

nach wenigen Minuten beginnt und nach einigen Stunden eine Verarbeitung des Produktes nicht mehr erlaubt. Wie Vortr. gefunden hat, läßt sich das Carbonsäurechlorid in einem indifferenten Verdünnungsmittel, wie Methylchlorid zu einer Molekel-Verbindung vereinigen, die jahrelang beständig ist und beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen die entsprechenden Carbonsäureamide liefert. Damit ist diese Methode für präparative Zwecke ausgezeichnet geeignet. Sie kann sowohl zur Einführung von einer wie mehrerer CONH<sub>2</sub>-Gruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe dienen. Aus Diphenyl läßt sich in quantitativer Ausbeute Diphenyl-p,p'-dicarbonsäurediamid, aus Acenaphthen das Acenaphthendicarbonimid gewinnen, das durch Oxydation mit Permanganat in Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure übergeht. In ähnlicher Weise reagieren die polycyclischen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers wie Chrysen, Pyren, Benzantracen u. a.

Die Reaktion läßt sich auch mit hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen durchführen, z. B. entsteht aus Cyclohexan und der erwähnten Molekel-Verbindung 1-Methyl-cyclopentan-2-carbonsäureamid. Auch aliphatische Kohlenwasserstoffe bilden mit der Molekel-Verbindung aus Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid beim Erhitzen die entsprechenden Carbonsäureamide. Aus n-Butan entsteht bei 130–150° ein Carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 1124°, das bei der Verseifung eine Carbonsäure der Formel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> vom Kp 70–175° liefert. Die Säure ist identisch mit Methyl-äthyl-essigsäure, die auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf n-Butan entsteht. Unter den gleichen Bedingungen gibt i-Butan mit Harnstoffchlorid eine Carbonsäure, die ebenfalls bei 170–175° siedet und deren Amid bei 128° schmilzt und mit i-Valeriansäureamid identisch ist. Dieser Befund ist insofern überraschend, als bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf i-Butan Trimethylessigsäure entsteht.

Auch technisches Paraffin vom Fp 51–52° liefert ein Gemisch flüssiger und fester Fettsäuren, deren Alkalisalze softe Seifen darstellen.

K. —VB 39—

## Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 6. Dezember 1947.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Chemie des Lignins*.

Vortr. gab eine Übersicht über die Konstitutionsforschung am Lignin unter besonderer Berücksichtigung eigener und fremder Beweise für die Auffassung, daß Lignin im Holz als aromatische Substanz vorgebildet ist<sup>1)</sup>.

Sitzung am 18. Dezember 1947.

B. BÖTTCHER, Kronach: *Über Trithione*.

Die Konstitutionsermittlung dieses schwefelhaltigen Heterocyclus wurde gemeinsam mit Prof. Lüttringhaus<sup>2)</sup> und Mitarbeitern und der Schering AG, Berlin, durchgeführt.

Die Voraussetzungen für die Bildung sind:

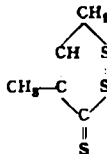
1. in einem Dreikohlenstoffsystem eine genügend reaktionsfähige Doppelbindung;
2. ein primäres C-Atom, an welchem 3 Bindungen durch S belegt werden können;
3. wenigstens 4 H-Atome in der Kette.

Es wurde eine Reihe von Herstellungsmethoden ausgearbeitet:

1. Direkte Einwirkung von elementarem Schwefel auf organische Verbindungen, die den oben angeführten Bedingungen entsprechen;
2. Einwirkung von S auf die von Baumann und Fromm hergestellten Disulfide, z. B. aus Zimtsäureäthylester usw.;
3. Einwirkung von S auf ungesättigte Merkaptane, Di- und Trisulfide. (Gemeinschaftsarbeit mit Lüttringhaus und Mitarbeitern).

Die Trithione sind luft- und säurebeständig, tief orangerot bis orange gelb gefärbt und geben gelbe Monoxime. Durch starkes Alkali werden sie zu den um 2 C-Atome ärmeren Carbonsäuren abgebaut. Isomere wie Anethol-Estragol, Eugenol-Isoeugenolmethyläther, Safrol-Isosafrol, Allyl- und Propenylbenzol, geben das gleiche Trithion.

Isopren ergibt bei der Einwirkung von Schwefel unter den „Trithionierungsbedingungen“ nicht das erwartete Trithion (4 Atome H weniger als das Ausgangsmaterial), sondern eine Verbindung, der wahrscheinlich die Konstitution



zukommen dürfte.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf „Disulfide“ und „Trithione“ werden vorläufige Ergebnisse mitgeteilt. Ferner werden Hinweise auf Arbeiten gegeben, die französische und englische Autoren zum gleichen Thema veröffentlicht haben.

Sitzung am 5. Februar 1948.

TH. WIELAND, Heidelberg: *Das Vitamin Pantothensäure*.

Beim Fehlen der Pantothensäure (PS) in der Nahrung von Versuchstieren stellt sich eine große Zahl von Mangelercheinungen ein: Wachstumsstillstand, histologische Nebennierenveränderungen, Nierenblutungen, Fettleber, entzündliche Veränderungen der Respirationsorgane, ekzematöse Hautaffektionen, Entzündung der Harderschen Drüsen (Ausscheidung eines Koproporphyrin-haltigen Sekrets durch den ductus nasolacrimalis — „oaked whiskers“),

Grauerwerden des Felles schwarzer Ratten. Diese Erscheinungen lassen sich durch PS-Gabe vermeiden.

Die PS stellt eine peptid-artige Verbindung aus β-Alanin und d-α,γ-Dioxy-β,β-dimethyl-buttersäure (Pantonsäure) dar, als Lacton isoliert. Aus den beiden Spaltstücken, die altbekannte Verbindungen sind, gelingt leicht die Synthese in vitro, ebenso mit Hilfe verschiedener Mikroorganismen in vivo (Hefe, *Clostridium sept.*). Die Biosynthese wurde in verschiedenen Laboratorien genauer untersucht. β-Alanin scheint in *Escherichia coli* durch Decarboxylierung von Asparaginsäure zu entstehen, eine Reaktion, die sich durch die strukturell verwandte Cysteinsäure nach W. Shive reversibel hemmen läßt. Die Pantoyl-Hälfte leitet sich möglicherweise vom Valin ab, das nach oxydativer Desaminierung in Dimethyl-brenztraubensäure übergeht, die durch Reaktion mit Formaldehyd in α-Keto-β,β-dimethyl-γ-oxy-buttersäure verwandelt wird. Letztere läßt sich durch gärende Hefe leicht zum d-Pantolacton hydrieren (R. Kuhn und Th. Wieland). Die biochemische Verknüpfung der Spaltstücke gelang mit einem Präparat aus Hefezellen (Th. Wieland und E. F. Möller) sowie mit gewaschenen Kulturen von *Clostridium sept.* (F. J. Ryan).

Von der Hypothese ausgehend, daß Isoleucin die Vorstufe einer „Homo-PS“ sein könne, hat Vortr. aus Methyl-äthyl-brenztraubensäure durch Kondensation mit Formaldehyd die α-Keto-β-methyl-β-äthyl-γ-oxy-buttersäure dargestellt und in die Antipoden gespalten. Nach der phytochemischen Reduktion lieferten diese bei der Kondensation mit β-Alanin zwei diastereomere PS-Homologe, die das Wachstum von Milchsäurebakterien mit 25 bzw. 50% der PS-Wirkung förderten. Damit ist zum ersten Mal ein kräftig wirksames Homologes erhalten worden; bislang geprüfte, andere PS-ähnliche Verbindungen waren viel weniger wirksam. Lediglich α,γ-Dioxy-β-methyl-β-oxy-methyl-butyl-β-alanin besitzt mit ca. 20% nennenswerte Aktivität. Die biologische Spezifität der Pantoyl-Hälfte ist also recht hoch.

An zahlreichen Stellen wurden Anti-PS synthetisiert, um Einblick in den Wirkungsmechanismus zu gewinnen. Sowohl durch Abänderung der β-Alaninhälfte (Pantoylaurin nach R. Kuhn, Th. Wieland und E. F. Möller sowie McIlwain, β-Amino-buttersäure nach Nielsen und Hartelius) als auch des anderen Spaltstücks (z. B. α,γ-Dioxy-β,β-dimethyl-valeryl-β-alanin nach W. Drell und M. S. Dunn, α,γ-Dioxy-β-methyl-β-hexyl-butyl-β-alanin nach Th. Wieland) erhält man spezifische Antagonisten, die anscheinend durch kompetitive Hemmung der Synthese eines komplexen Wirkstoffs oder durch Einbau in einen solchen den Stoffwechsel lahmlegen.

Über den Wirkungsort des Vitamins geben neuere amerikanische Arbeiten (Nachmansohn, Lipmann) Aufschluß, nach denen PS in chemischer Bindung mit Phosphorsäure, Adenin und Pentose das Coferment der Acetylase darstellt, welche aktivierte Essigsäure mit Hydroxyl- (Cholin) oder Amino-Gruppen (Sulfonamide) verknüpfen. Auch die biologische Synthese der Citronensäure, bei der aktivierte Essigsäure mit Oxallessigsäure reagiert (C. Martius), ist PS-abhängig, was durch die enthemmende Wirkung von Citrat bei Cysteinsäure-gehemmten *Escherichia coli* durch Shive dargetan wurde.

Sitzung am 4. März 1948.

F. SEEL, München: *Über eine neuartige Klasse von Elektrolyten in flüssigem Schwefeldioxyd<sup>1)</sup>*.

Es wurde über die Ergebnisse neuerer Leitfähigkeitsuntersuchungen an den „Acylsalzen“ der Art [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [NO]<sup>+</sup> [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> berichtet, welche in verflüssigtem Schwefeldioxyd starke Elektrolyte sind. Durch doppelte Umsetzungen konnten bisher unbekannte Acyl-Derivate dargestellt werden, unter anderen ein Dinitrosyl-nitroprussiat (NO)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO], welches dadurch interessant ist, daß in ihm die NO-Gruppe sowohl innerkomplex, als auch im Kation als Ion NO<sup>+</sup> vorliegt.

Sitzung am 8. Juni 1948.

EMMA WOLFFHARDT, Heidelberg: *Zusammenhang zwischen Molekelbau und Verlauf ausgewählter organischer Reaktionen*.

Vortr. zeigte an Hand der StUARTschen Atommodelle für eine Reihe von Beispielen aus der präparativen und analytischen organischen Chemie den Einfluß sterischer Faktoren auf die Bildungsmöglichkeit und die Eigenschaften organischer Verbindungen. Vor allem wurden die Darstellungsmöglichkeiten stärker verzweigter Isoparaffine, insbesondere die des Triptans (2,2,3-Trimethylbutan) behandelt. Dieser wegen seiner motorischen Eigenschaften interessante Kohlenwasserstoff entsteht bei Synthese aus kürzeren Molekeln, wie z. B. durch Grignardsche Reaktion oder durch Alkylierung von Olefin mit einem Isoparaffin als sterisch stark behinderte Verbindung nur in sehr geringer Ausbeute, da sich durch „Ausweichreaktionen“ hauptsächlich räumlich weniger behinderte Produkte bilden.

Im Gegensatz zu diesen Befunden erhält man ausgezeichnete Ausbeuten an Triptan von ca. 90% durch partielle Entmethylierung von 2,2,3-Trimethylpentan nach V. Haensel und N. V. Ipatieff<sup>2)</sup>, wobei als Nebenprodukt geringe Mengen von 2,3-Dimethylpentan gefunden wurden. Der Abbau der räumlich behinderten Molekel erfolgt also vorwiegend von dem frei beweglichen Ende her unter Erhaltung des kompakten Molekelteiles.

Manche Eigenschaften stark verzweigter Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate lassen sich mit den StUARTschen Modellen und unter Benützung von Analogiebetrachtungen zwanglos erklären, so das starke Rußen von hochverzweigten Isoparaffinen beim Verbrennen und der typisch campher-artige Geruch dieser Verbindungen.

Der Einfluß sterischer Faktoren wurde auch für andere Stoffklassen und Reaktionen gezeigt, so für die Bildung von Aldehyden bei der Oxosynthese, für die Veresterung substituierter Säuren und Alkohole, wobei der Valenzwinkel des Sauerstoffs (110°) besonders beachtet werden muß. —VB 47—

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 125 [1948].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947]; vgl. ergänzend diese Ztschr. 59, 244 [1947] sowie 60, 71 [1948].

<sup>1)</sup> Vgl. F. Seel, Z. Naturforsch. 28, 397 [1947].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 345 [1946].