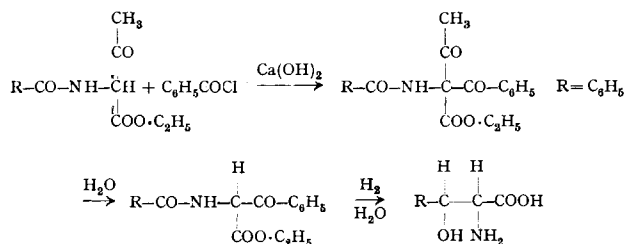
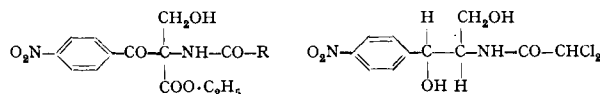


chlorid wird, nach Abspaltung eines Säurerestes, Reduktion und Verseifung, Phenylserin erhalten:



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.



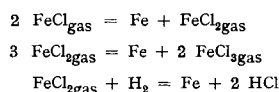
Substituierte Phenylserine sind besonders durch Alkali, aber
auch durch Säuren oft sehr leicht spaltbar und liefern als Spalt-
produkte α -Aminosäuren. Dadurch liegt der Gedanke nahe, daß
bei den normalerweise unter energiereichen Bedingungen ablaufenden
Hydrolysen von Peptiden auch eventuell vorhandene 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: $\log p_{\text{Cl}_2} (\text{mm})$
= $11,33 - 5,67 \cdot 10^3/T$.

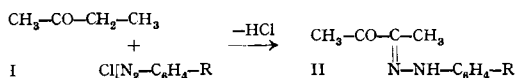
Die Untersuchung des binären Systems $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (mit L.
Bayer) lieferte den Fp des FeCl_3 (in Cl_2 -Atmosphäre) zu 308° C
und die eutektische Temperatur zu 297,5° bei einer eutektischen
Zusammensetzung mit 13,4 Mol% FeCl_2 .

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).

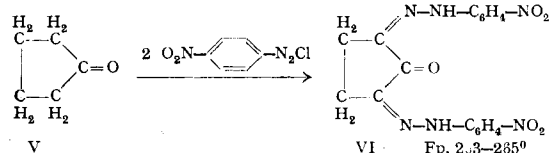
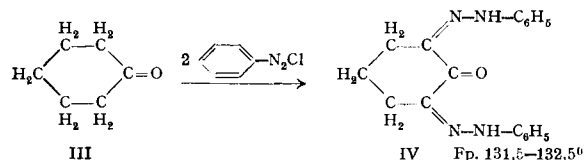
Während schon lange bekannt ist, daß stark enolisierende Ver-
bindungen (Typ des Acetessigesters und Acetylacetons) als Kupp-
lungskomponenten für Reaktionen mit Diazoniumsalzen geeignet
sind, ist eine Methode zur Kupplung einfacher Ketone (Typ des
Methyl-äthylketons) mit Diazoniumsalzen eigenartigerweise bis-
her offenbar noch nicht bekannt geworden. Diese Reaktion ge-
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:

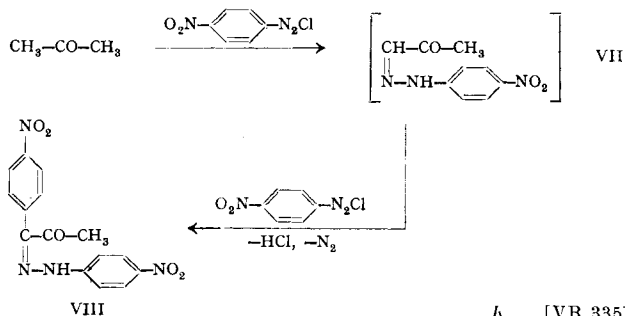


Untersucht wurden als Kupplungskomponenten u. a. Methyl-
äthylketon, Methyl-benzylketon, Acetophenon, Cyclohexanon und
Cyclopentanon, als Diazokomponenten die Diazotierungsprodukte
aus Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, p-Chloranilin, o- und p-Toluidin.

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:



GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

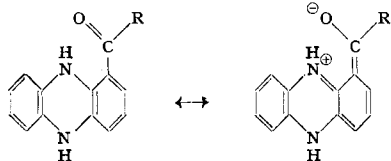
am 6. Dezember 1951

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. *gallinae* 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-
zon 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

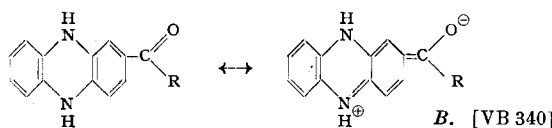
orangen Dihydrophenazin-Derivate geben N-Mono- als auch N,N'-Diacetyl-Derivate, was dafür spricht, daß auch bei den orangen Verbindungen beide H-Atome am Stickstoff sitzen, diese also nicht asymmetrisch gebaut sind. Alle Phenazin-Derivate, die orange

Dihydro-Produkte geben, haben den Substituenten $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$ in 1-Stellung; bei ihnen kann sich ein Zwischenzustand zwischen der benzoiden und der chinoiden Form einstellen:



Die o-chinoide Formulierung erklärt die orange Färbung. Auch Dihydrophenazin-2-carbonamid ist orange-farben, während Dihydro-2-methylphenazin erwartungsgemäß farblos ist. Dihydro-

phenazine mit dem Substituenten $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$ in 2-Stellung können in den para-chinoiden Zustand übergehen.



Kolloquium des Physiologisch-chemischen Instituts der Universität Bonn

am 5. Dezember 1951

H. FINK, Köln: Wuchsstoffentzug als antibiotisches Prinzip¹⁾.

Die Erarbeitung der ersten lückenlosen Vitamin B₁-Bilanz beim Mälzen und Bierbrauen sowie die Untersuchungen über die Vitamin B₁-Speicherung durch Mikroorganismen durch Fink und Just führten zu einer Gesetzmäßigkeit: Aus flüssigen Medien, die mit lebender Hefe vergoren oder zusammengebracht werden, wird Vitamin B₁ so gut wie vollständig und obendrein in erstaunlich kurzer Zeit herausgenommen.

Gärtechnisch hat diese, die Hefegärung begleitende biochemische Reaktion Bedeutung bekommen für die Herstellung auf das 10–30-fache B₁ angereicherter Hefen, speziell Bäckerhefen (*enriched yeast*), für die Möglichkeit der Herstellung von vitaminreichen Bieren und die quantitative Bestimmung von Vitamin B₁ in Flüssigkeiten.

Physiologisch führte sie zu der Arbeitshypothese des Vortr. „Wuchsstoffentzug als antibiotisches Prinzip“ (1948), nach der Hefen, die im Gegensatz zu Schimmelpilzen i. allgem. keine antibiotisch wirksamen Stoffe produzieren, durch Wuchsstoffentzug die um das Substrat konkurrierenden Mikroorganismen an ihrer Entwicklung mehr oder weniger hemmen können. Während bei Vitamin B₁ der Entzug, z. B. in der Bierwürze, so gut wie quantitativ verläuft, ist nach englischen Autoren (Norris, Hopkins usw.) bei Nikotinsäureamid, Vitamin B₆ und Biotin der Entzug durch Bierhefe nur ein wenig vollständiger; doch trägt auch hier der Wuchsstoffentzug dazu bei, das mikrobielle Potential vergorener Substrate zu senken.

Bei der Bereitung gegorener Getränke (untergäriges Bier, Wein usw.), die man als natürliche Konservierung und Haltbarmachung auffassen muß, räumt Vortr. dem Wuchsstoffentzug eine ähnliche Rolle ein, wie sie der Bildung von Alkohol und Kohlensäure, der r_H-Erniedrigung, der Säurebildung (p_H-Erniedrigung) zuzuschreiben ist.

Die „Aufvitaminisierung“ gegorener Getränke (untergäriges Bier, Wein) wird vom Vortr. abgelehnt. Sie würde gegen den Sinn der Gärung verstoßen, zu der der Wuchsstoffentzug durch Hefe als integrierender Faktor gehört, ebenso wie die genannte Bildung von Alkohol, Kohlensäure, (dem Sauerstoff-Entzug) und Einstellung eines bestimmten p_H und r_H. Haltbarkeit und hygienische Beschaffenheit der Gärungsgetränke können dadurch beeinflusst werden.

Zum Schluß wurde die Speicherung von Vitaminen in der Leber und die Speicherung durch Hefe bei der Gärung als verwandte Vorgänge im Sinne des Wuchsstoffentzugs als antibiotisches Prinzip in Parallele gesetzt.

F. [VB 341]

¹⁾ Auszugsweise vorgetr. auf der Hauptversammlung der GDCh Köln. Vortrag H. Fink: Vitaminbilanzen bei der Hefegärung und ihre physiologische Bedeutung, vgl. diese Ztschr. 63, 484 [1951].

Max-Planck-Institut für Biochemie

H. HELLMANN, Tübingen: Oxydativer Abbau von Tryptophan*).

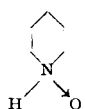
Arbeiten von Butenandt und Mitarbeitern¹⁾ haben ergeben, daß die Ommochrome im Insektenorganismus aus Tryptophan über Kynurenin und 3-Oxykynurenin gebildet werden. Das von G. Schulz durch Kondensation von 2-Nitro-5-benzyloxy- ω -bromacetophenon und Formaminomalonestern, Hydrolyse des Kondensationsproduktes und nachfolgende katalytische Hydrierung dargestellte 5-Oxykynurenin erwies sich im Augenausfärbungstest an Mutanten von *Drosophila melanogaster* und *Ephestia kühniella* als unwirksam; es stellt also keine Vorstufe zu den Ommochromen dar. Damit ist die Hypothese, daß die Ommine und Ommatine (verschiedenfarbige Untergruppen der Ommochrome) auf isomere Oxykynurenine zurückgehen, widerlegt. — Als Zwischenprodukt bei der Bildung von Kynurenin aus Tryptophan hat Butenandt²⁾ vor zehn Jahren α -Oxytryptophan angesprochen, nachdem sich das von Wieland und Witkop aus dem Hydrolysat von Phalloidin isolierte Oxytryptophan als wirksam in den Augenausfärbungstesten erwiesen hatte. Kürzlich durchgeführte Wiederholungen dieser Tests mit synthetischem α -Oxytryptophan haben ergeben, daß die scheinbare ommochrombildende Wirksamkeit des Oxytryptophans auf einem Gehalt an Kynurenin beruht, welches sich bei der schnell eintretenden Zersetzung von Oxytryptophan in wässriger Lösung bildet. Die Zersetzung von Oxytryptophan erfolgt spontan und nicht unter der Wirkung von Bakterien, denn die Kynurenin-Bildung findet unter sterilen Kautelen in gleichem Umfange statt. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeitskreise³⁾, nach denen α -Oxytryptophan ebenfalls keine Bedeutung im normalen oxydativen Tryptophan-Stoffwechsel von Mikroorganismen und Säugetieren zukommt.

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig

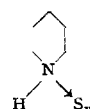
am 7. Januar 1952

W. SCHNEIDER, Braunschweig: Nachweis von elementarem Schwefel.

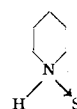
Schwefel ist in Piperidin mit roter Farbe löslich. Diese Erscheinung ist zum qualitativen Nachweis von Schwefel zu verwenden. Als Ursache der Rotfärbung wird die Bildung eines Solvates angenommen, das das Auftreten einer Polysulfid-artigen Piperidin-Schwefel-Verbindung ermöglicht. Hierfür spricht u. a. die Bildung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern. Außerdem gelang es, farblose Kristalle zu isolieren, die vermutlich (Versuche hierüber und über das entspr. Verhalten anderer Basen sind noch nicht abgeschlossen) das Schwefel-Analogon zum Aminoxyd, hier also N-Thio-piperidin, sein werden.



Piperidin-N-oxyd



Polysulfid der roten Lösung



N-Thiopiperidin

Der Nachweis des Schwefels in Arzneimischungen (Salben, homöopathische Verreibungen usw.) geschieht einfach durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, anschließende Verdunstung desselben und Aufnahme des Rückstandes mit Piperidin. Hierbei entsteht sofort die rote Färbung. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird erhöht, wenn man die Schwefelkohlenstoff-Lösung auf Filterpapier verdunsten läßt und dieses mit Piperidin befeuchtet. Schwefel läßt sich dann als roter Fleck auf dem Filterpapier bequem erkennen.

P. [VB 342]

* Das Referat dieses Vortrages ist in dem Bericht über die Physiologentagung (diese Ztschr. 63, 571 [1951]) teilweise unrichtig wiedergegeben worden, weshalb es hier noch einmal in einer vom Autor genehmigten Fassung folgt.

¹⁾ A. Butenandt, diese Ztschr. 61, 262 [1949].

²⁾ A. Butenandt, W. Weidel u. E. Becker, Naturwiss. 28, 447 [1940].

³⁾ C. E. Dalglish, W. E. Knox u. A. Neuberger, Nature [London] 168, 20 [1951].