

Da die Ausbeute an Helianthren sehr gering war, wurde, um die Photooxydation näher untersuchen zu können, versucht, leichter zugängliche Helianthren-Derivate zu gewinnen. Das gelingt durch reduzierende Acylierung oder Methylierung des Helianthrons. Es wurden so 10,10'-Diacetoxy-(IIIa), 10,10'-Dibenzoyloxy-(IIIb) und 10,10'-Dimethoxy-helianthron (IIIc) erhalten. Die Helianthren-Derivate bilden dunkelrote Krystalle. Ihre roten, rot fluoreszierenden Lösungen werden im Licht unter Aufnahme von 1 Mol O₂ rasch gelb, die entstandenen Photooxyde konnten als gelbe Krystalle isoliert werden. Die Photooxydation verläuft etwas langsamer als die des Helianthrons selber, ihre Geschwindigkeit ist vom Lösungsmittel abhängig. Sie ist am geringsten in Nitrobenzol und Anilin, zwei Lösungsmitteln, in denen die Fluoreszenz der Helianthren-Derivate nur schwach in Erscheinung tritt. Das gelbe Photooxyd des Dibenzoyloxy-helianthrons (IIIb) geht beim Erwärmen in höher siedenden Lösungsmitteln unter Sauerstoffabspaltung z. T. wieder in das rote Ausgangsmittel über. Daneben bildet sich Helianthron. Die beiden anderen Helianthren-Derivate zeigen diese Umkehrung der Photooxydation nicht. Sie werden beim Erwärmen zu Helianthron oxydiert. Auch bei längerer Belichtung der Photooxyde tritt Oxydation ein, wobei neben Helianthron auch Naphthodianthron gebildet wird. Für die Konstitution der Photooxyde werden verschiedene Formulierungen diskutiert, zwischen denen sich auf Grund der UV-Absorptionsspektren wahrscheinlich eine Entscheidung treffen läßt.

Ol. —VB 41—

264. Sitzung am 12. Juni 1948.

A. EUCKEN, Göttingen: Über die Konstitution des Wassers¹⁾.

H. LETTRÉ, Göttingen: Körper eigene Wirkstoffe und geordnetes und ungeordnetes Wachstum.

Die Möglichkeiten der chemischen Interpretation biologischer Begriffe wie „Wachstumstendenz, ruhendes oder teilungsbereites Gewebe“ haben sich erweitert. Ausgehend von den Arbeiten von Caspersson kann man die „Wachstumstendenz“ einer tierischen Zelle durch ihr „Potential an Thyminucleinsäure“ beschreiben, wobei alle Reaktionen, die zur Synthese der Thyminucleinsäure gehören, umfaßt werden. Die Bildung der Thyminucleinsäure aus Ribonucleinsäuren (u. U. über die Nucleosid-Stufe) ist ein Reduktionsvorgang, der sich im Zellkern abspielt. Die von O. Warburg aus seinen Stoffwechseluntersuchungen gezogene Folgerung: „Ohne Glykolyse kein Wachstum“ steht mit der Reduktion als wachstumsauslösendem Prozeß in Übereinstimmung, obschon es sich hier in erster Linie um Plasmafermente handelt. Außer durch cytochemische Methoden können durch die Untersuchung der Mitosegifte Kenntnisse der zu den Wachstumsvorgängen gehörenden inneren und äußeren Faktoren gewonnen werden, wenn wir die Mitosegifte als „chemische Sonden“ betrachten. Bei den meisten Typen der Mitosegifte ist heute nicht nur der Angriffspunkt in der Zelle festgestellt, sondern darüber hinaus findet sich bei jedem Typ von Mitosegiften ein körpereigener Stoff gleicher Wirkung:

Mitosegift-Typ	Angriffspunkt	körpereigener Stoff
Trypaflavin	Nucleinsäuren	Xanthopterin, Folsäure, Teroplerin.
Colehicin	Spindel, Lipoid	Steroidhormone
Chinone Metallorg. Verbindung.	SH-Gruppen von Proteinen	Adrenochrom aus Adrenalin

Die körpereigenen Stoffe wirken als Wachstumsregulatoren, so daß sich das geordnete Wachstum aus der Regulation durch vitaminartige, hormonale und nervöse Faktoren deuten läßt. Der Tumorzelle gegenüber sind diese Faktoren entweder garnicht wirksam oder nur in den physiologischen Konzentrationen unwirksam. Anwendung höherer, pharmakologischer Dosen kann Tumorchemmung bewirken, wie klinisch die Ergebnisse mit Teroplerin und bei bestimmten Tumoren mit Steroidhormonen zeigen. Adrenochrom ist inzwischen von uns (Lettré u. Riemenschneider) als das an normalen Zellen mitosehemmende Umwandlungsprodukt des Adrenalins erkannt worden. An der Tumorzelle hat es keine Wirkung und läßt sich daher therapeutisch nicht anwenden. Cholin als Abkömmling des chemischen Vermittlers des parasympathischen Nervensystems ist von uns schon früher an normalen Zellen geprüft worden, an denen es keine Wirkung zeigte. Angeregt durch erfolgreiche klinische Anwendung hoher Cholin-Dosen bei Tumoren durch J. Becker-Heidelberg²⁾, haben wir seine Wirkung auf die Tumorzelle experimentell untersucht (Lettré u. Landschütz). Cholin bewirkt eine beschleunigte Chromatin-Synthese unter Auftreten von Endomitosen, polyploiden Zellen, Quellung des Plasmas, die zu einem Zerfall der Zellen führt. Diese Effekte können durch Permeabilitätsänderung der Kernmembran gedeutet werden. Cholin wirkt als Antagonist der Calcium-Ionen und seine (relative) Tumorspezifität ist in dem gesteigerten K/Ca-Quotienten der Tumorzelle begründet. Physiologisch wird das Cholin als teilungsauslösende Substanz wirken können.

Aus den vorstehend erwähnten Wirkungen körpereigener Wachstumsregulatoren lassen sich normales, geordnetes Wachstum und Abweichungen wie Riesenwuchs, umschriebener Riesenwuchs und das ungeordnete Wachstum deuten. Die Anwendung körpereigener Wachstumsregulatoren in der Tumorthherapie stellt einen wichtigen Beitrag zu dem Fragenkomplex der krebspezifischen Mitosegifte dar.

¹⁾ Vgl. „Zur Kenntnis der Konstitution des Wassers“. Nachr. Akad. Wissensch. Mathem. phys. Kl. 1946, S. 38. Vgl. diese Ztschr. 60, 166 [1948].
²⁾ Z. Krebsforschung, im Druck.

H. PAJENKAMP, Göttingen: Ramanspektroskopische Untersuchungen der Rotationsisomerie einiger Mono- und Dihalogen-Kohlenwasserstoffe.

Die Ramanspektren gewisser einfach substituierter Halogenalkyle sind hinsichtlich ihrer Linienzahl nach K. W. F. Kohlrusch³⁾ nur durch die Annahme rotationsisomerer Molekelformen zu deuten. Und zwar handelt es sich um ein Gleichgewicht mehrerer Rotationsisomere, das temperaturabhängig ist. Eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes ist im Raman-Spektrum, das sich aus den für die einzelnen rotationsisomeren Molekelformen typischen Spektren zusammensetzt, dadurch zu erkennen, daß sich das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Rotationsisomeren zugehörigen Linien zueinander verändert. Diesen Effekt konnten Gerding u. Meermann⁴⁾ am 1,2-Dibrom-äthan erstmalig raman-spektroskopisch nachweisen. — Wir nahmen an einer Reihe einfach- und doppelt-substituierter Halogenkohlenwasserstoffe die Raman-Spektren bei tiefer, normaler und erhöhter Temperatur auf. Aus Serien von mindestens vier Spektren wurden jeweils die Intensitätsverhältnisse zweier intensiver, im Gebiet zwischen 500 und 800 cm⁻¹ liegender C—X—Valenzfrequenzen (X = Halogen), die verschiedenen Rotationsisomeren zugeschrieben werden, gemittelt. Die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur, die bei den von uns untersuchten Stoffen relativ gering war, trat am deutlichsten beim 1,3-Dibrom-propan- und 1,4-Dibrom-butan hervor; bei den einfach Br-substituierten Verbindungen (z. B. 1-Brompropan) dann, wenn man zu tiefer Temperatur (—30°) übergeht. Bei den übrigen Monochlor- und Monobrom-paraffinen war der Effekt nur äußerst gering, beim 1,4-Dichlor-buten-2 exakt Null. Es wird geschlossen, daß bei letztgenannten Substanzen bei normaler Temperatur bereits das Grenzgleichgewicht der Rotationsisomeren erreicht ist. — Bei allen von uns untersuchten Verbindungen, mit Ausnahme des 1,4-Dichlor-buten-2, lag das Intensitätsverhältnis der charakteristischen Halogen-Kohlenstoff-Valenzschwingungen umgekehrt wie beim 1,2-Dihalogen-äthan; auch die Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses ist entgegengesetzt. Dieser experimentelle Befund führt zu dem Schluß, daß, im Gegensatz zu den Äthylenhalogeniden, die tiefer liegende charakteristische Ramanfrequenz einer „trans“-ähnlichen, die höhere einer „cis“-ähnlichen rotationsisomeren Molekelform zuzuschreiben ist. — Die aus den spektroskopischen Daten errechneten Umlagerungswärmen liegen in der Größenordnung ½ kcal/Mol.

Ol. —VB 49—

K. W. I. für medizinische Forschung Heidelberg

Kolloquium am 21. Juni 1948.

W. H. FUCHS, Ladenburg: Chemische Resistenzfaktoren bei Pflanzenkrankheiten.

Der Verlauf von Schädlingsbefall bzw. Pflanzenkrankheiten läßt sich in die Phasen des Befalles, des Eindringens, der Ansiedlung und der Ausbreitung einteilen. In jeder dieser Phasen können Hemmungen einsetzen, die eine mehr oder minder große Widerstandsfähigkeit der Wirtspflanze bedingen. Die Faktoren der Befalls- und Ansiedlungsresistenz sind präinfektionell vorgebildet, die der Ausbreitungsresistenz können präformiert sein oder in Verantwortung der vom Schädling bzw. Infekt ausgehenden Reize reaktiv ausgelöst werden. Ihrem Wirkungsmechanismus nach lassen sich diese Resistenzfaktoren in mechanisch wirksame und chemisch wirkende aufteilen: unter letzteren spielen neben Nahrungs- und Wirkstoffmangel, Antikörper (Agglutinine, Lysozyme, u. a.) und antibiotisch wirksame Stoffe eine Rolle. Das über die letztgenannten bisher vorhandene, in der Literatur zerstreute Beobachtungsmaterial wurde zusammengestellt und kritisch beleuchtet. Am Beispiel der Senfölglykoside, die für die Resistenz der Cruciferen gegen *Plasmiodiophora brassicae* verantwortlich gemacht wurden, wird anhand neuerer Arbeiten von Walker-Wisconsin gezeigt, daß ein Stoff nur nach kritischer Prüfung als Resistenzfaktor angesprochen werden darf: die Isolierung eines in vitro für den Schädling toxischen Stoffes aus einer resistenten Pflanze in wirksamer Konzentration genügt nicht allein: es muß vielmehr feststehen, daß dieser Stoff auch in vivo in einer wirksamen, nicht in einer „inaktivierten“ (etwa glukosidisch gebundenen) Form vorliegt, ferner, daß innerhalb einer Reihe von nahe verwandten Formen (z. B. Kreuzungsnachkommenschaften) seine Konzentration den biologisch festgestellten Resistenzgraden parallel geht und daß der Gehalt gleichlaufend mit der Resistenz vererbt wird. Diesen Anforderungen genügen nur wenige bisher beschriebene Beispiele von chemischen Resistenzfaktoren, wie überhaupt das ganze Problem noch wenig über das „Stadium der Hypothesenbildung“ herausgekommen ist (Gäumann), ganz abgesehen davon, daß die meisten beschriebenen Resistenzstoffe chemisch kaum charakterisiert sind.

Das einzige Beispiel eines gegen fressende Insekten wirksamen Stoffes ist das kürzlich von Kuhn aufgeklärte Demissin als Bestandteil der gegen Kartoffelkäfer resistenten Art *Solanum demissum*¹⁾. Als fungizide Resistenzstoffe scheinen vor allem Polyphenol-Derivate, insbesondere des Brenzcatechins (Protocatechinsäure, eventuell auch Quercetin, Epicatechin u. a.) bedeutungsvoll zu sein. Bewiesen ist ihre Rolle nur für die Resistenz der buntschaligen Zwiebeln gegen *Colletotrichum circinans*. Gegen ihre Rolle als präformierte Resistenzstoffe gegenüber Rostpilzen und anderen biotrophen Parasiten bestehen dagegen ernsthafte pathologische Bedenken, auf Grund der weitgehenden Spezialisierung der Pilzrassen auf unterschiedliche, sich gegenseitig überschneidende Wirtskreise. Es bestehen aber zahlreiche Hinweise dafür, daß solche Stoffe im Laufe der Nekrobiose der angegriffenen Wirtszellen entstehen. Resistenzunterschiede erklären sich dann entweder aus einer unterschiedlichen Geschwindigkeit der Nekrobiose und damit der Entstehung solcher Stoffe in resistenten und anfälligen Wirten (K. O. Müller bei *Phytophthora infestans* auf Kartoffelknollen) oder aus einer Überempfindlichkeit der Wirtszellen, bei deren Zusammenbruch diese Stoffe entstehen oder freigesetzt werden (bei Rost und anderen biotrophen Parasiten). Die Genese dieser „Phenol-Körper“ und ihre Bedeutung für den pflanzlichen Stoffwechsel, in den sie offensichtlich

¹⁾ K. W. F. Kohlrusch, Z. phys. Chem. B 18, 61 [1932].

²⁾ H. Gerding u. D. G. Meermann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 61, 523 [1942].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 83 [1948].

einbezogen sind (sie sind wahrscheinlich keine „Abfallstoffe“), ist heute noch ungeklärt. Ihre Bedeutung wird aber durch die weite Verbreitung von Polyphenoloxidasen und von Brenzcatechin-Derivaten in Pflanzenblättern unterstrichen. Ihre Anreicherung bei dekomponierter Atmung (*Dufrenoy*) und ihre Umwandlung in stark fungitoxische Chinonkörper (*Banga* und *Seeni Györgyi, Dufrenoy*) könnte eine befriedigende Erklärung des Mechanismus, aber nicht der Ursachen der Resistenzreaktionen darstellen. Die genaue Identifizierung der Resistenzstoffe steht in diesen Fällen auch noch aus.

Gegenüber der einfachen Fragestellung nach „dem“ Resistenzstoff tritt heute mehr die Suche nach dem Zusammenwirken verschiedenartiger Resistenzfaktoren in den Vordergrund, deren Gesamtheit erst die Resistenzreaktion darstellt. In diesem Rahmen ist für die chemischen Resistenzfaktoren die Frage zu stellen, inwieweit sie vielleicht infektiös induzierte, infolge der auf anderem Wege ausgelösten nekrobiotischen Prozesse zwangsläufig entstehende Produkte darstellen, deren Wirkung gegen die Parasiten eine wichtige, aber sekundäre Erscheinung ist. Jedenfalls ist es Aufgabe einer Zusammenarbeit von Genetikern, Pathologen und Chemikern, die Frage der chemischen Resistenzfaktoren auf Grund der neueren physiologisch-chemischen und analytischen Erkenntnisse neu aufzurollen und nicht nur die Natur der antibiotisch wirkenden Stoffe selbst, sondern auch die ihrer Vorstufen, sowie ihre Genese und die Rolle fermentativer Prozesse bei der Resistenzreaktion aufzuklären.

—VB 48—

Organisch-chemisches Kolloquium der Universität Mainz

Im Winter-Semester 1947/48 wurden unter der Leitung der Herren Prof. Dr. Th. Wieland, Prof. Dr. W. Kern und Doz. Dr. D. Jerchel erstmalig organisch-chemische Kolloquien bei reger Beteiligung abgehalten (50—100 Teilnehmer). Es wurden folgende Vorträge gehalten:

7. November 1947:

TH. WIELAND, Mainz und Heidelberg: *Die B-Vitamine und ihre Funktion als Coenzyme.*

Zur Erkenntnis der Funktion von Vitamin-B₁ (-pyrophosphat) als Cocarboxylase, Vitamin B₂ (-phosphat) als wasserstoffübertragender Bestandteil der gelben Fermente und von Nicotinsäureamid als Baustein der Codehydrasen kam in den letzten Jahren die Aufklärung der Funktion weiterer B-Vitamine. Vitamin B₃ (Pyridoxin, Adermin) wirkt in Form seines phosphorylierten Aldehyds (Pyridoxalphosphat) oder Amins (Pyridoxaminphosphat) bei mindestens drei Stoffwechselvorgängen, nämlich der Decarboxylierung bestimmter Aminosäuren in Bakterien und Pflanzen und bei der Bildung von Tryptophan aus Indol und Serin in Neurospora. Auch beim Abbau dieser wichtigen Aminosäure im Säugetierorganismus scheint das Vitamin hereinzuspielen, weiterhin bei der Uaminierung, indem es die Wirkgruppe der Aminophosphasen bildet. Biotin greift bei der reversiblen Reaktion:

Oxallessigsäure \rightleftharpoons Brenztraubensäure + CO₂ ein, wie aus Versuchen an Mikroorganismen hervorgeht, deren durch „Antibiotine“ gehemmtes Wachstum u. a. durch Bicarbonat gefördert werden kann. Pantothenäure wirkt als kompliziert gebaute Molekel bei mannigfaltigen enzymatischen Acetylierungsvorgängen, wie z. B. der Bildung von Acetylcholin, N-Acetylsulfanilamid und vielleicht auch von Citronensäure aus Oxallessigsäure und „aktivierter“ Essigsäure, sowie der von Threonin aus Serin und einem 2 C-haltigen Körper. Den Angriffspunkt des jüngsten B-Vitamins, der Folsäure kennt man noch nicht.

21. November 1947:

D. JERCHEL, Mainz und Heidelberg: *Invertseifen und ihre biochemische Bedeutung.*

Vortr. gab eine Übersicht über die in den letzten Jahren am Heidelberger KWI erhaltenen Ergebnisse. Nach der Beschreibung der verschiedenen Invertseifentypen wurden ihre charakteristischen Wirkungen geschildert. Auch von den Eigenschaften der Tetrazolium-Verbindungen als Farbindikatoren bei biologischen Prozessen wurde berichtet¹⁾.

12. Dezember 1947:

K. HULTZSCH, Wiesbaden-Biebrich: *Grundreaktionen der Phenolharzbildung.*

Vgl. den Aufsatz, dieses Heft S. 179.

9. Januar 1948:

H. HAAS, Wiesbaden-Kostheim: *Neuere Arbeiten über die Chemie des Holzes und seiner Komponenten.*

Gegenüber der Anschauung, nach der das Holz aus Cellulose, Holzpolyosen (Hemicellulosen) und Lignin aufgebaut ist, wurde in den letzten Jahren verschiedentlich die Auffassung vertreten, daß das Holz eine einheitliche Verbindung und seine Komponenten, vor allem das Lignin aber auch die Cellulose beim Aufschluß entstehende Reaktionsprodukte seien. Hauptsächlich geht die Diskussion um das Vorkommen des Lignins im nativen Holz. Die Betrachtung des experimentellen Materials zeigt, daß an der Existenz einer dritten Komponente, die sich wesentlich von der Cellulose und den Holzpolyosen unterscheidet, nicht gezweifelt werden kann. Diese kann nicht nur aus den Einwirkungsprodukten konzentrierter Säuren auf empfindliche Zucker, wie sie als Zucker-Humine bis jetzt beschrieben sind, bestehen. Andererseits zeigen neuere Arbeiten, daß das Lignin im Holz — zum mindesten teilweise — andere

Löslichkeitseigenschaften haben muß, als die isolierten Lignine. Alle neueren Ergebnisse lassen sich erklären mit der Annahme, daß das Lignin aus mehreren Komponenten entsteht, von denen eine Kohlenhydrat-, eine weitere aromatischen Charakter besitzen muß. Diese Verbindungen kondensieren zu Lignin mit der bekannten Struktur als Phenylpropan-Derivat. Diese Kondensation ist beim Fichtenholz schon weitgehend im Holz vollendet, bei Buchenholz und vor allem beim Stroh geht sie teilweise erst beim Aufschluß vor sich. Chemische Bindungen des Lignins an die Kohlenhydrate des Holzes werden heute allgemein angenommen. Sie bestehen zwischen dem Lignin und den Holzpolyosen, vielleicht auch der Cellulose. Holzpolyosen und Cellulose werden gemeinsam in der sogenannten Skelettsubstanz erfaßt, aus der das Lignin durch Oxydation entfernt ist. Sie können durch Fraktionierung getrennt werden. Die Holzpolyosen fallen in den Fraktionen mit DP bis 150, die Holzcellulosen in den Fraktionen mit DP über 1000 an. Zwischenfraktionen kommen nur bei einzelnen Hölzern in untergeordneten Mengen vor. Die Holzcellulosen enthalten 1,5 bis 3% Fremdgruppen in Form von Xylose- und Glucuronsäureestern. Diese sind in die Cellulose-Molekeln eingebaut, denn sie lassen sich weder durch Hydrolyse noch durch Alkali-Behandlung daraus entfernen. Die einzelnen Hölzer unterscheiden sich nicht nur in ihrem Cellulose-Gehalt, sondern auch im Fremdgruppengehalt der Cellulose-Anteile.

30. Januar 1948:

H. HOPFF, Ludwigshafen/Rhein: *Neue Ergebnisse der Friedel-Crafts'schen Synthese.*

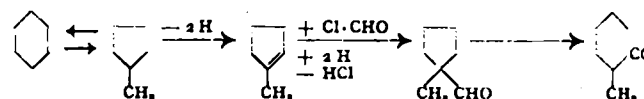
Vortr. hat 1929 gefunden, daß die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid ebenso leicht reagieren, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe und zwar unter so milden Bedingungen, unter denen eine nachweisbare Dehydrierung des Paraffins nicht eintritt. Aus n-Pentan und Acetylchlorid entsteht 2-Methyl-3-acetylbutan. Aus n-Butan und i-Butan entsteht Methyl-i-butylketon. Daraus ist zu schließen, daß sich n-Butan bei der Reaktion in i-Butan umlagert.

Auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe reagieren mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid glatt zu Ketonen, die sich aber nicht von Cyclohexan, sondern von dem Methylcyclopentan ableiten. Das aus Cyclohexan und Acetylchlorid entstehende Keton ist, wie *Nenitzescu* nachgewiesen hat, identisch mit 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan. Auch die der *Gattermann-Koch'schen* Synthese entsprechende Reaktion ließ sich auf die aliphatische und hydroaromatische Reihe übertragen, wobei aber Aldehyde und keine Ketone gebildet werden.

Bei dieser Reaktion wird angenommen, daß das Kohlenoxyd in Form von Formylchlorid HCOCI reagiert. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter einem Druck von ca. 100 Atm. bei 80° in Gegenwart von metallischem Kupfer mit Aluminiumchlorid eine braun gefärbte flüssige Molekel-Verbindung der ungefähren Zusammensetzung AlCl₃ · CuCl · HCOCI bilden.

Unter Benutzung dieser Tatsache konnte auch Propan, das unter normalen Bedingungen nicht mit CO und Aluminiumchlorid reagiert, zur Reaktion gebracht werden. Von den zu erwartenden Produkten wurde tatsächlich Methyl-äthylketon und i-Buttersäure gebildet. Anstelle des erwarteten Diisopropylketons wurde aber ein Keton der Formel C₆H₁₂CO · C₄H₈ erhalten, das bei 145—148° siedet und ein aus Aceton in schneeweißen Nadeln kristallisierendes Semicarbazon vom Fp 148° liefert. Dieses Keton erwies sich als i-Propyl-i-butylketon, da es mit dem aus i-Butyl-magnesiumchlorid und i-Buttersäureanhydrid hergestellten Keton identisch ist. Unter den Reaktionsbedingungen findet also eine Synthese von Butan aus Propan statt.

Auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe ließen sich mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht zur Reaktion bringen. Das aus Cyclohexan und CO entstehende Produkt ist 1-Methyleyclohexanon-2. Für die Bildung dieses Produkts konnte folgender Reaktionsmechanismus durch *Nenitzescu* nachgewiesen werden:



Auch die bisher nur in der aromatischen Reihe beschriebene Synthese von Suifinsäuren aus Kohlenwasserstoffen mittels SO₂ und Aluminiumchlorid ließ sich auf aliphatische Kohlenwasserstoffe übertragen.

Eine direkte Synthese von höheren Alkoholen wurde in der Einwirkung von Äthylenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden. Aus Benzol und Äthylenoxyd entsteht mit Aluminiumchlorid als Katalysator in guter Ausbeute der als Riechstoff geschätzte Phenyläthylalkohol. In analoger Weise reagieren andere aromatische Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Alkoholen. Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind dieser Reaktion ebenfalls zugänglich, liefern aber nur sehr geringe Ausbeuten.

Die elegante Carbonsäureamid-Synthese von *Gattermann* durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid NH₂COCI auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von AlCl₃ hat für präparative Zwecke bisher keine praktische Bedeutung erlangt, obwohl sie mit sehr guten Ausbeuten verläuft und direkt die schön kristallisierenden Carbonsäureamide liefert. Der Grund hierfür ist die leichte Zersetzlichkeit des Carbaminsäurechlorids, die schon

¹⁾ Vgl. D. Jerchel, FIAT Review, Biochemistry, Part I, S. 59, im Druck.