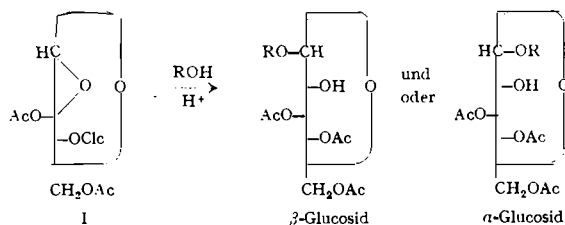


bezeichneten Verbindung. Daraus ergibt sich, daß die Konfigurations-zuteilung der 4-Oxy-cholestane bis heute auf einer falschen Grundlage beruhte.

Unter Standardbedingungen wurden auch die Verseifungsgeschwindigkeiten der epimeren 2-, 3- und 4-Acetoxy-cholestane bestimmt. Die Resultate dieser Untersuchungen stehen in bestem Einklang mit den Erwartungen, wie sie sich aus den Modellbetrachtungen ergeben und stützen daher die synthetischen Versuche in vorzüglicher Weise.

**E. HARDEGGER** und **H. LEEMANN**, Zürich: *Synthesen mit Triacetylglucosan-(1,2)(1,5)*. (Vorgetr. von E. Hardegger).

Die von starken Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , p-TsOH) katalysierte Anlagerung von ROH (Alkohole, Phenole, Säuren) an 3,4,6-Triacetylglucosan (I) ergibt die stereoisomeren Derivate der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucose.



Der Äthylenoxyd-Ring wird immer zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem Sauerstoff geöffnet. Der sterische Verlauf der Anlagerung zu  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucosiden läßt sich nach den vorläufigen Untersuchungen nicht beeinflussen. Die acetylierten Rohprodukte der Monosaccharide sind mindestens 90% optisch rein.

Bei der Umsetzung von 1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. 3,4,6-Triacetylglucosan und Verseifung der Acetyl-Gruppen konnte in 45% Ausbeute die physiologisch wichtige D-Glucose-1 $\alpha$ -phosphorsäure (Cori-Ester) gefaßt werden. Bei der Umsetzung des Glucosans mit Geraniol bzw. L-Menthol entstehen die  $\beta$ -Glucoside. Oleanolensäure-methylester ergibt bei der Reaktion das  $\alpha$ -Glucosid. Aus dem Reaktionsprodukt von  $\beta$ -1,2,3,6-Tetraacetylglucose mit I konnte nach Acetylieren in 10proz. Ausbeute Cellobiose- $\beta$ -octaacetat isoliert werden. Ein nicht kristallisiertes Tetraacetyl-glycosid ließ sich in 40proz. Ausbeute aus d,l- $\alpha$ -Tocopherol herstellen, während aus Vitamin A und aus Tribromäthanol in analoger Weise keine Glucoside aufgebaut werden konnten. In sehr geringer Ausbeute (3proz.) ließ sich aus Phenolphthalein und I ein kristallines, nicht näher untersuchtes Mono-glucosid-tetraacetat herstellen.

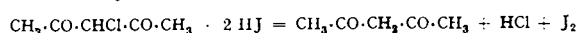
**W. FEITKNECHT** und **H. ZBINDEN**, Bern: *Protonenwanderung in Metallhydroxydkristallen*. (Vorgetr. von W. Feitknecht).

Frühere Untersuchungsergebnisse des Vortr. ließen erkennen, daß wahrscheinlich auch die Wasserstoffatome in gewissen Metallhydroxydkristallen in einer Wechselwirkung mit der Umgebung stehen. Der Beweis ließ sich an Magnesiumhydroxyd erbringen. Es zeigte sich nämlich, daß dieses in schwerem Wasser leicht bis 60proz. Wasserstoff gegen Deuterium austauscht. Der Austausch wurde durch die Änderung der Dichte des Wassers verfolgt, welche schon bei Zimmertemperatur mit relativ großer Geschwindigkeit erfolgt. H. [VB 273]

## Rundschau

Die Halbwerts-Zeit von  $^{82}Br$  wurde von **F. P. W. Winteringham** zu  $35,1 \pm 0,13$  h bestimmt. Das Brom wurde durch Bestrahlung von reinstem Monobrombenzol im Harwell-pile erhalten; Verunreinigung mit  $^{32}P$  oder  $^{35}S$  (aus Cl) ist daher ausgeschlossen. Die früheren differierenden Werte (Snell:  $33,9 \pm 0,1$  h; Berne:  $36,0 \pm 0,1$  h) waren vermutlich durch Verunreinigung des Broms mit Chlor gefälscht. (Nature [London] 167, 154 [1951]). —J. (1207)

Zur Gehalts-Bestimmung des Braunersteins und generell des vierwertigen Mangans neben dreiwertigem benutzt **W. F. Fyfe** den Zerfall des aus Mangandioxyd und Salzsäure entstehenden Mangan(IV)-chlorides in Mangan(III)-chlorid und Chlor. Das dreiwertige Mangan gibt mit Acetylaceton einen stabilen Komplex, das abgespaltene Chlor substituiert das im Überschuß vorhandene Acetylaceton, das weitgehend in der Enolform vorliegt. Das 3-Chlor-acetylaceton wird mit Jodwasserstoffsäure wieder zum Acetylaceton reduziert, wobei nach der Gleichung



Jod frei wird. Dieses wird titriert und ist jeweils einem Mn(IV)-Ion äquivalent. Der Fehler der Analysen, die, da die Reduktion des chlorierten Acetylacetons eine Zeitreaktion ist, etwa 2 h benötigen, ist in Abwesenheit von Fe(III)-Ion maximal 0,2%. (Analyt. Chemistry 23, 174 [1951]). —J. (1211)

Gelöster Sauerstoff ist die Ursache für den Korrosionsschutz von Eisen durch verdünnte Laugen. Durch heterogene Reaktion der Oberflächen-Atome des Eisens mit dem Sauerstoff bildet sich, wie **M. J. Pryor** und Mitarb. fanden, ein feiner Oberflächenfilm von  $\gamma-Fe_2O_3$ . Die gleiche Rolle spielt der Sauerstoff auch beim Korrosionsschutz mit Phosphat.

## GDCh-Örterverband Kiel

28. Januar 1951: Festsitzung zu Ehren von Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Diels anläßlich seines 75. Geburtstages.

**K. W. ROSENMUND**, Kiel: *Über Darstellung und pharmakologische Wirkung einiger Arylalkylamine*.

Bei einer Anzahl neu dargestellter  $\beta$ -Phenyläthylamine der allgem. Formel  $R \cdot Ph \cdot CH_2 \cdot CH(R') \cdot NX_2$

(Ph = Phenylrest, der durch OH-Gruppen substituiert sein kann; R und R' = Alkylrest) zeigt die pharmakologische Prüfung, daß die normale blutdrucksteigernde Wirkung des  $\beta$ -Phenyläthylamins durch den Eintritt von Alkylgruppen, gleichgültig ob in den Kern oder in die Seitenkette, erheblich geschwächt wird. In extremen Fällen tritt an Stelle der Blutdrucksteigerung eine Senkung auf. In solchen Fällen, in denen eine Herabsetzung der Blutdruckwirkung bekannter Arzneimittel erwünscht ist, kann dies bei einigen von ihnen durch Einführung von Alkylresten tatsächlich erreicht werden.

**H. MARTIN**, Kiel: *Über eine neue Reaktion des Chlordioxyds*.

Während Phosphortrifluorid mit Chlordioxyd bei Zimmertemperatur nicht reagiert, findet beim Einleiten von Chlordioxyd in eine Phosphortrichlorid-Atmosphäre fast augenblickliche Umsetzung unter Emission von Chemilumineszenzlicht statt. Die Untersuchung der neben Phosphorpentachlorid überwiegend Phosphoroxychlorid liefernden Reaktion nach dem Prinzip der hochverdünnten Flamme macht es wahrscheinlich, daß der Vorgang  $PCl_3 + ClO_2 \rightarrow POCl_2 + OCl$

der mit hoher Stoßausbeute verlaufende Primärprozeß ist.

**W. KLEMM**, Kiel: *Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur*.

Nach Messungen von **H. Spitzer** ist die Dichte von geschmolzenem Germanium um 4% größer als die von festem Ge bei Zimmertemperatur. Die Ausdehnung beim Erstarren beträgt 6%. Flüssiges Tellur besitzt nach Messungen von **W. Lingenberg** und **H. J. Junker** ein Dichtemaximum, das dicht oberhalb der Erstarrungstemperatur liegt. An unterkühltem Te kann man den Dichteanstieg bei Temperaturerniedrigung deutlich verfolgen.

**R. GREWE**, Kiel: *Eine neue Methode zur präparativen Darstellung des Lumicolchicins*.

Bei der Bestrahlung wäßriger Colechiein-Lösungen läßt sich unter bestimmten Bedingungen das Bestrahlungsprodukt in sehr guter Ausbeute (95% d.Th.) gewinnen. Dieses Produkt besteht aus mindestens 3 konstitutionell verschiedenen Stoffen von der gleichen Zusammensetzung  $C_{25}H_{28}O_8N$ , die wir  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Lumicolchicin nennen, und die sich durch Schmelzpunkt, optische Drehung und UV-Absorptionsspektrum, sowie durch ihr chemisches Verhalten voneinander unterscheiden. Der Bestrahlungsvorgang ist also wesentlich komplizierter als ursprünglich angenommen worden war<sup>1)</sup>. Da die Bestrahlungsprodukte, noch stark ungesättigten Charakter zeigen, kann die ursprüngliche Annahme, daß es sich um einen Aromatisierungsvorgang handelt, nicht aufrecht erhalten werden. [VB 267]

<sup>1)</sup> Naturwiss. 33, 187 [1946].

Das Eisen wird bei pH-Werten über 7,25 passiv und ist folglich unangreifbar, während bei Sauerstoff-Ausschluß die Korrosion dauernd weitergeht, allerdings vom sauren zum alkalischen stetig abfallend. Das Korrosionsprodukt in Abwesenheit von Sauerstoff besteht aus farblosen Kristalltafeln. (Nature [London] 167, 156 [1951]). —J. (1208)

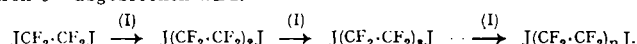
Eine jodometrische Chlorid-Titration beruht auf folgender Reaktion:  $NaCl + AgJO_3 = AgCl + NaJO_3$ . Lösliches Jodat macht aus saurer Kaliumjodid-Lösung Jod frei, das mit Thiosulfat titriert wird. 6 Atome Jod entsprechen einem Atom Chlorid. Zu dieser Methode von **E. J. King** werden gebraucht: 1) eine Lösung von 1,8%  $AgJO_3$  in n  $NH_3$ -Lösung. Vor Gebrauch werden 5 ml davon mit dem gleichen Volumen n  $H_2SO_4$  gefällt, das  $AgJO_3$  abzentrifugiert und wieder in 5 ml 0,3 n Ammoniak gelöst. Es ist dann frei von löslichem Jodat. 2) eine Lösung von 57 ml konz. Ammoniak in 1 l Wasser (n  $NH_3$ ). 3) Kaliumjodid, 2% in Wasser. 4) 0,005 n Natriumthiosulfat. Zur Entweißung biologischen Materials wird Phosphorwolframsäure verwendet (aus 4,2 g Natrium-wolframat in 1 l 0,15 n Phosphorsäure); sie erhält man durch Verdünnen von 10 ml der konzentrierten auf 1 l mit Wasser. Zu 0,2 ml Plasma werden 0,5 ml der ammoniakalischen Silberjodat-Lösung und 3,3 ml Phosphorwolframsäure-Lösung gegeben, die Mischung gut geschüttelt und filtriert. 1 ml des Filtrats wird mit 1,0 ml KJ-Lösung versetzt und gegen Stärke-Indikator mit Thiosulfat titriert. (Biochemie. J. 48, 51 [1951]). —J. (1212)

Die Flüssigkeits-Gas-Verteilungschromatographie haben **A. T. James** und **A. J. P. Martin** an verschiedenen Substanzen untersucht. Da im allgem. das Dampfdruck-Verhältnis zweier Homologer größer ist als die Verteilungskoeffizienten, sollten Gas-Flüssigkeits-Verteilungen besondere Trenneffekte haben. Dies konnte bei Mischungen der niederen

Fettsäuren nachgewiesen werden. Die Methode ist aber selbstverständlich sehr viel universeller verwendbar. Die Apparatur besteht aus einem 120 cm langen Glasrohr von 4 mm innerem Durchmesser, das an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist, die mit einer Titrierzelle verbunden ist. Die Chromatographie-Röhre ist mit einem Vakuum-Mantel isoliert und enthält Kieselgur als Träger der flüssigen Phase die dann aus Paraffin-Stearinsäure besteht, oder Celite, wenn Silicone als flüssige Phase verwendet werden. Die Substanzmischung wird durch einen Stickstoff-Strom mit konstanter Geschwindigkeit durch die Packung geschickt. Die Temperatur wird so eingestellt, daß die Partialdrücke der Substanzen zwischen 10 und 100 mm liegen. Folgende Säuren wurden in 0,5 mg-Mengen getrennt: Ameisen-, Essig-, Propion-, n- und iso-Butter-, Valerian-, Hexan-, Heptan- und Octan-Säure. Im allgem. kommen die Substanzen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte, wenn nicht, wie beim Tri- und Mono-methylamin die Assoziation an der stationären Phase (Undecanol-Diäthanolamin) erheblich von der zwischen den eigenen Molekeln abweicht. (Biochemie. J. 48, proc. VII [1951]).

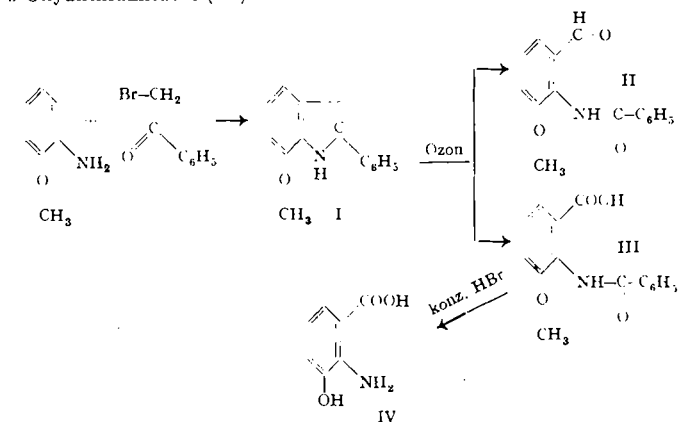
—J. (1213)

**Fluor-Kohlenwasserstoffe, Perfluoralkyl-halogenide und Perfluor-Grignard-Reagentien synthetisiert R. H. Haszeldine.** Bei der Reaktion von Trifluor-jodmethan,  $\text{CF}_3\text{J}$ , mit Tetrafluor-äthylen  $\text{CF}_2\text{CF}_2$  (I) entstehen Verbindungen der allgem. Form  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{J}$ . Es wurde die gesamte homologe Reihe mit n bis 12 isoliert. Da Pentafluor-jodäthan  $\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_2\text{J}$  mit (I), analog  $\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{J}$  ergibt, lassen sich somit sämtliche Verbindungen der Form  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{J}$  mit n = 0–12 darstellen. Die kurzketigen Polymeren von (I) können in sehr guten Ausbeuten und in jedem beliebigen Polymerisationsgrad hergestellt werden durch Erhitzen von (I) mit Tetrafluor-dijod-äthan,  $\text{JCF}_2 \cdot \text{CF}_2\text{J}$ , das aus (I) mit Jod erhalten wird; denn durch Zerfall entsteht daraus das Radikal  $\text{JCF}_2\text{CF}_2^\cdot$ , das mit (I) eine Kettenreaktion eingeleitet, die schließlich durch  $\text{J}^\cdot$  abgebrochen wird.

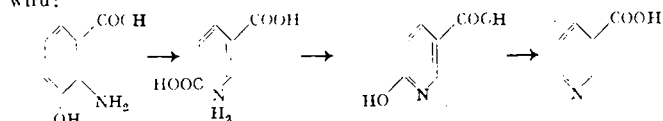


Als Nebenprodukt entsteht ein cyclisches Dimeres des Tetrafluor-äthylens. Der genaue Mechanismus ist noch nicht bekannt. Es können auch Doppelradikale  $+\text{CF}_2\text{CF}_2^\cdot$  darin eine Rolle spielen. Hochgradig Polymere werden erhalten beim direkten Erhitzen von (I) mit Jod. Die niedrigen Glieder dieser homologen Reihe sind flüssig, die höheren wachsartig. Sie sind, langkettig, sehr stabil. Die niederen zerfallen aber durch Einwirkung von UV-Licht und polymerisieren dann weiter. Aus den Verbindungen  $\text{J}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{J}$  (II) können durch Erhitzen mit stickstoff-verdünntem Fluor die entspr. Fluorjodide  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{J}$  dargestellt werden, besonders leicht durch Behandlung mit Antimonpentafluorid bei normalem Druck. Im Autoklaven entstehen die perfluorierten Alkyle, die bis zu  $\text{C}_{18}\text{F}_{38}$  erhalten wurden. Das Jod-Atom in (II) ist positiv und kann durch Wasserstoff beim Behandeln mit alkoholischem Alkali ersetzt werden, ebenso photochemisch, auch durch Brom oder Chlor, wobei auch gemischte Halogenide entstehen  $\text{X}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{Y}$ . Die Verbindung  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10-13}\text{J}$  kann mit Magnesium zu den Grignard-Verbindungen umgesetzt werden, aus denen dann durch  $\text{CO}_2$  die entspr. Säuren  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10-13}\text{COOH}$  erhalten werden, aber auch die bisher unbekannten primären Perfluor-alkohole werden daraus durch Oxydation synthetisiert, die tertiären durch Reaktion des Grignard-Reagens mit Perfluor-Ketonen. (Nature [London] 167, 139 [1951]). —J. (1206)

**Synthese und biologischen Abbau der 3-Oxyanthranilsäure** beschreiben C. Mentzer, D. Molho und Y. Berguer. Sie gehen vom o-Anisidin aus, welches nach Möhlau (Ber. dtsch. Chem. Ges. 14, 173 [1881]) mit Bromacetophenon in das 2-Phenyl-7-methoxyindol (I) übergeführt wird. Ozonisation von (I) liefert den Aldehyd (II) zusammen mit der Säure (III). Letztere geht nach Abspaltung der Benzoyl- und Methyl-Gruppe in die 3-Oxyanthranilsäure (IV) über.



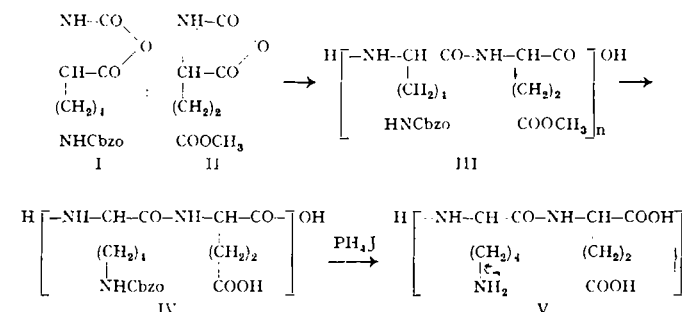
(IV) soll die Muttersubstanz der Nicotinsäure sein, welche im lebenden Organismus nach Ansicht der Verfasser nach folgendem Schema gebildet wird:



(Bull. Soc. Chim. France 1950, 782). —Pf.

(1167)

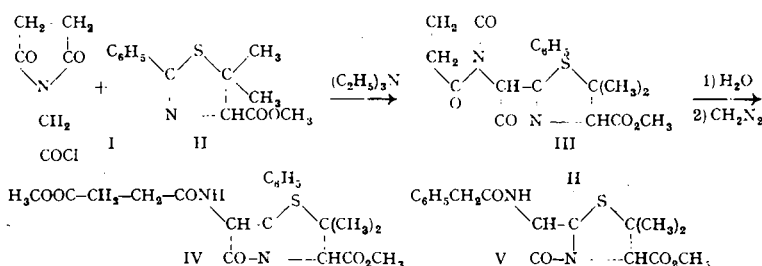
**Ein amphoterer Polypeptid** wurde von S. Akabori, H. Tani und J. Noguchi synthetisiert. Es besteht aus Lysin-Glutaminsäure in ungefähr gleichem Molekularverhältnis. Eine Mischung von 5,5 g  $\epsilon$ -N-carbobenzoyl-L-Lysin- $\alpha$ -N-carboanhydrid (I, Fp 100°) und 5,5 g  $\epsilon$ -Methyl-L-glutaminsäure-N-carboanhydrid (II, Fp 100°) wird 100 h auf 98–99° erhitzt. Lösemittel ist Phenyllessigester. Das Polymere (III) wird als gelatinöser Niederschlag erhalten, es wurde zu (IV) mit Alkali verseift (hell-gelbe körnige Masse) und die Carbobenzoxy-Gruppe mit Phosphoniumjodid reduziert. Es entsteht das Hydrojodid des amphoteren Polypeptids als farblose, hygroskopische Substanz (V, 2,5 g). Sie ist in Wasser und Alkohol löslich, läßt sich aussalzen und gibt eine stark positive Biuret-Reaktion. Der isoelektrische Punkt liegt bei  $\text{pH}$  6,8. Das osmotrisch bestimmte Molekulargewicht beträgt ca. 5700.



(Nature [London] 167, 159 [1951]). —J.

(1209)

**Die Totalsynthese des 5-Phenyl-penicillins** gelang J. O. Sheehan und Mitarbb. Es wurde 5-Phenyl-Penicillin mit der vollständigen Struktur des natürlichen Penicillins mit dem kondensierten Thiazol- $\beta$ -Lactam-Ring und allen Substituenten nach der unten angegebenen Reaktionsfolge erhalten. Durch Kondensation von Methyl-2-phenyl-5,5-dimethyl-2-thiazolin-4-carbonsäure-ester (I) mit Succinimido-acetylchlorid (II) und Triäthylamin wurde 4-Carbomethoxy-5,5-dimethyl-2-phenyl- $\alpha$ -succinimido-2-thiazolidin-essigsäure- $\beta$ -lactam (III) synthetisiert, Fp 187° (13% Ausbeute). Alkalische Hydrolyse und Veresterung mit Diazomethan ergab



Methyl-5-phenyl-(2-carbomethoxyäthyl)-penicillinat (IV). Zum Vergleich ist die Formel des Penicillin G-Methylesters (Methyl-benzyl-penicillinat) angegeben (V). (IV) schmilzt bei 131–132° und besitzt ein dem Penicillin G Methylester nahezu gleiches Infrarot-Spektrum. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3828 [1950]). —J. (1192)

**Methyl-Cellosolve (Äthylenglykol-monomethyl-äther) als Lösemittel bei der Papierchromatographie der Aminosäuren** empfiehlt A. E. Bender. Es ist mit Wasser vollständig mischbar. In einer Mischung damit im Verhältnis 9:1 zeigen die Aminosäuren etwas höhere  $R_F$ -Werte als in Collidin. Die  $R_F$ -Werte sind hier unabhängig von der Temperatur, da diese Phase keine Mischungslücke besitzt. Für die Chromatographie braucht das Rohprodukt nicht gereinigt zu werden. (Biochemie. J. 48, proc. XV [1951]). —J. (1210)

**Die Twitchell-Hydrolyse der Fette** mit verdünnter Schwefelsäure unter Verwendung von Katalysatoren (Twitchell-Reagens) findet nach L. Hartman nicht an der Grenzfläche Öl-Wasser statt, sondern die Reaktion ist homogen (L. Lascaray, Ind. Engng. Chem. 47, 786 [1949]) und findet in der Öl-Phase statt unter Wirkung des in dieser enthaltenen gelösten Wassers. Kinetisch handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung. Die gewöhnlich festzustellende Induktions-Periode läßt sich unterdrücken durch anfänglichen Zusatz einer stärkeren Schwefelsäure. Es ist so auch möglich, den Twitchell-Prozeß kontinuierlich zu gestalten. (Nature [London] 167, 199 [1951]). —J. (1214)

**O-Benzylphenol ist ein neuartiges Desinfektionsmittel gegen Tuberkelbazillen**, welches besonders für Raum- und Wäschedesinfektion empfohlen wird. Es kommt als „Delegol-Bayer“ in den Handel. Wie W. Wilde berichtet, wachsen Tuberkelbazillen nach 2-stündiger Behandlung mit einer 0,25proz. „Delegol“-Lösung auf Nährböden nicht mehr an. Auffällig ist, daß die Wirksamkeit des Benzylphenols in größerer Verdünnung stark absinkt; in einer 0,20proz. „Delegol“-Lösung sind die Tuberkelbazillen erst nach 14 h inaktiviert. Der Tierversuch zeigte, daß allerdings erst nach 20 h Verweilen in 0,20proz. „Delegol“-Lösung alle Erreger abgetötet sind. Injektionen von „Delegol“-Verdünnungen wurden von den Versuchstieren reaktionslos vertragen. (Med. Klinik 46, 239 [1951]). —Pf. (1219)