

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

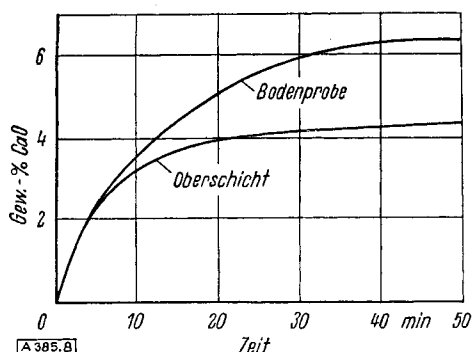


Bild 8. Kapazität eines Austauschers (nach längerer Betriebszeit)

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,

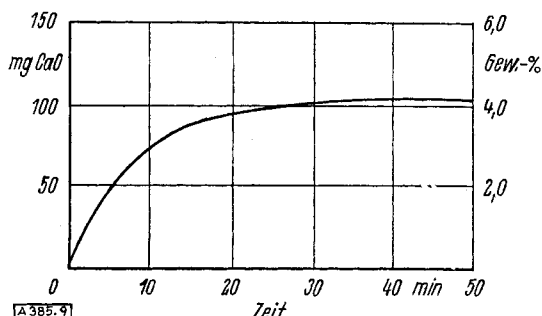


Bild 9. Aufnahme von Fe^{3+}

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 Magnesia Härte bevorzugt auszutauschen. Die Ursache ist noch ungeklärt.

Eingeg. am 6. August 1951 [A 385]

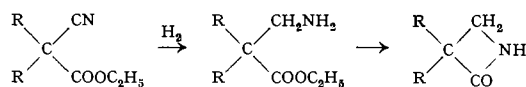
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Göttingen

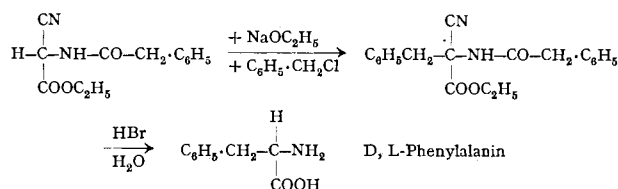
am 6. Dezember 1951

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):

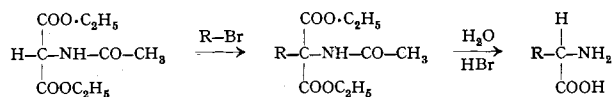


Die Übertragung dieser Reaktion auf Acyl-amino-cyanessigester, im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen in der Penicillin-Reihe von Interesse, ist nicht ohne weiteres möglich. Dagegen erwiesen sich die Acyl-amino-cyanessigester als sehr vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial für Aminosäure-Synthesen, 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-aminomalonest

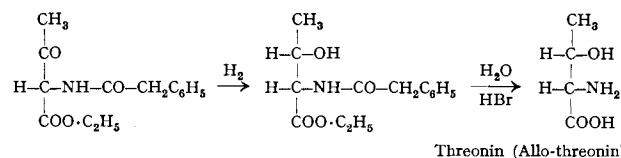
herangezogen werden, wie auch von amerikanischen Autoren mitgeteilt wurde (Albertson u. Mitarb.).



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.

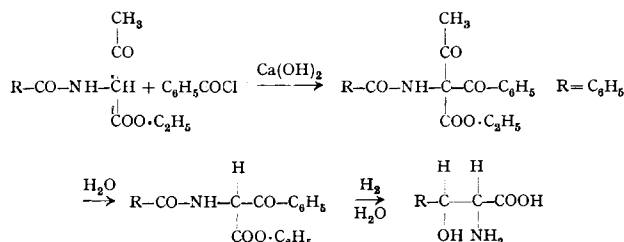
Bei der Synthese der sich vom Serin ableitenden Aminosäuren treten jedoch nach diesem Verfahren Schwierigkeiten auf. Nimmt man nun aber als Ausgangsmaterial Acyl-amino-acetessigester, läßt sich z. B. Threonin bzw. Allo-threonin wesentlich leichter darstellen. Man reduziert den Ester am Ni-Kontakt und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



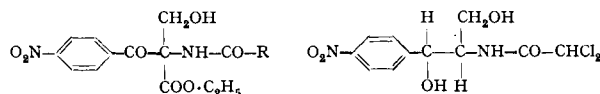
Threonin (Allo-threonin)

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 Form-aldehyd anlagern. Man gelangt damit in eine neue Reihe inter-
essanter Verbindungen, die mit dem Chloromycetin in engem
Zusammenhang stehen.



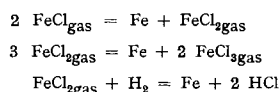
Substituierte Phenylserine sind besonders durch Alkali, aber
auch durch Säuren oft sehr leicht spaltbar und liefern als Spalt-
produkte α -Aminosäuren. Dadurch liegt der Gedanke nahe, daß
bei den normalerweise unter energiereichen Bedingungen ablaufenden
Hydrolysen von Peptiden auch eventuell vorhandene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

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

am 22. November 1951

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

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz eines gas-
förmigen Eisensubchlorids wurden die Reaktionen



und
erörtert.

Das letztgenannte Gleichgewicht wurde mit K. Krehl bei
900–1100° C nach der Mitführungsmethode gemessen. Danach
gilt $\log p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{FeCl}_2} / p_{\text{HCl}}^2 = 0,20 - 0,675 \cdot 10^3/T$.

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: $\log p_{\text{Cl}_2} (\text{mm})$
= $11,33 - 5,67 \cdot 10^3/T$.

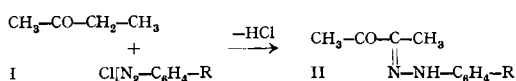
Die Untersuchung des binären Systems $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (mit L.
Bayer) lieferte den Fp des FeCl_3 (in Cl_2 -Atmosphäre) zu 308° C
und die eutektische Temperatur zu 297,5° bei einer eutektischen
Zusammensetzung mit 13,4 Mol% FeCl_2 .

Durch geeignete Sublimation von FeCl_3 neben einem definierten
Chlordruck 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).

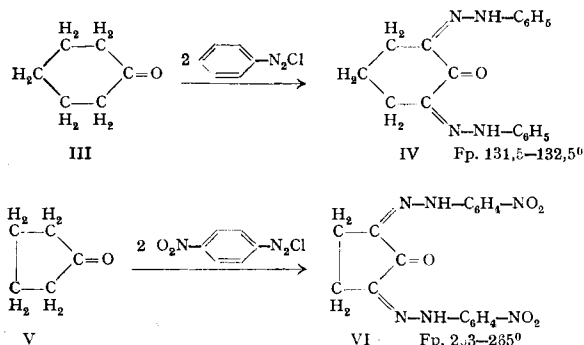
Während schon lange bekannt ist, daß stark enolisierende Ver-
bindungen (Typ des Acetessigesters und Acetylacetons) als Kupp-
lungskomponenten für Reaktionen mit Diazoniumsalzen geeignet
sind, ist eine Methode zur Kupplung einfacher Ketone (Typ des
Methyl-äthylketons) mit Diazoniumsalzen eigenartigerweise bis-
her offenbar noch nicht bekannt geworden. Diese Reaktion gel-
lingt überraschend glatt, wenn man die üblichen Kupplungsbe-
dingungen 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 Diacetyls:

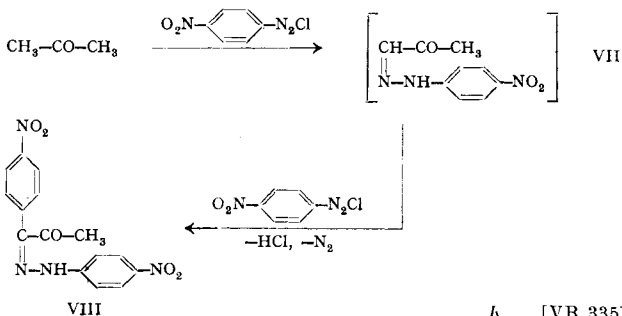


Untersucht wurden als Kupplungskomponenten u. a. Methyl-
äthylketon, Methyl-benzylketon, Acetophenon, Cyclohexanon und
Cyclopentanon, als Diazokomponenten die Diazotierungsprodukte
aus Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, p-Chloranilin, o- und p-Toluidin.

Cyclohexanon (III) kuppelt in lebhafter Reaktion zweimal un-
ter 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-diazonium-
chlorid: In erster Stufe wird wohl das (als Zwischenprodukt nicht
gefaßte) Mono-nitrophenylhydrazon (VII) des Methylglyoxals ge-
bildet. Dieses reagiert aber sofort mit einer weiteren Molekel Di-
azoniumchlorid unter Abspaltung von HCl und N_2 zu einer Ver-
bindung, der, u. a. auf Grund des oxydativen Abbaus zu 4-Nitro-
benzoesäure, Formel VIII zugeschrieben wird:



A. [VB 335]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 6. Dezember 1951

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

Das aus *Bacillus pyocyaneus* isolierte Phenazin-1-carbonamid
erwies sich als Wachstumshemmstoff für *Bacillus anthracis* (Milz-
brandbacillus), während die Phenazin-1-carbonsäure wesentlich we-
niger 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 bakterio-statische Wirkung ohne Be-
deutung, 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 wa-
ren praktisch inaktiv. Von allen geprüften Phenazin-Derivaten
wiesen bei *Mycobacterium tuberculosis typ. gall.* das Phenazin-1-
carbonsäurehydrazid und das Phenazin-1-aldehyd-thiosemicarba-
zid die größte Aktivität (1:30000) auf. Der Aldehyd wurde er-
halten: 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-methyl-
esters 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
ein farbloses Dihydro-Produkt gibt. Nach Kögl beruht die Ver-
schiebenerfärbigkeit 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