-n-butan}$, das sich nach dem Schema:



synthetisieren läßt. Es ist identisch mit Musculamin, Neuridin und Gerontin²⁹⁰⁾. — Einen anderen Weg zur Synthese des Spermins gehen F. Wrede und Mitarbeiter²⁹¹⁾. Sie verknüpfen Jodpropylphthalimid mit Putrescin nach dem Schema:



Nach St. Goldschmidt und Mitarbeitern²⁹²⁾ gibt Alaninäthylester bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Produkt, das sich in Ammoniak und Brenztraubensäureester zerlegen läßt. Damit ist erwiesen, daß die primären Aminoverbindungen zuerst am Stickstoff dehydriert werden, und zwar zum Imin.

E. Späth und Mitarbeiter²⁹³⁾ synthetisieren Galegin aus Dimethyl- β -chloräthylcarbinol über das i-Amylenphthalimid zu β -i-Amylenylamin, das sich mit Na-Cyanamid in Galegin überführen läßt. — J. W. C.

²⁸⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2416; Chem. Ztrbl. 27, I, 276.

²⁸⁸⁾ Biochemical Journ. 21, 97; Chem. Ztrbl. 27, I, 2722.

²⁸⁹⁾ Biochemical Journ. 20, 1082; Chem. Ztrbl. 27, I, 417.

²⁹⁰⁾ Biochemical Journ. 19, 1032 ff.; Chem. Ztrbl. 26, I, 2707; Biochemical Journ. 18, 1263; Chem. Ztrbl. 25, I, 1090.

²⁹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 153, 291; 161, 66; 163, 219; Chem. Ztrbl. 26, II, 439; 27, I, 416, 2320.

²⁹²⁾ LIEBIGS Ann. 447, 197; Chem. Ztrbl. 26, I, 3393.

²⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2273; Chem. Ztrbl. 26, I, 1133; vgl. H. Müller, Ztschr. Biol. 83, 239; Chem. Ztrbl. 26, I, 695.

Crowford und J. Kenyon²⁹⁴⁾ gelingt der Aufbau des α -Oxy- γ -butyrotrimethylbetsins, das mit Carnitin nicht identisch ist. Für dieses kommen nur noch die beiden Formeln I und II in Frage.



S. Kanao²⁹⁵⁾ stellt d,l-Ephedrin durch Methylieren von Phenylpropanolamin dar sowie durch Reduktion von α -Methylaminopropiophenon. Beim Lösen von N-p-Nitrobenzoyl-l-ephedrin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, in konzentrierter Salzsäure bildet sich das Hydrochlorid des d- ψ -Ephedrin-p-nitrobenzoates, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$; der freie Ester lagert sich sofort zum N-p-Nitrobenzoyl-d- ψ -ephedrin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, um.

6. Carbonsäuren.

a) Monocarbonsäuren.

Allgemeines.

St. H. Piper, Th. Malkin, H. E. Austin²⁹⁶⁾ schließen aus Ergebnissen von röntgenographischen Untersuchungen, daß die höheren Fettsäuren mindestens zwei Formen der Kette besitzen. — Auf Grund von Untersuchungen an Fettsäuren, die der freiwilligen Orientierung auf fester Unterlage überlassen werden, findet J. Thibaud²⁹⁷⁾, daß der Zuwachs des Identitätsabstandes auf ein Kohlenstoffatom für „gerade“ Fettsäuren 1 Å, für „ungerade“ Fettsäuren 1,22 Å beträgt. — A. Müller²⁹⁸⁾ untersucht langketige Verbindungen, die gewisse „Endreste“ ($\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, $\text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{COOH}$) tragen, röntgenspektroskopisch. Die Elementarkörper enthalten vier Moleküle. Über die Ausmaße vgl. Original. F. Adickes²⁹⁹⁾ beobachtet, daß die Ester der Kohlensäure, Triäthoxyessigsäure, Benzoësäure, Trichloressigsäure, Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylessigsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure kein Alkoholat anzulagern vermögen, ebensowenig Acryl-, Croton- und Zimtsäureester³⁰⁰⁾. Anlagerungsprodukte von K- oder Na-Alkoholat an Oxalester sind isolierbar.

Gesättigte Monocarbonsäuren.

H. Wieland und A. Bertho³⁰¹⁾ bestätigen die Ergebnisse ihrer früheren Untersuchungen³⁰²⁾ über das Wesen der Essiggärung, wonach die Wirkung des Enzyms nicht auf der Aktivierung des Sauerstoffs, sondern des Wasserstoffs im Alkohol bzw. Acetaldehydhydrat beruhe, denn die Gärung nimmt normalen Verlauf, wenn dem Enzym bei Ausschluß von Sauerstoff ein anderer Wasserstoffakzeptor, z. B. Chinon oder Methylenblau, geboten wird. Die ganze Dehydrierung des Alkohols über den Aldehyd zur Säure scheint nur

²⁹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 396; Chem. Ztrbl. 27, I, 2641.

²⁹⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, Nr. 540, 17; Chem. Ztrbl. 27, I, 2538.

²⁹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2310; Chem. Ztrbl. 26, II, 2960.

²⁹⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 24, 96; Chem. Ztrbl. 27, I, 2389/90.

²⁹⁸⁾ Proceed. Roy. Soc., London, Serie A 114, 542; Chem. Ztrbl. 27, II, 781.

²⁹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2522; 60, 272; Chem. Ztrbl. 27, I, 85, 1570.

³⁰⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1992; Chem. Ztrbl. 26, I, 52.

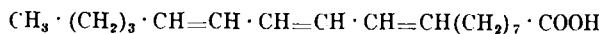
³⁰¹⁾ LIEBIGS Ann. 467, 95; Chem. Ztrbl. 29, I, 913.

³⁰²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3335.

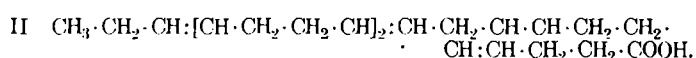
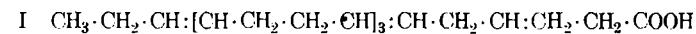
ein Enzym zu besorgen. Die Hypothese von Neuberg und Windisch³⁰³⁾, wonach der Übergang von Acetaldehyd in Essigsäure auf Canizzaroscher Umlagerung beruhe, ist abzulehnen. — Die I. G. Farbenindustrie A.-G.³⁰⁴⁾ stellt höhere Fettsäuren her, indem sie auf die bei der Druckhydrierung von Kohlenstoffoxyden erhaltenen ölichen Produkte, Alkali oder Erdalkalihydroxyde in der Hitze und evtl. unter Druck einwirken läßt. — Über synthetische Glycerinester der höheren Fettsäuren vgl. den Aufsatz von A. Grün³⁰⁵⁾ in dieser Zeitschrift. —

Ungesättigte Monocarbonsäuren.

Aus Rinder-, Schafs- und Butterfett isoliert S. H. Bertram³⁰⁶⁾ eine Vaccenssäure genannte Säure, die eine Δ -11,12-Elaidinsäure ist. — J. Boeseken³⁰⁷⁾ kann auf Grund von Umsetzungen die Formel für die α -Eläostearinsäure, die drei konjugierte Doppelbindungen besitzt, festlegen:



D. Holdé und A. Gorgas³⁰⁸⁾ berichten über Linolsäure, ihr Anhydrid und die Addition von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an die ungesättigten höheren Fettsäuren Eruca-, Öl- und Linolsäure. — Durch Debromierung des Linolenhexabromids aus Leinöl und Rebromierung der gebildeten Linolensäure erhalten F. L. Smith und A. P. West³⁰⁹⁾ außer dem ursprünglichen ein isomeres, flüssiges Hexabromid. Die feste Form wird als trans-trans-trans-Verbindung, die flüssige als cis-cis-cis-Verbindung aufgefaßt. Von der Linolsäure existieren vier Tetrabromide ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$): α = trans-trans-; β = trans-cis-; γ = cis-cis-; δ = cis-trans-Säure. — Y. Toyama³¹⁰⁾ isoliert aus kalifornischem Grauwaltran neben Palmitin-, Stearin-, Myristin- und Arachinsäure die einfach ungesättigten Säuren Ölsäure, Zoomarinsäure, wenig $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ und eine Tetradecensäure; von mehrfach ungesättigten $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$, letztere wohl Clupanodonsäure. — P. Chuit und Mitarbeiter³¹¹⁾ machen Mitteilung über Untersuchungen in der Reihe der Undecylensäure und ihrer Homologen und über monomethylierte Polymethylendicarbonsäuren. — Durch Kuppelung der Natriumverbindung des Decins-(1) mit dem ω -Bromdodecylsäuremethylester und Verseifung des entstandenen Esters synthetisieren R. Bhattacharya, J. L. Simonsen und Mitarbeiter³¹²⁾ Behenolsäure. — Auf Grund der Ergebnisse der Ozonisierung, wobei neben flüchtigen Verbindungen reichlich Bernsteinsäure entsteht, schlägt M. Tsujimoto³¹³⁾ für die Clupanodonsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$, unter Vorbehalt die Konstitution I oder II vor:



³⁰³⁾ Chem. Ztrbl. 1926, I, 1667, 3343.

³⁰⁴⁾ D. R. P. 441 272; Chem. Ztrbl. 27, I, 2137.

³⁰⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 421; Chem. Ztrbl. 26, I, 3217.

³⁰⁶⁾ Biochem. Ztschr. 197, 433; Chem. Ztrbl. 28, II, 1782.

³⁰⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 619; Chem. Ztrbl. 28, I, 181.

³⁰⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 113; 58, 1067, 1071; Chem. Ztrbl. 26, I, 1795; 25, I, 801 f.

³⁰⁹⁾ Philippine Journ. Science 32, 297; Chem. Ztrbl. 27, II, 239.

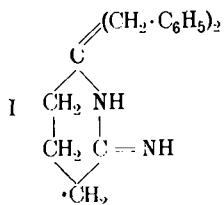
³¹⁰⁾ Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 221; 33, 293; 34, 19; Chem. Ztrbl. 25, I, 789; 27, I, 1331, 3201.

³¹¹⁾ Helv. chim. Acta 9, 1074; 10, 113, 167; Chem. Ztrbl. 27, I, 993, 2531 ff.

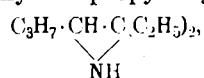
³¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2678; Chem. Ztrbl. 29, I, 39.

³¹³⁾ Bull. chem. Soc. Japan 3, 299; Chem. Ztrbl. 29, I, 988.

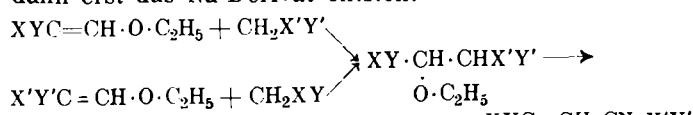
von Organo-Mg-Verbindungen auf Nitrile. Glutarsäure-nitril und Benzylmagnesiumchlorid liefern das Piperidin-derivat I. Dimethylcyanamid, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, und Phenyl-Mg-Br ergeben Benzdinethylamidin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; dieselbe Base und Benzoyl-Mg-Cl geben



Phenylacetdimethylamidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$; bei Zusatz von konz. HCl zum Reaktionsprodukt entsteht Phenylmalonitril $C_6H_5 \cdot CH(CN)_2$. Einwirkung von Methyl- und Äthyl-Mg-Br auf die γ -Aminonitrile Dimethyl-amino- und Piperidinobutyronitril führt zu dimeren Nitrilen. Aus Phenyl-Mg-bromid bildet sich das entsprechende Keton. α -Cl-n-valeronitril reagiert mit Äthyl-Mg-Br unter Bildung von 1,1-Diäthyl-2-n-propyläthylenimid.



das mit HNO_2 unter N_2O -Entwicklung das Nonen $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ergibt. α -Cl-isocapronitril reagiert analog. — R. Schenk und Mitarbeiter³⁴⁶) nehmen Kondensationen mit Malonitril vor, das in drei trimeren Formen existiert. Ameisen- und Oxalester, nicht Benzoesäureester, bilden leicht Kondensationsprodukte vom Typus $(\text{CN})_2 \cdot \text{C}=(\text{CR})\text{OH}$ mit starkem saurem Enolcharakter. Auch mit den Ketonen Aceton, Benzophenon und Fluorenon entstehen Kondensationsprodukte vom Typus $\text{RR}'\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$. — Für den Mechanismus der Kondensation einer Äthoxymethylenverbindung mit einer Na-Methylenverbindung zu Dicyanglutaconsäureestern gibt Y. Urushitosa³⁴⁷⁾ folgende Erklärung: Die Kondensation von $\text{XYC}=\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit CHNaXY' einerseits, von $\text{XY}'\text{C}=\text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ mit CHNaXY andererseits führt bei negativen Substituenten wie CN und COOR zu dem gleichen Produkt, obwohl die beiden Isomeren $\text{XYC}=\text{CH} \cdot \text{CNaXY}'$ und $\text{XY}'\text{C}=\text{CHNaXY}$ zu erwarten wären. Daran ändert auch ein CH_3 in β -Stellung nichts. Dies läßt sich so verstehen, daß die Methylenverbindung sich zuerst an die Äthoxymethylenverbindung addiert und dann erst das Na-Derivat entsteht:



α, β -ungesättigte Nitrile entstehen nach A. Macq³⁴⁸⁾ aus den entsprechenden Ketocyanhydrinen durch Wasserentziehung. Die erhaltenen Nitrile können in die cis-trans-Isomeren getrennt werden. — Wie M. Passerini³⁴⁹⁾ findet, reagieren Ketoxime mit KCN nicht, wohl aber Aldoxime unter Bildung von Nitrilen.

Aminosäuren.

F. Knoop und Mitarbeiter³⁵⁰⁾ hydrieren α -Ketosäuren in Gegenwart von Ammoniak und erhalten

³⁴⁶⁾ LIEBIGS Ann. 462, 158, 267; Chem. Ztrbl. 28, II, 338—340.

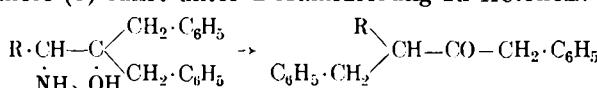
³⁴⁷⁾ Bull. chem. Soc. Japan 3, 102; Chem. Ztrbl. 28, II, 33; Bull. chem. Soc. Japan 3, 219, 261, 316; 2, 278, 336; Chem. Ztrbl. 29, I, 57, 225, 989; 28, I, 320; 27, II, 2278.

348) Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences (5) 12, 753; Chem. Ztrbl. 27, I, 880.

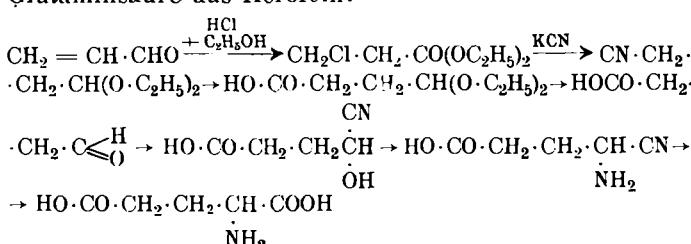
³⁴⁹) Gazz. chim. Ital. **56**, 122; **55**, 559; Chem. Ztrbl. **26**, I, 3229, 644.

³⁵⁰) Ztschr. physiol. Chem. 148, 294; Chem. Ztrbl. 26, I, 1157.

α-Aminosäuren. Da Monoalkylamine zu N-Alkylaminosäuren umgewandelt werden, Dialkylamine aber nicht reagieren, ist anzunehmen, daß die Synthese über die Iminosäuren verläuft. Die gleiche Reaktionsfolge wird auch für die in der Natur stattfindende Bildung der Aminosäuren für wahrscheinlich gehalten. — A. Anzieg in und W. Gulewitsch³⁵¹⁾ stellen Aminosäuren durch elektrolytische Reduktion von β - und γ -Oximinoestern her. — G. Schroeter³⁵²⁾ hat vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift eine einfache Synthese von Aminosäuren mitgeteilt. — Aminoalkohole werden nach F. Bettzieche und Mitarbeitern³⁵³⁾ durch Erhitzen mit NaOH unter Druck in Ketone und Amine gespalten:



Oxyaminosäuren reagieren nur in untergeordnetem Maße in demselben Sinne wie Aminoalkohole. — Aus Serin entsteht mit HNO_2 bei 0° intermediär Formylessigsäure, die bei 80° zu Acetaldehyd gespalten wird³⁵⁴⁾. Als bester Weg zur Bestimmung der freien Carboxylgruppe in Peptiden erweist sich Phenylgrignard mit folgender Säurespaltung. Die Einwirkung von Phenyl- und Benzylmagnesiumbromid auf Leucin ergibt 2-Isobutyl-2-amino-1,1-diphenyl-äthanol-1 und 2-Isobutyl-2-amino-1,1-dibenzyl-äthanol-1. — P. Karrer und Mitarbeiter³⁵⁵⁾ bauen die Acetylverbindung des natürlichen d-Glutamins zu d- α,γ -Diaminobuttersäure ab, womit die homologe Reihe der d-Diaminosäuren: d-Diaminopropionsäure, d-Diaminobuttersäure, d-Ornithin, d-Lysin vervollständigt ist. Aus d-Ornithin wird l-Prolin dargestellt. Von den Bausteinen des Eiweiß lassen sich alle außer Valin, i-Leucin, Tryptophan und Oxyprolin konfigurativ unter sich und mit einfacheren Alkaloiden in Beziehung bringen, so daß man drei Gruppen unterscheiden kann: 1. d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparaginsäure, l-Asparagin, l-Histidin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, d-Glutamin, d-Ornithin, d-Lysin. 2. l-Phenylalanin, l-Thyrosin, l-Dioxyphenylalanin. 3. l-Prolin, l-Hygrinsäure, l-Stachydrin, l-Nicotin. — S. Sugawara und S. Kiematsu³⁵⁶⁾ bringen eine neue Synthese der Glutaminsäure aus Acrolein:



Durch Erhitzen von d,l-Glutaminsäure erhalten sie d,l-Pyrrolidoncarbonsäure, die sie in die optisch aktiven Komponenten spalten. Aus γ -Benzaminobutyraldehyd³⁵⁾

³⁵¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 158, 32; Chem. Ztrbl. 26, II, 2434.

³⁵²) Ztschr. angew. Chem. 39, 1460.

353) Ztschr. physiol. Chem. 140, 279; 146, 227; 150, 191, 197; Chem. Ztschr. 25 I, 49 f.; 26 I, 66, 1986.

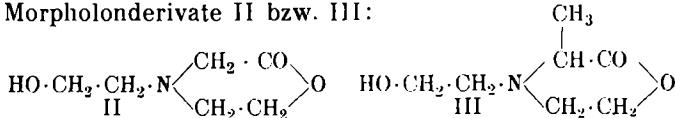
³⁵⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **146**, 227; **150**, 177; **160**, 1, 263; **161**, 37, 178; Chem. Ztrbl. **26**, I, 66, 1986; II, 3045; **27**, I, 82, 427, 777.

³³⁵) Helv. chim. Acta 9, 301, 323; Chem. Ztrbl. 26, I, 3021 ff.

356) Journ. pharmae. Soc. Japan 1926, Nr. 531, 33. — Über eine quantit. Best. von Cystin vgl. Y. Okuda, Journ. Biochemistry 5, 201, 217; Chem. Ztrbl. 26, I, 1462.

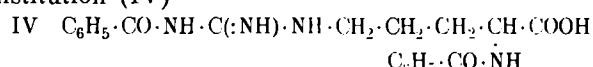
357) Journ. pharmac. Soc. Japan 1926, Nr. 534, 64; Nr. 537, 90; Nr. 48, 10; 1927, Nr. 543, 53; Chem. Ztrbl. 27, I, 1463; II, 932.

entsteht über das Cyanhydrin mit HN_3 das Aminonitril, das sich zu d,l- δ -Monobenzoylornithin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, verseifen lässt. — Durch Einwirkung von KCN und Alkylaminen auf Succinaldehydsäure oder deren Ester bildet sich N-Alkylglutaminsäure³⁵⁸). — d,l-Lysin wird aus Acrolein über γ -Aminobutyracetal und $\beta[\gamma\text{-Beuzaminopropyl-}]$ -acrylsäure in die von v. Braun³⁵⁹) synthetisierte ϵ -Benzamino-n-capronsäure übergeführt, deren Umwandlung in d,l-Lysin bekannt ist. — A. Kipriano³⁶⁰) erhält aus Äthyleneoxyd und Glykokolester bzw. Alaninester die Morpholonderivate II bzw. III: CH_3

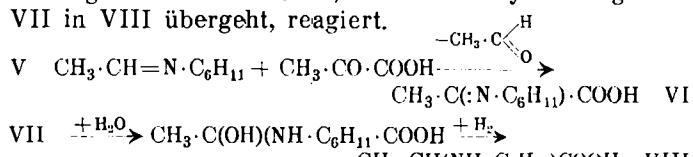


Athylenoxyd wird mit Estern aromatischer Aminosäuren kondensiert³⁸¹). Die Addition verläuft an der Amino-gruppe normal mit 1 oder 2 Mol Oxyd. — H. D. Dakin und Mitarbeiter³⁸²) entdecken eine neue Reaktion auf α -Aminosäuren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin:

Auch mit α -Halogensäuren tritt die Reaktion ein; sie bleibt jedoch aus, wenn ein oder beide H-Atome der Aminogruppe oder das H-Atom des α -C-Atoms substituiert sind. — K. Felix und K. Dörr³⁶²⁾ können die Konstitution (IV)



des Dibenzoylarginins durch Behandeln mit Acetanhydrid und Hydrolysieren zu Benzolacetylharnstoff und β -Benzoylamino- α -piperidon beweisen. — A. Kossel und Mitarbeiter³⁶⁴) gewinnen durch Hydrolyse von Clupein mit H_2SO_4 70% Arginylarginin. — A. Skita und Mitarbeiter³⁶⁵) beobachten, daß Äthylidencyclohexylamin V mit Brenztraubensäure unter Verdrängung des Äthyldenrestes durch den Rest der Brenztraubensäure und Bildung der Iminosäure VI, die bei der Hydrierung über VII in VIII übergeht, reagiert.



$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11})\text{COOH}$ VIII

Aus Gemischen von Brenztraubensäure bzw. Glyoxylsäure mit Äthylamin werden bei der Reduktion N-Äthyl-alanin und N-Äthylglycin erhalten. Auch die Überführung von N-Acetyl- β -Iminobuttersäureester in β -Acetaminobuttersäureester lässt sich ermöglichen. Solche Imino- bzw. Oxyaminosäuren dürften als wahrscheinliche Zwischenglieder für den natürlichen Aufbau von Aminosäuren in Betracht kommen.

Polypeptide.

P. Pfeiffer und Mitarbeiter³⁶⁶⁾ berichten über Molekülverbindungen der Aminosäuren und Dioxopiper-

360) *Journ. chim. Ukraine, Wiss. Teil [russ.]* **2**, 236; *Chem. Ztrbl.* **27**, I, 2654.

³⁸²⁾ Journ. chim. Ukraine, wiss. Teil [russ.] 1, 644; Chem. Ztrbl. 26, II, 195.

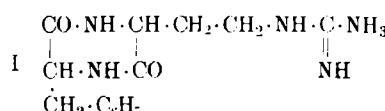
³⁸³ Ztschr. physiol. Chem. **176**, 29; Chem. Ztrbl. **28**, II, 36.

³⁶⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 170, 91; Chem. Ztrbl. 28, I, 362.
³⁶⁵⁾ LIEBIGS Ann. 453, 190; Chem. Ztrbl. 27, I, 2821.

306) *Ztschr. physiol. Chem.* 143, 265; 164, 182; *Chem. Ztrbl.* 25, II, 39; 27, I, 3196.

23, 11, 39; 24, 1, 3196.

azine (vgl. auch Teil A). — E. Waldschmidt-Lieitz³⁶⁷) und Mitarbeiter unterwerfen eine Reihe von synthetischen Peptiden der Spaltung mit Darmerepsin und Trypsinkinase. Erepsin spaltet alle, Trypsin ist wirkungslos; für seine Wirksamkeit ist die Gegenwart besonderer Aminosäuren erforderlich, z. B. von Thyrosin. Trypsin und Erepsin wirken auf thyrosinhaltige Tri- und Tetrapeptide wahrscheinlich so, daß der Eingriff des Erepsins an der freien Aminogruppe, der des Trypsins am Carboxyl erfolgt. Aus den Untersuchungsergebnissen acylierter Peptide geht hervor, daß für die Bindung eines Substrats an Erepsin die Anwesenheit einer freien NH₂-Gruppe notwendig ist. Die Anlagerung des Enzyms an die NH₂-Gruppe scheint eine Aldehyd- oder Ketogruppe des Enzyms zu vermitteln. Abdeckung der Carboxylgruppe scheint belanglos zu sein. — Die spezifische Spaltwirkung von Erepsin und Trypsinkinase auf synthetische, optisch reine Polypeptide wird auch von E. Abderhalden und Mitarbeitern³⁶⁸) untersucht. Für das Thyroxin wird gefunden, daß es bei geeigneter Dosis die fermentative Aufspaltung von Eiweiß, Peptonen und Polypeptiden beschleunigen kann, ein Befund, der eine Erklärung gibt für die stoffwechselsteigernde Wirkung des Thyroxins im Organismus. — In bezug auf das Verhalten von Polypeptiden gegenüber verdünntem Alkali und verdünnter Säure wird festgestellt, daß Polypeptide, die Glykokoll als Baustein enthalten, sehr leicht aufgespalten werden, und zwar längere Ketten schneller als Dipeptide. Die Hydrolyse verläuft mit HCl viel langsamer als mit NaOH³⁶⁹). Beim Diglycyl-di-d,L-leucyl-L-cystin bleibt sie stehen, nachdem durch Abspaltung der Glycylkomponenten das Tripeptid Dileucyl-L-cystin entstanden ist³⁷⁰). Di-, Tri-, Penta- und Hexaglycylglycin werden durch n-HCl bei Zimmer- und Bruttemperatur gespalten; die Spaltungs geschwindigkeit nimmt mit der Länge der Ketten zu³⁷¹). — Nach M. Bergmann und L. Zervas³⁷²) eignen sich Aldehyde gut zur Isolierung und Trennung von Aminosäuren. Aus Triacetylanhydroarginin und Glykokoll-ester entsteht Diaceetylglykocyaninester, CH₃.CO.NH.C≡N(CH₃.CO).NH.CH₂.COOC₂H₅, der mit HCl leicht in das Glykocyanidin übergeht. In ähnlicher Weise setzt sich Triacetylanhydroarginin mit Sarkosinäthylester unter Bildung von Diacetylkreatinäthylester um. Die neue Synthese besitzt evtl. Interesse für die biologische Bildung von Kreatin und anderen Guanidinderivaten, da vielleicht die Arginase eine ähnliche Mobilisierung der im Arginin enthaltenen Cyanamidgruppe herbeiführt wie die Acetylierung. — Aus d-Phenylalanyl-d-arginin³⁷³) und rac. Phenylalanylarginin sind Anhydride der Formel I gewinbar, die Salze bilden und nach



v. Slyke keinen Stickstoff abgeben. Das freie Anhydrid spaltet sich unter der eigenen Alkalität zu

³⁶⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 299; Chem. Ztbl. 28, I, 1780.

524; *Chem. ZtrbI.* 28, II, 572-81.

³⁶⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **170**, 134, 146, 158; Chem. Ztsrbl. **28**, I, 73.

³⁷⁰) Ztschr. physiol. Chem. 170, 226; Chem. Ztrbl. 28, I, 705.

371) Ztschr. physiol. Chem. 173, 250; Chem. Ztrbl. 28, I, 2093; Ztschr. physiol. Chem. 174, 196; 176, 207; Chem. Ztrbl. 28, I, 2376; II, 1318.

³⁷²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 152, 282; 172, 277; Ber. Dtsch.

Z. physiol. Chem. 152, 282, 172, 277, Ber. Dtsch. m. Ges. 61, 1195; Chem. Ztrbl. 26, I, 3060; 28, I, 1647; II, 543.

373) Ztschr. physiol. Chem. 173, 259; Chem. Ztrbl. 28, I, 2093.

Dipeptid auf. — Das Anhydrid aus Phenylaminozimtsäure und Asparaginsäure bildet sich zum Anhydrid aus Phenylalanin und α -Aminofumar- bzw. α -Aminomaleinsäure um. Von verschiedenen Aminosäuren kann je nach den Versuchsbedingungen einmal die eine, ein andermal die andere zuerst dehydrierenden Einflüssen zum Opfer fallen. Liegen ungesättigte Aminosäuren neben gesättigten vor, so kann ein Austausch von Wasserstoff stattfinden. Im Stoffwechsel können die aus Ketosäuren und Ammoniak gebildeten ungesättigten Aminosäuren den gesättigten Aminosäuren Wasserstoff entziehen und sie für den Abbau vorbereiten. Diese Folgerungen verbinden den Stoffwechsel der

verschiedenen Aminosäuren über die Brücke: Brenztraubensäure-Alanin mit dem Abbau der Kohlehydrate³⁷⁴⁾). Diacylierte Histidinester spalten unter der Wirkung von Aminosäuren auch bei Abwesenheit von Wasser sehr leicht den Acylrest des Imidazolkernes ab und binden die zugesetzte Aminosäure amidartig³⁷⁵⁾). — Acetyl-d,L-histidin gibt mit Glycinester unter gewissen Bedingungen und nach Aspaltung des Acetys d,L-Histidyl-glycin.

(Fortsetzung folgt.)

³⁷⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 174, 76; Chem. Ztrbl. 28, I, 2260.

³⁷⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 175, 145—157; Chem. Ztrbl. 28, I, 2614.

Die Paul-Ehrlich-Stiftung.

Von Dr. L. BENDA, Frankfurt a. M.

Der Aufforderung der Schriftleitung, nähere Angaben über die vor kurzem begründete Paul-Ehrlich-Stiftung zu machen, komme ich um so lieber nach, als Paul Ehrlich, wie ich aus seinem eigenen Munde weiß, dem Verein deutscher Chemiker stets besonders zugetan war. Durch Verleihung der Liebig-Denkünze hat dieser Verein zum Ausdruck gebracht, wie hoch er auch die chemische Arbeit des großen Biologen einschätzte. Ich erinnere mich noch, wie Ehrlich — es war im Jahre 1911 an der Mikrobiologentagung in Dresden — mir freudestrahlend das Telegramm zeigte, das ihm diese Auszeichnung verkündete, die, an einen Mediziner verliehen, in der Tat etwas Einzigartiges bedeutet.

Nahezu anderthalb Jahrzehnte sind vergangen, seitdem Paul Ehrlich starb, auf den von ihm eröffneten und befruchteten Gebieten ist einzig weitergearbeitet, manche schönen Erfolge sind erzielt worden. Diese Forschungen zu fördern, ihre Urheber auszuzeichnen, jungen Gelehrten bei ihrer Arbeit materielle Hilfe zu gewähren, ist der Zweck der Paul-Ehrlich-Stiftung, die Frau Hedwig Ehrlich im Sinne ihres Gatten errichtet hat. Es stand ein Fonds zur Verfügung, der sich heute auf etwa 85 000 M. beläuft und der von der „Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt“ als Paul-Ehrlich-Fonds verwaltet wird.

Es soll eine goldene Paul-Ehrlich-Medaille geschaffen werden, die nur für besondere Großtaten auf biologischem Gebiet verliehen wird*).

Aus den Zinsen dieses Fonds sollen ferner Preise oder Stipendien gewährt werden an Urheber wertvoller Arbeiten auf dem Gebiete der experimentellen und Chemotherapie, Blutforschung, klinischen Bakteriologie, Immunitätslehre, Krebsforschung usw. Diese Paul-Ehrlich-Preise und Stipendien sollen vorzugsweise an jüngere Forscher verliehen werden.

Dem Stiftungsrat, der über die Verleihung zu entscheiden hat, sollen stets angehören: der jeweilige Vorsitzende der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt a. M. (zurzeit Geheimrat Arthur v. Weinberg) als Vorsitzender und der jeweilige Dekan der medizinischen Fakultät der Universität Frankfurt (zur Zeit der Gründung der Stiftung Prof. Bluntschli, jetzt Prof. v. Mettenheim) als stellvertretender Vorsitzender. Ferner gehören dem ersten Stiftungsrat an Prof. Heubner, Geheimrat Neufeld und Geheimrat Willstätter; andere Gelehrte können von Fall zu Fall als Gutachter zugezogen werden. Schriftführer ist Dr. L. Benda.

Dieses sind im wesentlichen die Bestimmungen der Paul-Ehrlich-Stiftung; möge sie — im Geiste Ehrlichs und im Sinne der Stifterin — der medizinischen Wissenschaft Förderung und damit der Menschheit Nutzen bringen.

[A. 189.]

*) Anm. d. Schriftleitung: Siehe die Personalnotiz auf S. 119 betr. die Verleihung des Preises an Prof. Waldschmidt-Leitz.

Bemerkungen zur Berufsbezeichnung „Chemiker“.

Von Regierungsrat Dr. MERRES, Mitglied des Reichsgesundheitsamts.

(Eingeg. 3. Dezember 1929.)

Inhalt: Staatliche Prüfung und Titel für Chemiker in der Vergangenheit; Studiengang und Studienabschluß der Chemiestudierenden der Gegenwart; derzeitige geschützte Berufsbezeichnungen für Chemiker; Stellung des Chemikers als Sachverständiger nach den gesetzlichen Bestimmungen; Stellung des beamteten Chemikers; Zusammenfassung.

Der Wirtschaftspolitische Ausschuß des Vorläufigen Reichswirtschaftsrates hat sich auf Ersuchen des Reichswirtschaftsministeriums mit der Frage des gesetzlichen Schutzes gewisser Berufsbezeichnungen befaßt und ist hierbei zu dem Ergebnis gekommen, daß der Reichsregierung die Einführung eines solchen Schutzes unter anderem auch für selbständige öffentliche Chemiker nicht zu empfehlen sei¹⁾.

¹⁾ Vorläufiger Reichswirtschaftsrat, Drucksache Nr. 363 (1929), Verlagsbuchhandlung E. S. Mittler & Sohn, Berlin SW 68. Ztschr. angew. Chem. 42, Nr. 47, 1097/98 [1929].

Diese Stellungnahme jener Körperschaft kann nicht ohne Widerspruch hingenommen werden. Wird es doch seit jeher in weiten Kreisen als Mißstand empfunden, daß sich „Chemiker“ jeder ungehindert nennen darf, der dies auf Grund seiner Tätigkeit glaubt, tun zu können — ganz gleich, ob er eine Universität oder Hochschule besucht und nach Abschluß seiner Studien eine Prüfung abgelegt oder das letztere nicht oder sogar beides nicht getan hat. Der Gedanke, durch eine geschützte Berufsbezeichnung einer Herabwürdigung des Chemikerstandes entgegenzuwirken, ist daher auch nicht neu, in-