

verseifenden resp. reduzierenden Einfluß des NaOH und NH_2OH im statu nascendi werden weitere 2 Mol Nitropenta in Pentaerythrit verwandelt, so daß sich ein Verhältnis 3 Mol Nitropenta: 6 Mol $\text{Na}_2\text{S} = 1:2$ ergibt. Das Hydroxylamin zerfällt in der alkalischen Flüssigkeit im Sinne der Gleichung: $3\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, soweit es nicht auf die Nitratgruppen einwirkt. Eingeg. am 15. Juni 1949. [A 227]

Sekundäre Alkylchloride und ihre Bedeutung als Lösungsmittel

Von Dr. H. SCHMITZ, Moers (Niederrhein)

Sekundäre Alkylchloride besitzen als Lösungs- und Extraktionsmittel hervorragende Eigenschaften. Die einfachsten Glieder wie das Isopropylchlorid und das sek. Butylchlorid sind leicht siedende Substanzen, die ein hohes Lösungsvermögen für Fette, Öle und andere mit Wasser nicht mischbare, organische Stoffe besitzen; nachteilig ist ihre Brennbarkeit.

In der folgenden Tabelle werden die wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindungen denen der gebräuchlichsten niedrigsiedenden Lösungsmittel gegenübergestellt:

Substanz	Kp	Dichte 20°	Wasserlöslichkeit
Isopropylchlorid	36,5°	0,8588	0,3% bei 30°
sek. Butylchlorid	68,0°	0,8707	0,1% „ 20°
Äthyläther	36,5°	0,710	7,5% bei 16°
Methylenchlorid	41,6°	1,336	2,0% „ 20°
Chloroform	61,3°	1,489	0,8% „ 20°
Äthylacetat	77,1°	0,899	7,9% „ 15°
Benzol	80,2°	0,874	0,15% „ 15°

Isopropylchlorid

Der Siedepunkt entspricht völlig dem des Äthyläthers. Die Verbindung besitzt diesem gegenüber den großen Vorteil, daß sie keine Peroxyde bildet und ein gefahrloses Arbeiten ermöglicht. In Wasser ist sie kaum löslich, was u. U. sehr nützlich sein kann. Isopropylchlorid ist chemisch weitgehend stabil. Das Halogen ist sehr fest gebunden und reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Alkoholen, Aminen, Säuren oder anderen Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen. Erst bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur gelingt es mit konzentrierter Natronlauge eine Verseifung zu erzwingen. Isopropylchlorid kann daher unbedenklich als Lösungsmittel verwendet werden.

Sek. Butylchlorid

Die günstige Siedelage und die sehr geringe Wasserlöslichkeit lassen sek. Butylchlorid für manche Zwecke als ideales Lösungsmittel erscheinen. Der Verfasser hat in mehr als einjähriger Verwendung von sek. Butylchlorid beim präparativen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie seine Vorteile kennengelernt. Insbesondere hat sek. Butylchlorid weitgehend als Ersatz für Äthyläther gedient. Sein Lösungsvermögen ist beträchtlich, so daß seine Verwendung nur empfohlen werden kann.

Hiermit soll nicht gesagt werden, daß die übrigen Lösungsmittel durch sek. Alkylchloride ersetzt werden können. Es ist klar, daß sie ihre Bedeutung behalten werden. Insbesondere werden die nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffe Methylenchlorid und Chloroform nach wie vor eine Sonderstellung einnehmen. Hier soll nur auf die günstige Eigenschaft längst bekannter Verbindungen hingewiesen werden, die durch die Entwicklung der Technik heute zu leicht darstellbaren Produkten geworden sind und daher eine größere Beachtung verdienen.

Eingeg. am 30. September 1948. [A 172]

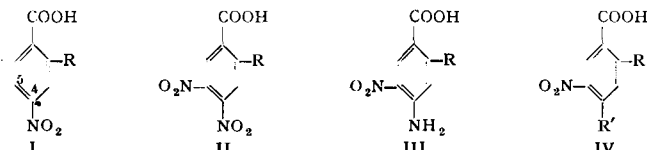
Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft Sommersammlung in Lausanne

am 3./4. September 1949

H. GOLDSTEIN, A. TARDENT, M. URVATER et R. JAUNIN, Lausanne: *Sur les acides méthyl-2-, fluoro-2- et amino-2-dinitro-4,5-benzoiques* (vorgetr. von H. Goldstein).

Die Nitrierung der 2-Methyl-4-nitro-benzoesäure I ($\text{R} = \text{CH}_3$) ergibt die 2-Methyl-4,5-dinitro-benzoesäure II ($\text{R} = \text{CH}_3$) deren Nitro-Gruppe in 4 beweglich ist und sich leicht gegen eine Amino-, Dimethylamino-, Oxy-, Methoxy-Gruppe usw. austauschen läßt. Durch Diazotieren von III ($\text{R} = \text{CH}_3$) entsteht die 2-Methyl-5-nitro-benzoesäure IV ($\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{CH}_3$) welche mit der durch Nitrierung von o-Toluylsäure erhaltenen Säure identisch ist. Dadurch ist die Lage der Nitro-Gruppe in 5 und die Beweglichkeit der Nitro-Gruppe in Stellung 4 bewiesen.



Ebenfalls in Stellung 5 tritt die Nitro-Gruppe bei der Nitrierung der 2-Acetyl-amino-4-nitrobenzoesäure I ($\text{R} = \text{NH}\cdot\text{COCH}_3$) ein. Die Nitro-Gruppe in 4 ist auch hier beweglich und läßt sich durch eine Amino-Gruppe ersetzen. Das Diacetyl-Derivat dieses Diamins III ($\text{R} = \text{NH}_2$) ist identisch mit der durch Oxydation von 2,4-Diacetyl-amino-5-nitrotoluol erhaltenen Säure. Diazotieren und Umsetzen mit KJ ergibt aus II ($\text{R} = \text{NH}_2$) die 2-Jod-4,5-dinitro-benzoesäure II ($\text{R} = \text{J}$). Die Diazo-Gruppe in 2 macht die p-ständige Nitro-Gruppe beweglich, so daß bei der Hydrolyse und anschließendem Erhitzen von II ($\text{R} = \text{N}_2^+\text{X}^-$) mit CuSO_4 leicht die 1,5-Dioxy-4-nitro-benzoesäure entsteht. Wird die Diazotierung in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt, so wird die Nitro-Gruppe 5 durch Cl und $\text{R} = \text{NH}_2$ durch H ersetzt.

Die 2-Fluor-4-nitro-benzoesäure I ($\text{R} = \text{F}$) wird durch Nitrierung in II ($\text{R} = \text{F}$) übergeführt. Bei dieser Verbindung ist hauptsächlich das Fluoratom beweglich, denn mit NH_3 in der Kälte wird die Säure II ($\text{R} = \text{NH}_2$) erhalten. Anilin führt die 2-Fluor-4,5-dinitro-benzoesäure II ($\text{R} = \text{F}$) zuerst in IV ($\text{R} = \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{NO}_2$) und dann in IV ($\text{R} = \text{R}' = \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) über.

J. CHATELAN-FLEURY, Lausanne: *Une méthode de fabrication de la déshydrase lactique.*

Die reversible Dehydrierung der Milchsäure zu Brenztraubensäure ist häufig untersucht worden. In Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoffakzeptor kann dieser Vorgang folgendermaßen formuliert werden:

- 1) Milchsäure + Coferment I = Brenztraubensäure + Coferment I- H_2 .
- 2) Coferment I- H_2 + Diaphorase = Coferment I + reduzierte Diaphorase.
- 3) reduzierte Diaphorase + Methylenblau = Diaphorase + Leukomethylenblau.

Zu 1) ist Milchsäure-apodehydase nötig, so daß im gesamten folgende 3 Enzyme gleichzeitig anwesend sein müssen: Milchsäure-apodehydase, Coferment I oder Coferment I- H_2 und Diaphorase oder reduzierte Diaphorase. Jede dieser Verbindungen kann die globale Reaktion begrenzen.

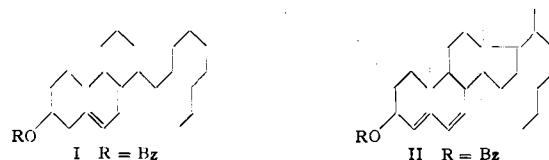
Zur therapeutischen Anwendung von Milchsäuredehydrase wurde ein reines, injizierbares Präparat benötigt. Um zu einem hoch-aktiven Präparat zu gelangen, wird die Reinigungsmethode von Hahn in verschiedenen Punkten verbessert. Als Kontrolle der Anreicherung wird die Methode von Thunberg verwendet, welche auf der Reduktion von Methylenblau beruht.

Untergährige Bierhefe wird nach Maceration mit Toluol bei -5° mit Alkohol-Äther behandelt, wobei alles Cytochrom c denaturiert wird. Der Niederschlag wird nach dem Auflösen kurz auf 53° erhitzt und nach dem Zentrifugieren bei schwach saurer Reaktion einer zweiten Fällung mit Alkohol-Äther unterworfen. Vom Niederschlag wird eine konzentrierte Lösung hergestellt, wobei sich die Proteine abtrennen lassen. Die Katalase läßt sich mit Mn^{2+} und Co^{2+} entfernen, worauf die Lösung steril filtriert wird. Zur Reinheitskontrolle wird der Gehalt an anderen Fermenten und Proteinen bestimmt und das Spektrum aufgenommen. Das trockene Produkt läßt sich länger als einen Monat bei tiefer Temperatur in evakuierten Ampullen aufbewahren ohne seine Aktivität zu verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser.

C. G. ALBERTI, B. CAMERINO und L. MAMOLI †, Mailand: *Ein neues Provitamin D: das $\Delta^5,7$ -Norcholesten-3 β -ol.* (Vorgetr. von B. Camerino).

Die bis jetzt beschriebenen Vitamin-D aktiven Verbindungen besitzen in Stellung 25 oder 24 und 25 eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe. Um daher die biologische Wirkung eines Provitamin-D ohne Verzweigung in Stellung 24 und 25 der Seitenkette mit derjenigen bekannter Provitamine-D zu vergleichen, ist es von Interesse, eine solche Verbindung zu synthetisieren.

Ein bei der Phytosterin-Oxydation entstehendes neutrales Keton, das Δ^5 -Norcholesten-3 β -ol-24-on wird durch Reduktion nach Wolff-Kishner in Δ^5 -Norcholesten-3 β -ol übergeführt. Das Benzoat dieser Verbindung läßt sich leicht nach Ziegler mit N-Brom-succinimid in Allyl-Stellung bromieren. Mit Collidin wird aus der Bromverbindung Bromwasserstoff abgespalten und das $\Delta^5,7$ -Norcholestadien-3 β -ol-benzoat (I) als Hauptprodukt erhalten. Daneben bildet sich in kleiner Menge das isomere $\Delta^4,6$ -Norcholestadien-3 β -ol-benzoat (II). In den Mutterlaugen findet sich stets Ausgangsmaterial (Δ^5 -Norcholestenol) das durch reduktive Entbromung entstanden sein dürfte.



Zum Vergleich der neuen Verbindungen mit bekannten Provitaminen werden die UV-Spektren herangezogen. (I) weist dieselben Banden auf wie 7-Dehydrocholesterin und Ergosterin, deren log ϵ -Werte jedoch bedeutend niedriger sind. Das Acetat von II (das Benzoat ist nicht geeignet, da die Benzoyl-Gruppe im selben Gebiet eine starke Absorption aufweist) zeigt drei Absorptionsmaxima entsprechend denjenigen von $\Delta^4,6$ -Ergostatrien-ol-acetat und $\Delta^4,6$ -Cholestadien-ol-acetat. Das Spektrum der letzteren Verbindung wurde neu aufgenommen, da in älteren Arbeiten nur ein Maximum angeführt ist.