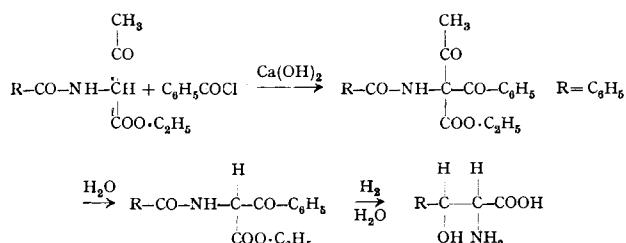
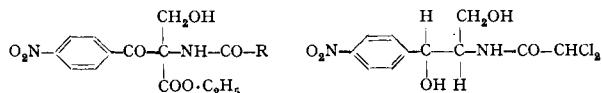


chlorid wird, nach Abspaltung eines Säurerestes, Reduktion und Verseifung, Phenylserin erhalten:



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.



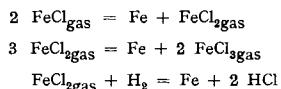
Substituierte Phenylserine sind besonders durch Alkali, aber auch durch Säuren oft sehr leicht spaltbar und liefern als Spaltprodukte  $\alpha$ -Aminosäuren. Dadurch liegt der Gedanke nahe, daß bei den normalerweise unter energischen Bedingungen ablaufenden Hydrolysen von Peptiden auch eventuell vorhandene 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  $\alpha$ -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  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeCl}_2$  zwischen 160 und  $210^\circ$  gemessen:  $\log p_{\text{Cl}_2} (\text{mm}) = 11,33 - 5,67 \cdot 10^8 / T$ .

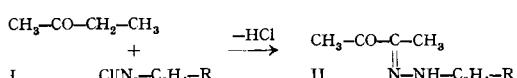
Die Untersuchung des binären Systems  $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$  (mit L. Bayer) lieferte den Fp des  $\text{FeCl}_3$  (in  $\text{Cl}_2$ -Atmosphäre) zu  $308^\circ\text{C}$  und die eutektische Temperatur zu  $297,5^\circ\text{C}$  bei einer eutektischen Zusammensetzung mit 13,4 Mol%  $\text{FeCl}_2$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

Durch geeignete Sublimation von  $\text{FeCl}_3$  neben einem definierten Chlordruck ließ sich zeigen, daß das kristallisierte Eisen(III)-chlorid bei  $290^\circ \text{ C}$  einen messbaren Homogenitätsbereich besitzt. Die  $\text{FeCl}_3$ -Phase ist bei einem Gehalt von 0,25 Mol%  $\text{FeCl}_2$  noch homogen.

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

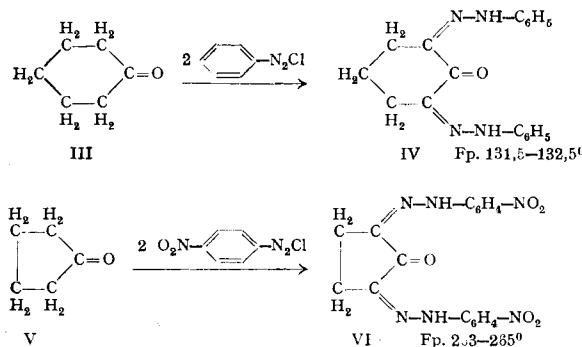
Während schon lange bekannt ist, daß stark enolisierende Verbindungen (Typ des Acetessigesters und Acetylacetons) als Kupplungskomponenten für Reaktionen mit Diazoniumsalzen geeignet sind, ist eine Methode zur Kupplung einfacher Ketone (Typ des Methyl-äthylketons) mit Diazoniumsalzen eigenartigerweise 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 Diacetyls:

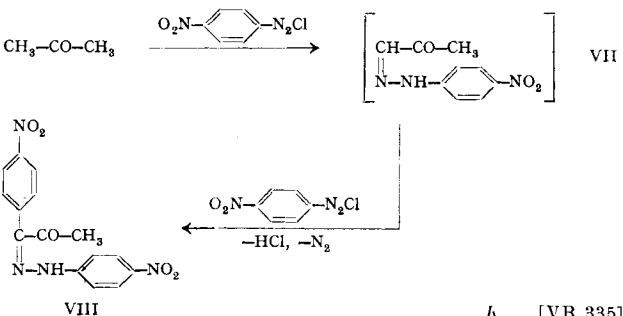


Untersucht wurden als Kupplungskomponenten u. a. Methyl-  
äthylketon, Methyl-benzylketon, Acetophenon, Cyclohexanon und  
Cyclopentanone, als Diazokomponenten die Diazotierungsprodukte  
aus Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, o-Chloranilin, o- und p-Tolidin.

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 N<sub>2</sub> zu einer Verbindung, der, u. a. auf Grund des oxydativen Abbaus zu 4-Nitrobenzoësäure, Formel VIIc zugeschrieben wird:



**GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden**

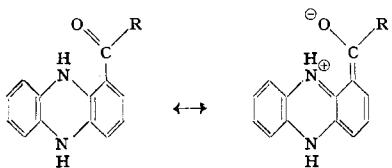
am 6. Dezember 1951

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

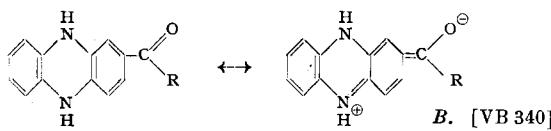
Das aus *Bacillus pyocyanus* isolierte Phenazin-1-carbonamid erwies sich als Wachstumshemmstoff für *Bacillus anthracis* (Milzbrandbacillus), während die Phenazin-1-carbonsäure wesentlich weniger aktiv war. Im Gegensatz dazu zeigte bei *Mycobacterium tuberculosis typ. gallinaceus* die Phenazin-1-carbonsäure 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 (1:30 000) auf. Der Aldehyd wurde erhalten: a) durch Oxydation des Phenazin-1-carbinols und b) durch Reduktion des Phenazin-1-carbonsäure-dimethylamids mit Li-AlH<sub>4</sub>. Die LiAlH<sub>4</sub>-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 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 Dihydrophenazin-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  $\text{C}=\text{O}-\text{R}$  in 1-Stellung; bei ihnen kann sich ein Zwischenzustand zwischen der benzoïden 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. Dihydrophenazine mit dem Substituenten  $\text{C}=\text{O}-\text{R}$  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 Prinzip<sup>1)</sup>.

Die Erarbeitung der ersten lückenlosen Vitamin B<sub>1</sub>-Bilanz beim Mälzen und Bierbrauen sowie die Untersuchungen über die Vitamin B<sub>1</sub>-Speicherung durch Mikroorganismen durch Fink und Just führten zu einer Gesetzmäßigkeit: Aus flüssigen Medien, die mit lebender Hefe vergoren oder zusammengebracht werden, wird Vitamin B<sub>1</sub> 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 B<sub>1</sub> angereicherter Hefen, speziell Bäckerhefen (*enriched yeast*), für die Möglichkeit der Herstellung von vitaminreichen Bieren und die quantitative Bestimmung von Vitamin B<sub>1</sub> in Flüssigkeiten.

Physiologisch führte sie zu der Arbeitshypothese des Vortr. „Wuchsstoffentzug als antibiotisches Prinzip“ (1948), nach der Hefen, die im Gegensatz zu Schimmelpilzen i. allg. keine antibiotisch wirksamen Stoffe produzieren, durch Wuchsstoffentzug die um das Substrat konkurrierenden Mikroorganismen an ihrer Entwicklung mehr oder weniger hemmen können. Während bei Vitamin B<sub>1</sub> der Entzug, z. B. in der Bierwürze, so gut wie quantitativ verläuft, ist nach englischen Autoren (Norris, Hopkins usw.) bei Nikotinsäureamid, Vitamin B<sub>6</sub> und Biotin der Entzug durch Bierhefe nur ein weniger 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  $\text{pH}$ -Erniedrigung, der Säurebildung ( $\text{pH}$ -Erniedrigung) zuzuschreiben ist.

Die „Aufvitaminisierung“ gegorener Getränke (untergäriges Bier, Wein) wird vom Vortr. abgelehnt. Sie würde gegen den Sinn der Gärung verstößen, 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  $\text{pH}$  und  $\text{rH}$ . 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]

<sup>1)</sup> 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: Oxydative Abbau von Tryptophan\*).

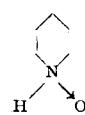
Arbeiten von Butenandt und Mitarbeitern<sup>1)</sup> haben ergeben, daß die Ommochrome im Insektenorganismus aus Tryptophan über Kynurenin und 3-Oxokynurenin gebildet werden. Das von G. Schulz durch Kondensation von 2-Nitro-5-benzoyloxy- $\omega$ -bromacetophenon und Formaminomalonester, Hydrolyse des Kondensationsproduktes und nachfolgende katalytische Hydrierung dargestellte 5-Oxokynurenin erwies sich im Augenauffärbungstest 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 Ommatinne (verschiedenfarbige Untergruppen der Ommochrome) auf isomere Oxykynurenine zurückgehen, widerlegt. – Als Zwischenprodukt bei der Bildung von Kynurenin aus Tryptophan hat Butenandt<sup>2)</sup> vor zehn Jahren  $\alpha$ -Oxytryptophan angesprochen, nachdem sich das von Wieland und Witkop aus dem Hydrolysat von Phalloidin isolierte Oxytryptophan als wirksam in den Augenauffärbungstesten erwiesen hatte. Kürzlich durchgeführte Wiederholungen dieser Tests mit synthetischem  $\alpha$ -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 Umfang statt. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeitskreise<sup>3)</sup>, nach denen  $\alpha$ -Oxytryptophan ebenfalls keine Bedeutung im normalen oxydativen Tryptophan-Stoffwechsel von Mikroorganismen und Säugetieren zukommt.

### Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig

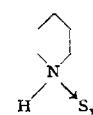
am 7. Januar 1952

W. SCHNEIDER, Braunschweig: Nachweis von elementarem Schwefel.

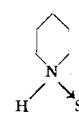
Schwefel ist in Piperidin mit roter Farbe löslich. Diese Erscheinung ist zum qualitativen Nachweis von Schwefel zu verwenden. Als Ursache der Rotfärbung wird die Bildung eines Solvates angenommen, das das Auftreten einer Polysulfid-artigen Piperidin-Schwefel-Verbindung ermöglicht. Hierfür spricht u. 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-Thiopiperidin, sein werden.



Piperidin-N-oxyl



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.

<sup>1)</sup> A. Butenandt, diese Ztschr. 61, 262 [1949].

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

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