

Zur Ergänzung der Zündversuche wurden auch Versuche über Flammenfortpflanzung in Gemischen von Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen und Luft ausgeführt, und zwar dienten Methan, Äthan, Äthen und Äthin als Zusätze. Maßgebend für diese Versuche war die von Bone, Fraser und Lake¹¹⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß sehr geringe Zusätze von Äthin zu Knallgas die Flammengeschwindigkeit sehr stark erniedrigen und demnach auch die Zündgrenze einengen. Die Flammengeschwindigkeiten wurden in der üblichen Weise¹²⁾ in einem Glasrohr von 2,3 cm lichter Weite gemessen. Die Ergebnisse sind in Bild 4 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß wohl eine relativ starke Beeinflussung der Flammenausbreitung durch die Kohlenwasserstoffe erfolgt. Beobachtungen, die denen von Bone und Mitarbeitern entsprechen, konnten dagegen nicht gemacht werden, und dies steht in Einklang mit unseren Zündversuchen und Feststellungen von Bartholomé¹³⁾.

Zusammenfassung

Durch die vorliegenden Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich die Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch Zusätze von organischen Halogenverbindungen, Alkoholen, Aminen und auch von Kohlenwasserstoffen ganz wesentlich einengen lassen; praktisch mögliche Folgerungen daraus wurden erörtert.

Herrn Prof. Dr. W. Jost, Marburg, danke ich für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Dr. H. Eckener, Friedrichshafen, für materielle Unterstützung der Untersuchungen und verständnisvolle Zusammenarbeit.

Eingeg. am 14. September 1950. [A 308]

Zuschriften

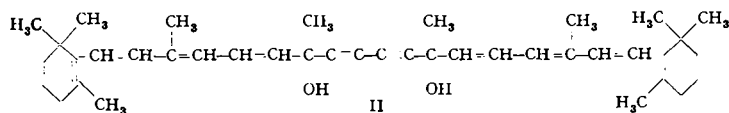
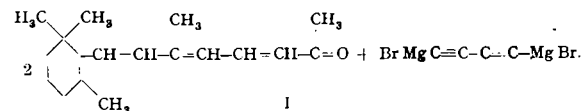
Vierte Totalsynthese des β -Carotins

Von Prof. Dr. H. H. INHOFFEN, Dr. F. BOHLMANN
und Dipl.-Chem. H. J. ALDAG

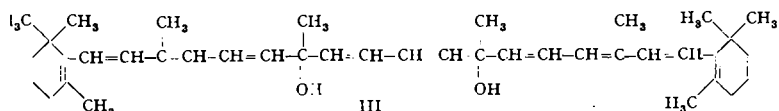
Organisch-Chemisches Institut der TH. Braunschweig

Nachdem von uns im letzten Jahr drei Synthesen des β -Carotins durchgeführt werden konnten¹⁾, möchten wir nachstehend einen weiteren Aufbauweg zu diesem Naturstoff bekanntgeben.

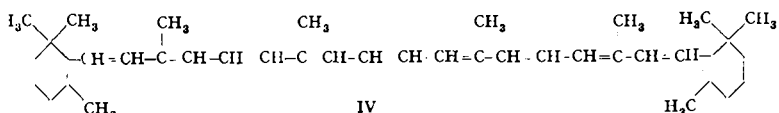
C_{18} -Keton I wurde mit Diacetylen-dimagnesiumbromid zu einem C_{40} -Diindiol der Formel II kondensiert:



und dieses durch partielle Hydrierung der beiden Acetylen-Gruppen in ein C_{40} -Diindiol III übergeführt:



Nach dem Umsatz von III mit P_2J_4 nach Kuhn²⁾ wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem sich durch chromatographische Auftrennung leicht β -Carotin IV vom Fp. 179,5–180,5° isolieren ließ:



$\lambda_{\text{max}} = 430, 452, 480 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 100000, 146000, 128000$ (in Petroläther). Die ausführlichen Ergebnisse erscheinen in Kürze an anderer Stelle.

Eingeg. am 1. März 1951 [A 338]

¹⁾ H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Abhandl. d. Brschwg. Wiss. Ges. 1950, 11, 75; H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram u. H. Pommer, Chemiker-Z. 74, 285 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Chemiker-Z. 74, 309 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 569, 237 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Westphal, ebenda 570, 69 [1950]; H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, ebenda 570, 54 [1950]; H. H. Inhoffen, F. Bohlmann u. G. Rummert, ebenda 571, 75 [1951].

²⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1889 [1938].

Literatur

- ¹⁾ W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen; Berlin 1939. B. Lewis u. G. v. Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases; Cambridge 1939, sowie die neuere Literatur: J. O. Hirschfelder u. Mitarb., zuletzt in: III. Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena; Baltimore 1949, S. 121 ff. K. Bechert, Ann. Physik. (6) 4, 191 [1948]. E. Bartholomé u. C. Hermann, Z. Elektrochem. 54, 165 [1950] sowie die in den 3 letzteren Arbeiten zitierten Untersuchungen.
- ²⁾ C. N. Hinshelwood u. Mitarb., Proc. Roy. Soc. [London] A185 ff. [1945] ff.
- ³⁾ W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen; Stuttgart 1936, sowie diese Ztschr. 53, 419 [1940]. A. L. Henne u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. ab 1934 u. J. H. Simons u. Mitarb., ebenda ab 1938.
- ⁴⁾ W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen; Stuttgart 1936 sowie Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].
- ⁵⁾ O. Ruff, Die Chemie des Fluors; Berlin 1920.
- ⁶⁾ M. Bodenstein, Z. physik. Chem. B 7, 387 [1930].
- ⁷⁾ A. Weißweiler, Z. Elektrochem. 42, 499 [1936].
- ⁸⁾ J. H. Burgoyne u. G. Williams-Leir, Proc. Roy. Soc. [London] A 193, 525 [1948].
- ⁹⁾ H. Le Chatelier u. O. Boudouard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 126, 1344, 1510 [1898].
- ¹⁰⁾ Vgl. die analogen Erörterungen von E. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 68, 118 [1949].
- ¹¹⁾ W. A. Bone, R. P. Fraser u. F. Lake, Proc. Roy. Soc. [London] A 131, 1 [1931].
- ¹²⁾ Vgl. W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen; Berlin 1939, S. 89 ff.
- ¹³⁾ E. Bartholomé, Z. Elektrochem. 53, 191 [1949].
- ¹⁴⁾ J. B. Senderens, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 151, 394 [1910].
- ¹⁵⁾ R. Willstätter u. J. Bruce, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4456 [1907].
- ¹⁶⁾ F. Swarts, Mém. cour. et ant. Mém. publ. par l'Acad. Roy. Belgique 61, 44 [1901].
- ¹⁷⁾ F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belgique 24, 309 [1893].
- ¹⁸⁾ F. Swarts, ebenda 1909, 728.
- ¹⁹⁾ E. G. Locke, W. R. Brode u. A. L. Henne, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1727 [1934].
- ²⁰⁾ W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].
- ²¹⁾ Vgl. 19) sowie H. S. Booth, W. L. Mong u. R. E. Buchfield, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2231 [1933].
- ²²⁾ O. Ruff u. O. Bretschneider, Z. anorg. allg. Chem. 210, 178 [1933].
- ²³⁾ L. Meslans, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 111, 882 [1890].
- ²⁴⁾ A. L. Henne, A. M. Whaley u. J. K. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3478 [1941].
- ²⁵⁾ Nachträglich in gleicher Weise gefunden von ²⁴⁾.

Synthese von Oligopeptiden unter zellmöglichen Bedingungen

Von Prof. Dr. TH. WIELAND und WERNER SCHÄFER*), Mainz
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Die Ester von Aminosäuren reagieren beim Erwärmen oder während des monatelangen Aufbewahrens bei Zimmertemperatur zu Diketopiperazinen. Daneben bilden sich auch niedere Peptide, die Brockmann und Musso¹⁾ vor kurzem beim Glycinester durch Papierchromatographie nachgewiesen und identifiziert haben. Brenner, Müller und Pfister²⁾ konnten zeigen, daß die Inkubation der Ester aus verschiedenen Aminosäuren und einigen Alkoholen mit Chymotrypsin oder Pepsin zur Synthese von Peptiden führt. Bei diesen Umsetzungen erweisen sich, die Ester als energiereiche Verbindungen; die Spaltung der Esterbindung deckt den zur Knüpfung der Peptidbindung nötigen Energieaufwand. Mit einer größeren Abnahme der freien Energie ist bekanntlich die Spaltung der Anhydrid-Bindung verbunden, wovon man häufig zu Peptidsynthesen Gebrauch macht (vgl. ³⁾). Es wurde nun gefunden, daß die Ester von Aminothio-carbonsäuren, Verbindungen, die in ihrem Verhalten zwischen den O-Estern und Anhydriden (hier aus der Säure HSR) stehen, gleichfalls miteinander zu Peptiden reagieren, wenn man die schwach alkalischen wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur 10–20 h stehen läßt. So zeigt Aminothioessigsäure-phenylester (Glycynthiophenylester), unter den beschriebenen Bedingungen aufbewahrt, im Papierchromatogramm sehr deutlich die niederen Polyglycine, die mit Ninhydrin zunächst als gelbbraune, später violette Flecken von kleinerem R_f als Glycin (in einer sek. Butanol-Ameisensäure-Wassermischung) erscheinen (A in Bild 1). Setzt man zum selben Ansatz von Anfang an eine andere Aminosäure, z. B. Valin zu, so zeigen sich im

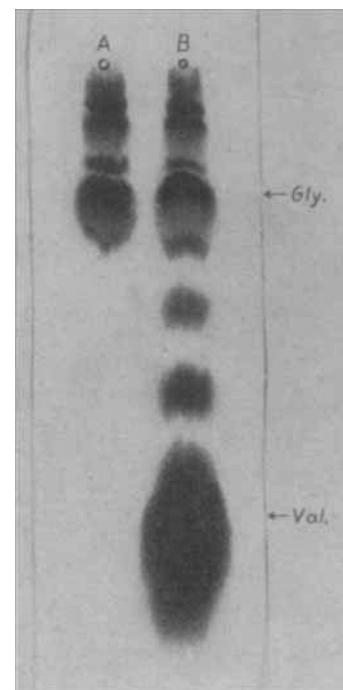


Bild 1

Polyglycine, die mit Ninhydrin zunächst als gelbbraune, später violette Flecken von kleinerem R_f als Glycin (in einer sek. Butanol-Ameisensäure-Wassermischung) erscheinen (A in Bild 1). Setzt man zum selben Ansatz von Anfang an eine andere Aminosäure, z. B. Valin zu, so zeigen sich im

^{*)} Teil der Diplomarbeit von W. Schäfer, Mainz 1951.

¹⁾ Naturwiss. 38, 11 [1951].

²⁾ Helv. Chim. Acta 33, 568 [1950].

³⁾ Th. Wieland, diese Ztschr. 63, 7 [1951].