

b) Abnahme des Gebrauchsfilters mit der Betriebszeit: Vielfach wird behauptet, daß die NVK von Betriebsfiltern mit der Betriebszeit abnimmt. Bild 8 zeigt,

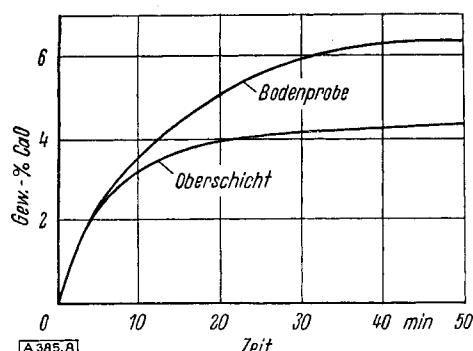


Bild 8. Kapazität eines Austauschers (nach längerer Betriebszeit)

dass dieses für die Oberschicht des Betriebsfilters, nicht aber für seine untersten Lagen zutrifft. Da die Kurven anfangs zusammenfallen, die Austauschgeschwindigkeiten also gleich sind, muß man annehmen, daß die Kornoberfläche auch der oberen Filterschichten an sich noch in Ordnung ist, daß aber die Poren des Kornes verstopft werden,

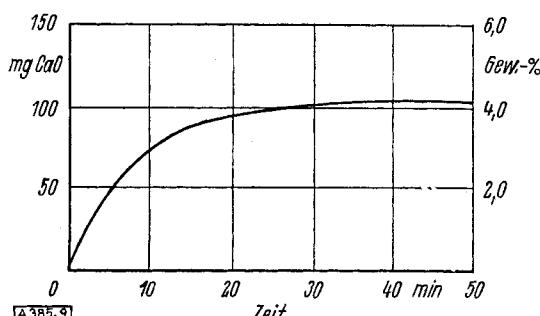


Bild 9. Aufnahme von Fe^{3+}

das Wasser also nicht mehr in das Innere einzudringen vermag. Das Korn der unteren Schichten ist dagegen noch gut erhalten. Bei einem Austausch des Filters braucht man also nur die oberen Schichten zu erneuern, während die unteren Schichten im Filter verbleiben können.

c) Der Austausch von Fe^{3+} -Ion: Vielfach tritt die Frage auf, ob die Harz-Filter auch Fe^{3+} -Ion austauschen. Wie Bild 9 beweist, ist der Austausch nicht schlechter als der für Kalk.

d) Der Austausch von Kalk- und Magnesiumhärte nebeneinander: Verschiedenen Austauschern wurde Magnesia zu Kalkhärte im Verhältnis 1:4,5 angeboten. Wie die Tabelle 2 zeigt, wird im Austausch das Verhältnis 1:4,5 auch wieder gefunden. Manchmal verschiebt es sich allerdings augenscheinlich zu geringeren Kalkmengen.

Harz	Verhältnis der aufgenommenen Härten
Nr. 1 H — Aust.	1 : 4,66
" 2 Na — "	1 : 4,84
" 3 H — "	1 : 4,05
" 4 H — "	1 : 3,5
" 5 Na — "	1 : 4,7
Z 34 H — "	1 : 3,84
Na — "	1 : 4,55
267 H — "	1 : 3,80
Na — "	1 : 4,0
Z 283 H — "	1 : 3,53
K S	1 : 4,77
C	1 : 4
P	1 : 4,25
Orsazid	1 : 4,6
K	1 : 4,9

Tabelle 2

Diese Harze sind also imstande, die Magnesiahärte bevorzugt auszutauschen. Die Ursache ist noch ungeklärt.

Eingeg. am 6. August 1951 [A 385]

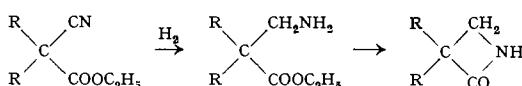
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Göttingen

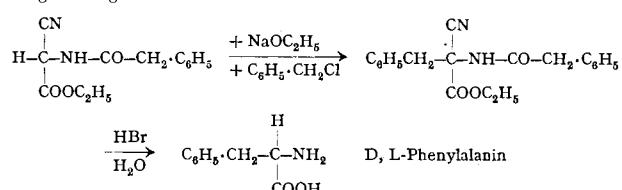
am 6. Dezember 1951

G. EHRHART, Frankfurt-Höchst: Über Aminosäuren.

Substituierte Cyanessigester gehen nach ihrer Hydrierung mit Grignard-Reagens eigenartigerweise verhältnismäßig glatt unter Alkohol-Abspaltung in β -Lactame über (W. Bestian):

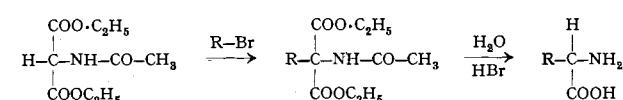


Die Übertragung dieser Reaktion auf Acyl-amino-cyanessigester, im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen in der Penicillin-Reihe von Interesse, ist nicht ohne weiteres möglich. Dagegen erwiesen sich die Acyl-amino-cyanessigester als sehr vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial für Aminosäure-Synthesen, bes. da das H-Atom des Essigsäure-Restes in Gegenwart von Alkoholat leicht mit verschiedenen Halogen-Verbindungen umgesetzt werden kann:



Auf diesem Wege sind auch α , β -Diaminosäuren und α , β -Diamine zugänglich. Analog kann der Acyl-aminomalonester

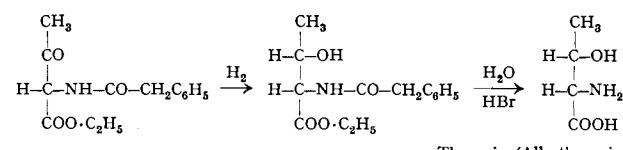
herangezogen werden, wie auch von amerikanischen Autoren mitgeteilt wurde (Albertson u. Mitarb.).



Diese Arbeitsweise leistete besonders bei der Synthese des Tryptophans gute Dienste.

Mit beiden Methoden, bes. der Acyl-amino-cyanessigester-Methode, sind eine Reihe bisher unbekannter α -Aminosäuren der Naphthalin- und der Heterocyclen-Reihe hergestellt worden.

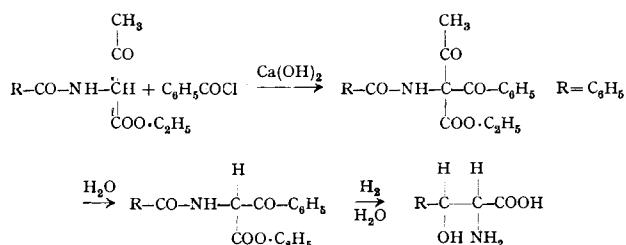
Bei der Synthese der sich vom Serin ableitenden Aminosäuren treten jedoch nach diesem Verfahren Schwierigkeiten auf. Nimmt man nun aber als Ausgangsmaterial Acyl-amino-acetessigester, läßt sich z. B. Threonin bzw. Allo-threonin wesentlich leichter darstellen. Man reduziert den Ester am Ni-Kontakt und spaltet das Reaktionsprodukt anschließend mit HBr:



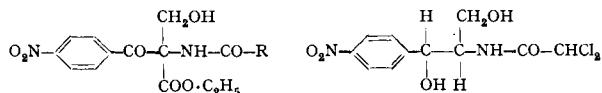
Threonin (Allo-threonin)

Um zu homologen oder substituierten Verbindungen zu gelangen, kann der Acyl-amino-acetessigester acyliert werden. Die Kondensation gelingt bei Gegenwart von frisch gefälltem Kalk besonders gut, nicht aber mit Alkali oder Alkoholat, durch welche Acylamino-acetessigester sehr leicht gespalten wird. Mit Benzoyl-

chlorid wird, nach Abspaltung eines Säurerestes, Reduktion und Verseifung, Phenylserin erhalten:



An Acyl-amino-benzoylessigester läßt sich äußerst leicht Formaldehyd anlagern. Man gelangt damit in eine neue Reihe interessanter Verbindungen, die mit dem Chloromyctein in engem Zusammenhang stehen.



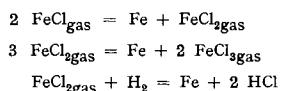
Substituierte Phenylserine sind besonders durch Alkali, aber auch durch Säuren oft sehr leicht spaltbar und liefern als Spaltprodukte α -Aminosäuren. Dadurch liegt der Gedanke nahe, daß bei den normalerweise unter energischen Bedingungen ablaufenden Hydrolysen von Peptiden auch eventuell vorhandene Phenylserine gespalten werden und sich so der Feststellung entziehen. Phenylserin ließ sich z. B. in synthetischen Peptiden nach deren Hydrolyse nicht mehr als solches nachwiesen.

Nach orientierenden Versuchen zeigen einige α -Aminosäuren, wie auch kürzlich von französischen Autoren (Billet; Molho und Mitarb.) veröffentlicht wurde, Heilwirkung bei Allgemeininfektionen z. B. von bestimmten Streptokokkenstämmen. *K. IV B 343*

am 22. November 1951

H. SCHÄFER, Stuttgart: Über die Chloride des Eisens.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz eines gasförmigen Eisensubchlorids wurden die Reaktionen



und
erörtert.

Das letztgenannte Gleichgewicht wurde mit K. Krehl bei $900-1100^\circ\text{C}$ nach der Mitführungsmethode gemessen. Danach gilt $\log p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{FeCl}_3} / p^0 \text{HCl} = 0,20 - 0,675 \cdot 10^3 / T$.

Das System $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ wurde näher untersucht. Hierbei wurde mit E. Oehler der Chlor-Druck über den festen Bodenkörpern FeCl_3 und FeCl_2 zwischen 160 und 210° gemessen: $\log p_{\text{Cl}_2} (\text{mm}) = 11.33 - 5.67 \cdot 10^8 T$.

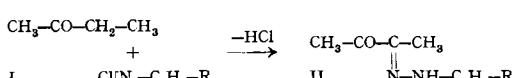
Die Untersuchung des binären Systems $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (mit L. Bayer) lieferte den Fp des FeCl_3 (in Cl_2 -Atmosphäre) zu 308°C und die eutektische Temperatur zu $297,5^\circ$ bei einer eutektischen Zusammensetzung mit 13,4 Mol% FeCl_2 .

Durch geeignete Sublimation von FeCl_3 neben einem definierten Chlорdruck ließ sich zeigen, daß das kristallisierte Eisen(III)-chlorid bei 290° C einen meßbaren Homogenitätsbereich besitzt. Die FeCl_3 -Phase ist bei einem Gehalt von 0,25 Mol% FeCl_2 noch homogen.

G. O. SCHENCK, Göttingen: Über die Kupplung von Di-azoniumsalzen mit Ketonen. (Mitbearbeitet von G. Grebe und G. Stengel).

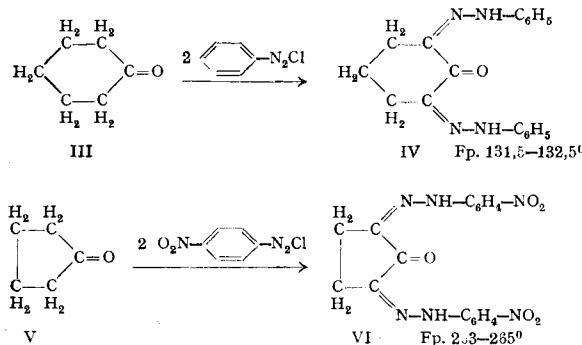
Während schon lange bekannt ist, daß stark enolisierende Verbindungen (Typ des Acetessigesters und Acetylacetons) als Kupplungskomponenten für Reaktionen mit Diazoniumsalzen geeignet sind, ist eine Methode zur Kupplung einfacher Ketone (Typ des Methyl-äthylketons) mit Diazoniumsalzen eigenartigerweise bisher offenbar noch nicht bekannt geworden. Diese Reaktion gelingt überraschend glatt, wenn man die üblichen Kupplungsbedingungen verläßt und die Diazoniumchloride entweder direkt auf die Ketone einwirken läßt oder die Reaktion in organischen Lösungsmitteln oder in stark sauren Lösungen vornimmt.

Im Falle des Methyl-äthylketons (I) erhält man so substituierte Monophenylhydrazone (II) des Diacetyl's:

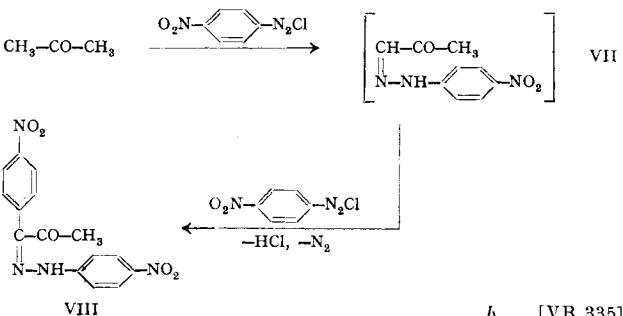


Untersucht wurden als Kupplungskomponenten u. a. Methyl-
äthylketon, Methyl-benzylketon, Acetophenon, Cyclohexanon und
Cyclopentanone, als Diazokomponenten die Diazotierungsprodukte
aus Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, o-Chloranilin, o- und p-Tolidin.

Cyclohexanon (III) kuppelt in lebhafter Reaktion zweimal unter Bildung eines bis-Phenylhydrazons des 1,2,3-Cyclohexantrions (IV), das in zwei Modifikationen erhalten wird. Analog verläuft die Reaktion mit Cyclopentanon (V) zur Verbindung VI:



Eigenartig reagiert Aceton mit p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid: In erster Stufe wird wohl das (als Zwischenprodukt nicht gefaßte) Mono-nitrophenylhydrazon (VII) des Methylglyoxals gebildet. Dieses reagiert aber sofort mit einer weiteren Molekel Diazoniumchlorid unter Abspaltung von HCl und N₂ zu einer Verbindung, der, u. a. auf Grund des oxydativen Abbaus zu 4-Nitrobenzoësäure, Formel VIII zugeschrieben wird:



GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 6. Dezember 1951

L. BIRKOFER, Heidelberg u. Stuttgart: Neue Ergebnisse der Phenazin-Chemie

Das aus *Bacillus pyocyanus* isolierte Phenazin-1-carbonamid erwies sich als Wachstumshemmstoff für *Bacillus anthracis* (Milzbrandbacillus), während die Phenazin-1-carbonsäure wesentlich weniger aktiv war. Im Gegensatz dazu zeigte bei *Mycobacterium tuberculosis typ. gallinaceus* die Phenazin-1-carbonsäure höhere Aktivität als das Amid. Die Stellung der Carboxyl-Gruppe am Phenazin-Ring ist für die bakteriostatische Wirkung ohne Bedeutung, denn die Phenazin-2-carbonsäure war ebenso wirksam wie die 1-Carbonsäure. Die Einführung einer weiteren Carboxyl-Gruppe in die Phenazin-Molekel verminderte die Aktivität. Phenazin-1,5-dicarbonsäure und Phenazin-2,6-dicarbonsäure waren praktisch inaktiv. Von allen geprüften Phenazin-Derivaten wiesen bei *Mycobacterium tuberculosis typ. gall.* das Phenazin-1-carbonsäurehydrazid und das Phenazin-1-aldehyd-thiosemicarbazon die größte Aktivität (1:30000) auf. Der Aldehyd wurde erhalten: a) durch Oxydation des Phenazin-1-carbinols und b) durch Reduktion des Phenazin-1-carbonsäure-dimethylamids mit Li-AlH₄. Die LiAlH₄-Reduktion des Phenazin-1-carbonsäure-methylesters führte zum Phenazin-1-carbinol. Das schwachgelbliche Phenazin-1-carbonamid geht bei der Hydrierung in ein tief oranges Dihydro-Produkt über, während das ebenfalls gelbliche Phenazin-1 ein farbloses Dihydro-Produkt gibt. Nach Kögl beruht die Verschiedenfarbigkeit der hydrierten Verbindungen darauf, daß das farblose Dihydrophenazin symmetrischen Bau aufweist, das orange Dihydrophenazin-carbonamid asymmetrischen. Es wurde festgestellt, daß auch 1-Methylphenazin und Phenazin-1-carbinol farblose Dihydro-Verbindungen ergaben, während Dihydro-phenazin-1-carbonsäure und deren Methylester, ebenso wie das Dihydroamid orange-farbig sind. Sowohl die farblosen wie die