

E. C. LUMB und P. A. WINSOR, Chester (England): „Lösungskürtation“, eine Schnellmethode zur Analyse von binären Mischungen organischer Flüssigkeiten.

Die Methode beruht darauf, daß zweiphasige Systeme, die aus einem Kohlenwasserstoff und einer geeigneten wäßrigen Lösung bestehen, durch Zusatz von Alkoholen und anderen organischen Flüssigkeiten bei einer scharf bestimmbarer Zusammensetzung einphasig werden können. Setzt man nicht einen reinen Alkohol, sondern ein Gemisch zweier Alkohole zu, so hängt die bis zur vollen Klärung des Systems notwendige Menge von der Zusammensetzung des Alkoholgemisches ab. Man kann daher nach Vorversuchen mit bekannten Mischungen die Zusammensetzung derartiger binärer Alkoholgemische bestimmen. Als Kohlenwasserstoff wurde n-Hexan, als wäßrige Lösung „Teepol“ (Lösung der Na-Salze verschiedener höherer Alkylsulfate in H_2O) verwendet; damit konnten binäre Gemische einer ganzen Anzahl höherer Alkohole analysiert werden.

B. [VB 419]

Gesellschaft Deutscher Chemiker Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 15. Oktober 1952

THEOD. WIELAND, Frankfurt/M.: Auf- und Abbau von Peptiden.

Nach einer einleitenden Übersicht über die klassischen Wege der Synthesen von Peptiden wurde auf die vom Vortr. ausgearbeitete „Anhydrid“-Methode eingegangen (Verwendung der unsymmetrischen Anhydride aus N-acylierten Aminosäuren und Benzoësäure oder Alkylkohlensäuren, mit Hilfe deren Chloriden in Gegenwart einer tertiären Base bereitet, und Umsatz ohne Isolierung mit wässrigen Aminosäuren-Lösungen zu Peptiden“). Mit dem Ziel, außer den bisher als geeignet befundenen Hilfssäuren weitere aufzufinden, ist die aminolytische Aufspaltungsweise von gemischten Anhydriden aus Hippursäure und einer Reihe anderer Säuren mit Hydroxylamin zu zwei verschiedenen Hydroxamsäuren untersucht worden, die papierchromatographisch getrennt und als Eisen(III)-Komplexe photometrisch bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß die Acyl-Hälften mit abnehmender Reaktionsfähigkeit sich in der Reihenfolge: Chloracetyl > Formyl > Hippuryl > Acetyl > Propionyl > Butyryl > Phenacetyl > Benzoyl > Äthylcarbonyl einordnen, also die von Anfang an bevorzugten Hilfssäuren auf der Seite der geringsten Reaktionsfähigkeiten stehen. Als einige weitere Anwendungen der „Anhydrid“-Methode wurden die Synthesen von Oligo-Peptiden des β -Alanins und die des Carnosins geschildert. Auch Hydroxyl-haltige Carbonsäuren lassen sich auf dieselbe Weise als gemischte Anhydride aktivieren und zu Acylierungsreaktionen verwenden; so erhält man aus Pantothäsäure mit Cysteamin Pantethein (LBF), mit S-Methyl-, S-Äthyl- und S-Phenyl-cysteamin Substanzen, die die Wirkung des Pantetheins bei *Lactobac. bulg.* kompetitiv hemmen. Ferner lassen sich nach dieser Methode S-Acylverbindungen des Thiophenols herstellen, in deren Zusammenhang die Aminoacyl-thiophenole und ihre Umsetzungen zu Oligo-Peptiden in alkalischer Lösung besprochen wurden²⁾. Mittlerweile ist auch die Darstellung von Tripeptid-thiophenylestern gelungen, die im Prinzip dieselbe Reaktionsweise zeigen. Außer einer Acylierung von Amino-Gruppen ist mit solchen „aktivierten“ Aminosäuren durch eine Acyl-Übertragungsreaktion auch die Darstellung von α -Aminoacyl-Verbindungen aliphatischer Mercaptane möglich. Am Beispiel von S-Aminoacyl-Derivaten des Cysteamins und dessen N-Acetylverbindung schildert Vortr. einige bei der Bio-Synthese von Peptiden mögliche Umlagerungsreaktionen, die den Einbau einer Aminosäure in die vorgebildete Polypeptidkette erklärliechen könnten. S-Aminoacyl-Derivate des Glutathions werden durch Fermente aus Leber gespalten, und es scheint nicht ausgeschlossen, daß solche Verbindungen bei der Biosynthese von Peptiden eine Rolle spielen.

Sodann wurden die wichtigsten Methoden zum stufenweisen Abbau von Peptiden erörtert. Vom Amino-Ende der Kette her scheint auch ein Abbau durch Oxydation mit Ninhydrin und anschließender oxydativer Spaltung der resultierenden α -Ketoacyl-Verbindung durch Wasserstoffperoxyd möglich zu sein. Ebenso wurde ein Abbauweg vom Carboxyende der Kette her aufgefunden, der darin besteht, daß man, wieder unter Benützung der „Anhydrid“-Methode, aus den N-Acylpeptiden die Hydroxamsäuren herstellt und diese der Lossenschen Abbaureaktion unterwirft. Dabei tritt die endständige Aminosäure in Form des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyds auf, der sich als Dinitrophenylhydrazone in einem von Turba angegebenen Lösungsmittel papierchromatographisch identifizieren läßt. W. [VB 422]

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 569, 122 [1950]; 572, 190 [1951].

²⁾ Vergl. diese Ztschr. 63, 146 [1951]; Liebigs Ann. Chem. 576, 104, [1952].

Gesellschaft Deutscher Chemiker Ortsverband Bielefeld

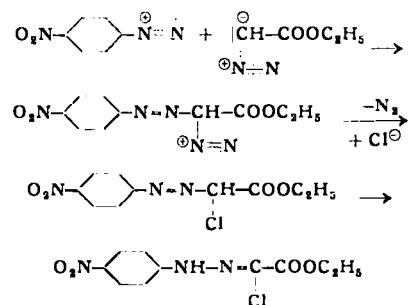
am 29. Oktober 1952

R. HUISGEN, München: Neues über aliphatische Diazo- und Azoverbindungen.

Nur primäre aromatische Amine liefern stabile Diazoniumsalze; die aliphatischen Diazonium-Ionen spalten schon in der Kälte unmeßbar rasch Stickstoff ab, wobei Umlagerungen des Kohlenstoffgerüstes Carbonium-Ionen als Zwischenstufe wahrscheinlich machen. Die Diazonium-Gruppe wird auch am aliphatischen Kohlenstoffatom stabil, wenn man ihr, wie das bei den Diazoalkanen der Fall ist, mit einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff die Entfaltung einer Mesomerie ermöglicht.

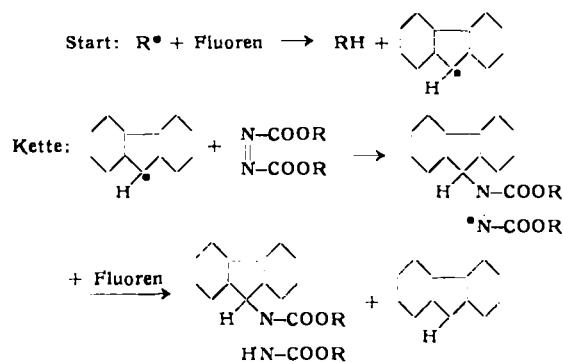
Die Grenzformel mit freiem Elektronenpaar am C bietet den Schlüssel zum Verständnis der vielfältigen Reaktionen der Diazo-alkane. Solche Reaktionen werden stets eingeleitet durch Anlagerung eines elektrophilen Agens an besagtes Elektronenpaar. So vollziehen sich die Reaktionen der Diazoalkane mit Säuren, Carbonium-Ionen, Carbonyl-Verbindungen und zur Komplexbildung befähigten Metall-Ionen.

Zu den elektrophilenen Agentien gehört auch das aromatische Diazonium-Ion. Vortr. untersucht die Kupplung der aromatischen mit den aliphatischen Diazoverbindungen. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt glatt mit Diazoessigester bei Raumtemperatur unter Abspaltung des aliphatischen Diazoniumstoffs, wobei in über 70 proz. Ausbeute auf folgendem Wege Oxalester-p-nitro-phenylhydrazid-chlorid erhalten wird:



Die Reaktion ist hinsichtlich aller beteiligten Komponenten in weiten Grenzen variierbar. Diphenyl-diazomethan liefert Aryl-azo-benzhydryläther. Diazomethan selbst nimmt eine gewisse Ausnahmestellung ein, kann aber auch zu analoger Kupplung veranlaßt werden.

Die Reaktionen des Azodicarbonesters wurden durch Arbeiten von *Diels*, *Alder* und *Stollé* bekannt. Nucleophile Agentien, wie Aminen, Alkohole, Enole, Mercaptane, vermögen sich an die NN-Doppelbindung des Azoesters anzulagern, der selbst also elektrophiles Reaktionsvermögen zeigt. Auch die von *Stollé* gefundene, durch Säuren katalysierte Addition aromatischer Kohlenwasserstoffe an Azoester ist nach Versuchen des Vortr. als elektrophile Kernsubstitution aufzufassen. Nach *Alder* tritt aber auch die Seitenkette von Benzolhomologen mit Azoester in Reaktion. Vortr. konnte mit Hilfe von Initiator- und Inhibitor-Versuchen für diese Seitenkettenaddition einen Radikalkettenmechanismus sicherstellen, wie für das Beispiel des Fluorens formuliert sei.



Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus ermöglicht es jetzt, bei Benzolhomologen ganz nach Belieben den Kern oder die Seitenkette mit Azoester unter milden Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Auch die Reaktionen des Azoesters mit Olefinen, Aldehyden, Ketonen vollziehen sich allem Anschein nach über eine Radikalkette. H. [VB 424]