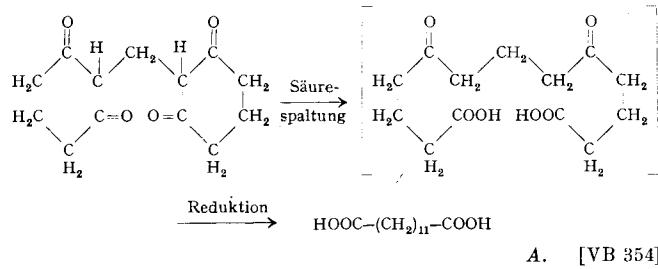


Das Arbeiten in wässriger Lösung ergibt besonders bei Verbindungen mit aktiviertem Halogen erheblich bessere Ausbeuten. Zur Alkylierung wurden herangezogen: Methyljodid (60%), Äthyljodid (27%), Propyljodid (26%), Butyljodid (28%), Cetyljodid (27%), Allylchlorid (75%), Benzylchlorid (70%), Chloressigester (19%), Bromessigester (51%).

Die Säurespaltung ergab stets die erwarteten δ -Ketosäuren mit Ausbeuten um 80%. Zu ihrer Reduktion wurde die Wolff-Kishner-Reduktion in Diäthylenglykol als Lösungsmittel angewandt (Ausbeuten 75–90%).

Wurden die C-alkylierten Dihydroresorcine und Dihydroresorcin selbst direkt den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion unterworfen, so konnten die reduzierten langkettigen Säuren mit Ausbeuten von 85–100% in einer einzigen Operation erhalten werden. Der Grund dafür ist, daß die Säurespaltung unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion in Gegenwart von Hydrazin verläuft. Die primär entstehenden δ -Ketosäuren werden in diesem Falle sofort in die Hydrazone überführt und damit allen unerwünschten sekundären Veränderungen entzogen.

Derart gelang auch die Darstellung der Brassylsäure aus Methylen-bis-dihydroresorein in quantitativer Ausbeute. Da auch die Umsetzung von Formaldehyd mit Dihydroresorein quantitativ gelingt, ist die Brassylsäure jetzt aus Dihydroresorein leicht zugänglich.



GDCh-Ortsverband Aachen

am 7. Februar 1952

W. GROTH, Bonn: Neue Probleme der kinetischen Gastheorie.

Es wird über theoretische und experimentelle Untersuchungen berichtet, deren Ziel es ist, erfolgversprechende Anordnungen für die Anreicherung von gasförmigen Isotopen durch Gasdiffusion anzugeben. Zu diesem Zweck werden die binären Diffusionskoeffizienten von Mischungen aus 99% eines schweren (leichten) Gases und 1% eines leichten (schweren) Gases im reinen schweren (leichten) Gas berechnet und ihre Werte mit denjenigen verglichen, bei denen die Masse des Zusatzgases um 10% verringert wird. Ferner wird eine Apparatur beschrieben, mit der der gesamte raum-zeitliche Diffusionsvorgang verfolgt werden kann, so daß die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis bei jeder Zusammensetzung angegeben werden kann.

Ein neuer Anreicherungseffekt für gasförmige Isotope wurde im Übergangsgebiet zwischen Knudsen- und Poiseuille-Strömung durch enge Kapillaren gefunden: wenn eine Temperaturdifferenz an den Enden der Kapillare aufrechterhalten wird, reichert sich im Gleichgewichtszustand die schwere Komponente am warmen, die leichte am kalten Ende an. Der Effekt beruht auf dem Vorhandensein eines nicht-viscosen, nicht-separierenden Anteils der Strömung im Übergangsgebiet, der in Richtung vom kalten zum warmen Ende größer ist als in umgekehrter Richtung. Berechnungen dieses Anteils, der von der mit der Konzentration sich längs der Kapillare ändernden freien Weglänge der Mischung abhängig ist, ergaben die experimentell gefundenen Anreicherungsgrade.

G. [VB 352]

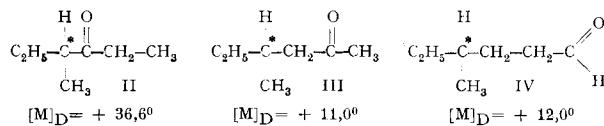
Chemisches Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin

am 22. Februar 1952

F. NERDEL, Berlin: Der Einfluß der C=O-Doppelbindung auf die optische Drehung als Funktion der Entfernung vom Asymmetriezentrum. (Mitbearbeitet von E. Henkel).

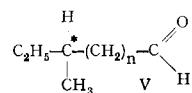
Vortr. berichtet über die Erfassung des Entfernungseinflusses der C=O-Doppelbindung auf die optische Aktivität innerhalb einer Reihe einfacher gebauter Verbindungen, die sich vom (+)-Methyl-äthyl-propylmethan (I) ($[M]_D = +9,8^\circ$) dadurch ableitet, daß in der Propyl-Gruppe jeweils eine CO-Gruppe an die Stelle

einer CH₂-Gruppe in α -, β - oder γ -Stellung zum Asymmetriezentrum tritt:

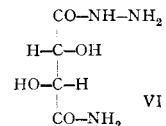


Von den drei konfigurationsgleichen Verbindungen wurde III auf zwei verschiedenen Wegen aus teilweise aktivem (-)-2-Methylbutanol-(1) dargestellt. Die gefundenen Drehwerte liefern in guter Übereinstimmung den obigen Maximalwert der Molekularrotation. Die beiden anderen $[\text{M}]_D$ -Werte ergeben sich aus früheren Untersuchungen über teilweise aktives II¹) sowie IV²).

Die Betrachtung der obigen Reihe zeigt: 1) Der Drehwert von I erhöht sich beim Ersatz einer CH₂-Gruppe der Propyl-Kette durch CO in jedem Falle. 2) Beim Übergang II → III ist eine sehr starke Drehwertänderung, beim Übergang II → III → IV ein Alternieren der Drehwerte zu verzeichnen. — Sehr aufschlußreich ist ein Vergleich mit Aldehyden vom Typ V ($n = 0; 1; 2; 3$)³) sowie



mit analogen Carbonsäuren.⁴) Bei diesen Verbindungen ist beim Ansteigen von n ebenfalls ein Alternieren der $[\text{M}]_D$ -Werte und beim Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ eine starke Drehwertänderung (im Falle der Aldehyde sogar eine Umkehrung der Drehsungsrichtung) zu beobachten. Entscheidend ist die Umkehrung des Vorzeichens des Drehsungsbeitrages der funktionellen Gruppe beim Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$. Im untersuchten Falle



dürften die Verhältnisse analog liegen, doch kann Endgültiges hierüber erst nach Kenntnis der Rotationsdispersionskurven im UV gesagt werden. — Es wurden ferner die experimentellen Schwierigkeiten bei der Antipodenbspaltung von Ketoalkoholen und Ketonen erörtert. Ein neues optisch aktives Carbonyl-Reagens ist das D-Tartramidsäurehydrazid (VI), das man aus D-Weinsäure-dimethylester in zwei Stufen bequem darstellen kann und das mit zahlreichen Aldehyden und Ketonen gut kristallisierte Derivate bildet.

H. [VB 356]

Nordwestdeutsche Gesellschaft für Innere Medizin

am 8. und 9. Februar 1952 in Hamburg

F. HARTMANN und *G. SCHULZE*, Göttingen: Inosit als lipotrope Substanz.

Nach Untersuchungen von Best verhindert Inosit die Neutralfettablagerung, die man an den Rattenleber durch eine Kost, die arm an lipotropen Substanzen ist, erzeugen kann. Eigene Versuche bestätigen diesen Befund und zeigen, daß der Effekt des Inosits von dem des Cholin und Methionin verschieden ist. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Wirkung des Inosits auf den Abtransport des unter CCl_4 -Einwirkung in die Rattenleber eingelagerten Neutralfettes studiert. Auch hier hat das Inosit die gleiche, den Abtransport beschleunigende Wirkung, wie sie früher für Methionin und Cholin nachgewiesen wurde. In der dritten Versuchsreihe wurden Tetrachlorkohlenstoff-vergiftete Hunde verwandt. Während der Vergiftung steigen die Neutralfette in der Leber und im Blut stark an, die Phosphatide sinken ab. Unter Inosit kommt es zum Absinken der Neutralfette und zum Anstieg der Phosphatide. Versuche mit radioaktivem Phosphor an den gleichen Hunden zeigten, daß Inosit die Einbaugeschwindigkeit des Phosphors in die Plasma-phosphatide beschleunigt. Aus einem veränderten Verhältnis P : N wird geschlossen, daß es sich möglicherweise um Phosphatide handelt, die in ihrer Struktur von den üblichen Plasmaphosphatiden abweichen; vielleicht handelt es sich um Inosithosphatide. Versuche, die Fettstoffwechselstörungen bei der Lebercirrhose und Nephrose mit Inosit zu beeinflussen, hatten bisher ein ermutigendes Ergebnis.

H. [VB 357]

¹⁾ Bartlett u. Stauffer, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2580 [1935].

²⁾ Levene u. Rothen, J. Biol. Chemistry 111, 739 [1935].

³⁾ Dieselben, J. chem. Physics 4, 48 [1936].

⁴⁾ Levene, Rothen u. Marker, ebenda 1, 662 [1933].