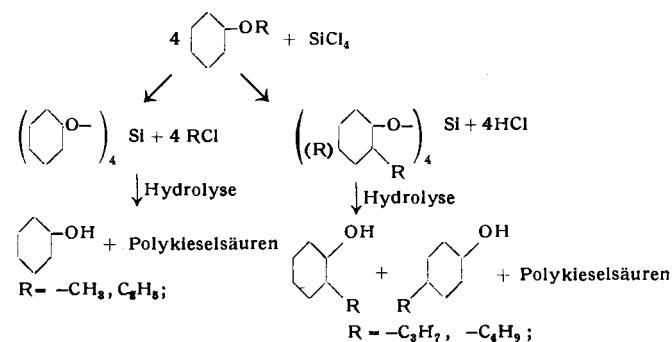


Es hat sich ergeben, daß die Adenosin-triphosphorsäure (ATP) nicht nur für die Muskelkontraktion, sondern auch für andere Bewegungsvorgänge in der Zelle von Bedeutung ist. So konnte an Gewebekulturen in Gemeinschaft mit Hoffmann-Berling gezeigt werden, daß Glycerin-Extrakte von Anaphase-Stadien der Zellteilungen nach Zugabe von ATP noch ein weiteres Auseinanderdrücken der Äquatorialplatten erkennen lassen. Abgelöste Spermatozoen-Schwänze wurden mehrere Wochen in 50 % Glycerin aufgehoben. Nach Entfernung des Glycerins und Aufträufeln von ATP wurden sie wieder beweglich. Sowohl am Glycerin extrahiertem Muskel, dem sog. Fasermodell, als auch an Fäden, die aus Actomyosin hergestellt wurden, dem Fadenmodell, kann mit ATP die Kontraktion herbeigeführt werden. Diese Modelle stimmen in Geschwindigkeit der Kontraktion, Spannungsentwicklung, Temperaturabhängigkeit und im sog. quick-release-Phänomen vollständig mit dem unbehandelten Muskel überein. Das ATP hat beim Muskel zwei Wirkungen: 1.) als Energielieferant für die Kontraktion, 2.) als Weichmacher. Die erste Wirkung ist sehr spezifisch und läßt sich außer durch ATP nur durch Inosin-triphosphat herbeiführen. Die Weichmacherwirkung kann unter anderem auch durch Pyrophosphat erzielt werden. Obgleich ATP im Muskel ständig vorhanden ist, findet doch dort keine Kontraktion statt, weil ein durch Marsh und Bendall entdecktes Hemmstoff-Protein vorhanden ist. Durch Zugabe von Ca-Ionen wird dieser Faktor enthemmt. Wahrscheinlich greift der Nervenreiz auf diese Weise an, indem er das Eindringen von Ca in die Muskelfasern bewirkt.

F.-F. [VB 485]

Bei den fettaromatischen Äthern zeigt sich folgende Reaktion:



Anisol und Phenol werden also glatt gespalten, während bei den höheren fettaromatischen Äthern das Alkyl in den Kern wandert. Aus den entstehenden Phenylsilikaten können die Phenole bzw. Alkylphenole in 90 proz. Ausbeute, bezogen auf den angewandten Äther, gewonnen werden.

K. [VB 489]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main

am 23. Juli 1958

R. PUMMERER, Erlangen: Über den Aufbau des Isopren-Skeletts aus Crotonaldehyd und Formaldehyd und eine neuartige Klasse von Terpenen.

Es wurde versucht, aus Crotonaldehyd und Formaldehyd durch Kochen in schwach alkalischer Lösung das Isopren-Skelett aufzubauen. Dabei läßt sich aber die Stufe des verzweigten Fünfkohlenstoffskeletts nicht festhalten, man erhält bei 24 stündigem Kochen in 23 % Ausbeute einen Dialdehyd (I) der Formel $C_{10}H_{12}O_2$, der nach der Bildungsgleichung 2 Crotonaldehyd + 2 Formaldehyd - 2 Wasser entstanden ist. Seine Reindarstellung und Trennung von Aldoxan-artigen Nebenprodukten gelingt erst durch wiederholte Fraktionierung im Hochvakuum; $K_{p,0.01}$ 100–101 °C (E. Pirson, H. Rick).

Genau wie Crotonaldehyd verhält sich Acetaldehyd gegenüber Formaldehyd, so daß es sehr wohl 1. Zwischenprodukt bei obiger Reaktion sein könnte, da seine α -ständige Methylen-Gruppe besonders leicht als 2. Zwischenprodukt α -Methylolaldehyd liefern könnte. Zweimalige Wasserabspaltung hieraus würde als 3. Zwischenprodukt Isoprenal (VII) liefern, dessen Dimerisation durch Diensynthese zum obigen Dialdehyd (I) oder dem isomeren Dipentodial (II) führen könnte. α -Methylolcrotonaldehyd ließ sich aus Aldol und Formaldehyd nicht isolieren, wohl aber aus β -Methoxy-butyrinaldehyd und Formaldehyd, wobei schon wenig über Raumtemperatur Methanol abgespalten wird. α -Methylolcrotonaldehyd wurde durch Phenyl- und Dinitrophenyl-hydrazon, Dimedon-Derivat und Tritylather charakterisiert (F. Büttner).

Die Konstitution von I wurde durch Oxydation zur Dicarbonsäure¹) und deren decarboxylierende Dehydrierung zu p-Äthylbenzoësäure der Klärung näher gebracht. Der Ozon-Abbau lieferte den noch unbekannten Δ_1 -Tetrahydro-terephthalodialdehyd und die entsprechende Terephthalsäure. Diese Abbauprodukte könnten auch aus II entstehen. Durch Reduktion nach Wolff-Kishner in zwei Stufen wurde I in die Stammsubstanz $C_{10}H_{16}$ (III) übergeführt (F. Graser), ein mit Dipenten isomeres, scharf riechendes Terpen, das bei 158–160 °C, also ca. 10 °C tiefer als Dipenten (177–178 °C) siedet und Paradipren genannt wurde. Es ließ sich nicht zu p-Cymol dehydrieren. Volle Sicherheit über die Konstitution gab erst die Umwandlung des Dialdehyds über das 10-Acetal und dessen 8,9-Dihydro-Derivat in die 8,9-Dihydro-paradiprensäure-(10). Da die 7-ständige Aldehyd-Gruppe mit einwertigen Alkoholen nicht acetalisiert wird, kann man sie nach Wolff-Kishner zur Methyl-Gruppe reduzieren, worauf das 10-Acetal hydrolysiert und der Aldehyd zur Carbonsäure (IV) oxydiert wird. Sowohl der Aldehyd wie die Säure ließen sich in durchsichtiger Diensynthese (V) aus α -Äthylacrolein bzw. α -Äthylacrylsäureester und Isopren aufbauen (F. Aldebert). Ebenso gelang es auf anderem Weg, die 8,9-Dihydropardipren-7-säure zu synthetisieren (H. Sperber) und mit einem Abwandlungsprodukt des Dialdehyds zu identifizieren.

¹⁾ Dieselbe Dicarbonsäure haben C. S. Marvel und Neal O. Brace aus deren Dinitril erhalten, das durch Dimerisation von 2-Cyanbutadien entsteht (J. Amer. Chem. Soc. 71, 37 [1949]). Wir hatten die Verbindung bereits früher in Händen: Dissert. E. Pirson, Erlangen 1946.

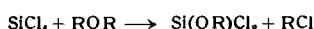
Haus der Technik

Essen, am 25. Juni 1958

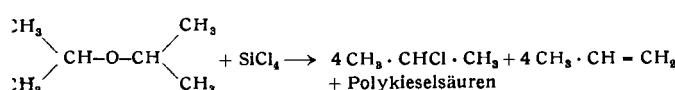
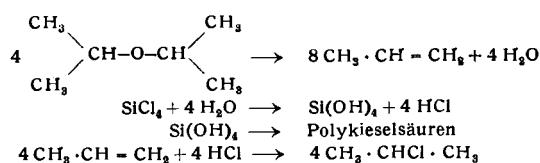
W. KUCHEN, Aachen: Neueres aus der Chemie der organischen Silicium-Verbindungen.

Vortr. stellt die Ähnlichkeit des Bauprinzips der Silikone und Polykieselsäureester einerseits sowie der Silicate andererseits heraus. Alle diese Stoffe verfügen über ein gleiches, thermisch und chemisch sehr resistentes Siloxan-Skelett. Durch Einführen von Alkyl- bzw. Alkoxy-Resten in die Silicat-Struktur kommt es zu einer Kreuzung zwischen organischer und anorganischer Materie.

Anschließend wird über einige neuere Arbeiten aus dem Institut für Anorganische Chemie der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen (Leitung R. Schwarz) berichtet¹⁾. Diäthyläther ist gegenüber $SiCl_4$ auch bei 300 °C im geschlossenen Rohr ziemlich resistent. Nur in sehr geringem Umfang kommt es, wie bereits Kipping und Murray²⁾ berichten, zur Bildung von Äthoxychlorosilanen und Äthylchlorid nach



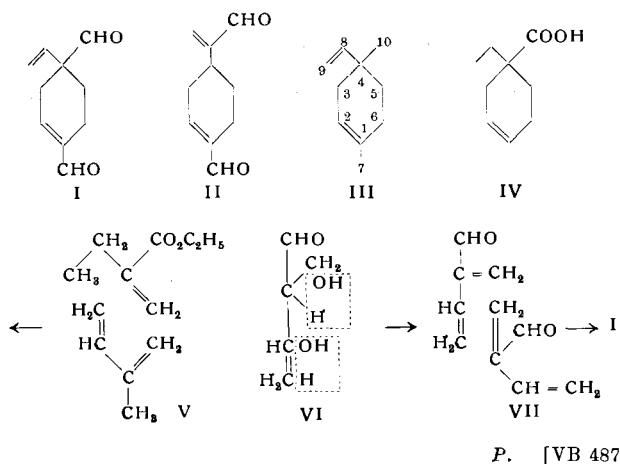
Die höheren aliphatischen Äther werden bei 150° bis 200 °C anhydriert. Es bilden sich Polykieselsäuren und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, an die sich durch Hydrolyse des Tetrachlorids entstandenes HCl unter Bildung von Alkylhalogenid anlagert. Z. B. wurde beim Isopropyläther folgender Reaktionsverlauf ermittelt:



Rein aromatische Äther, z. B. der Diphenyläther, werden selbst nach mehreren Stunden bei 350 °C nicht merklich von $SiCl_4$ angegriffen.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 64, 400 [1952].
²⁾ J. Chem. Soc. [London] 1927, 2734.

Paradipren reagiert gegenüber Bromwasserstoff und auch Nitrosylchlorid mit der Kerndoppelbindung, während die katalytische Hydrierung zuerst die 8,9-ständige Doppelbindung erfaßt. Vollständige Hydrierung liefert Paradipran vom Kp. 161–162,5 °C, während p-Menthan bei 168,5–169 °C siedet. Aus dem Nitrosochlorid des 8,9-Dihydroparadipren entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Hydrolyse der Oxim-Gruppe das 8,9-Dihydro-paradiprenon-(6), das ähnlich dem isomeren Carvotanacetone intensiven Kümmelgeruch zeigt (F. Graser). Permanganat-Oxydation des Ketons lieferte β,β -Methyl-äthylglutarsäure und α,α -Methyl-äthyl-bernsteinsäure. Aus dem Hydrobromid des Paradiprens entsteht mit Lauge der mentholartig riechende tert. Alkohol 1,2-Dihydro-paradiprenol-(1), der dem β -Terpineol isomer ist, das nach Hyazinthen riecht. Auch zahlreiche primäre ein- und zweiwertige Alkohole wurden dargestellt. Bei Paradipren-Derivaten, die in 7-Stellung (Allylstellung zur Kerndoppelbindung) ein Hydroxyl tragen, läßt sich dieses katalytisch durch Wasserstoff ersetzen.

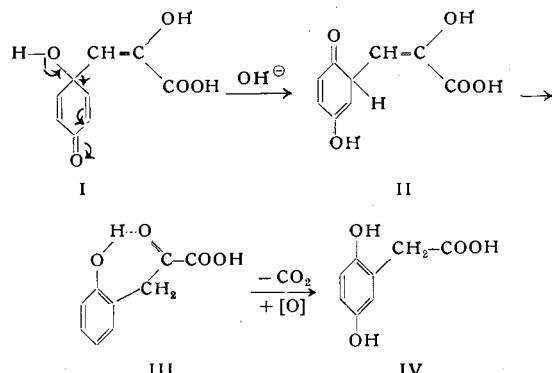


GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 22. Juli 1953

B. WITKOP, Washington (USA): *Labile Zwischenprodukte beim Abbau von Aminosäuren.*

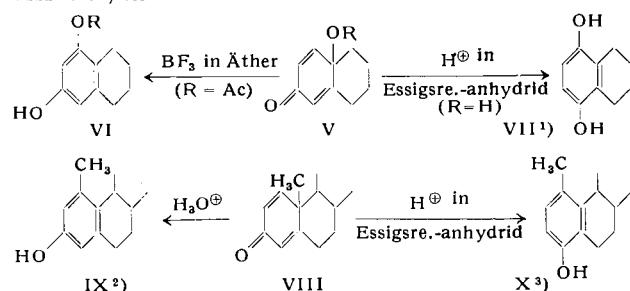
Wenn im biologischen Abbau Zwischenprodukte auftreten, die zu labil sind, um sich isolieren zu lassen, hilft die Synthese des instabilen Stoffwechselproduktes, dessen Konstitution man aus Modelloxydationen einfacherer, analog gebauter Substanzen ableitet. So gelingt es, beim Tyrosin durch Kombination der Ergebnisse gelenkter Oxydationen an p-substituierten Phenolen mit den bekannten biochemischen und enzymatischen Befunden (W. E. Knox, B. N. LaDu) als Vorläufer der Homogentisinsäure (IV) das labile Chinol-Derivat I (geschrieben in der Enol-Form),



zu postulieren. An dem Acetat des analog gebauten Chinols, in dem an Stelle der Brenztraubensäure sich Essigsäure (als Äthylester) in der Seitenkette befindet, konnte mit S. M. Goodwin gezeigt werden, daß unter der Wirkung von Alkali eine (vinylene) Benzilsäure-Umlagerung (I → II) stattfindet und direkt IV gebildet wird, die papierchromatographisch nachgewiesen wurde.

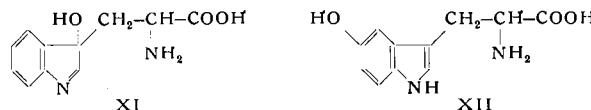
Ähnliche Chinol-artige Zwischenprodukte spielen u. U. bei der biologischen Oxydation phenolischer Sexualhormone eine Rolle. Bei Modellversuchen an bicyclischen Chinolen und ihren Acetaten in der Tetralol-Reihe wurde ein Dualismus der Umla-

gerung gefunden (VI \leftrightarrow V \rightarrow VII), der an ähnliche Verhältnisse bei der Dienol-Phenol-Umlagerung in der Sterin-Reihe (IX \leftrightarrow VIII \rightarrow X) erinnert:



Der Dualismus der biologischen Oxydation des Tyrosins läßt außer p-Chinolen auch labile o-chinolartige oder o-chinoide Zwischenprodukte zu, deren Studium bei Modellsubstanzen zu neuartigen Umlagerungen in die Reihe des Pyrogallols führt. Der Verdacht, daß endogene Amine von mezcalinartigem Bau möglicherweise beim Zustandekommen der Schizophrenie mitwirken⁴⁾, gewinnt in solchem Zusammenhang an Interesse.

Beim Tryptophan wird weiterhin die Synthese des vermutlichen primären Oxydationsproduktes, des β -Oxy-pseudotryptophans (XI) angestrebt⁵⁾, das infolge der Alanin-Seitenkette noch reaktionsfähiger sein wird als die bekannten einfacheren Vertreter der β -Oxyindolenine. Das 5-Oxytryptophan (XII) ist ein



weiteres labiles Stoffwechselprodukt des Tryptophans, gewissermaßen eine neue natürliche Oxyaminosäure, deren Existenzbeweis nur durch die Synthese⁶⁾ gelang. In lebenden Systemen und Gewebepräparaten wird 5-Oxytryptophan durch eine neue spezifische Decarboxylase nach den grundlegenden Untersuchungen von S. Udenfriend, C. Clark und E. Titus⁷⁾ zu Serotonin, das man als jüngstes endogenes Körperhormon bezeichnen darf, abgebaut.

Die Labilität und Reaktivität solcher instabiler Stoffwechselprodukte verleiht ihrem Studium einen besonderen Reiz und — im Hinblick auf die Existenz abnormaler Abbauwege — eine mögliche Bedeutung bei Dysfunktionen und Stoffwechselkrankheiten.

W. [VB 492]

GDCh-Ortsverband Marburg

am 24. Juli 1953

B. WITKOP, Washington (USA): *Neuere Arbeiten über Indol-Alkaloide.*

Zwischenprodukte der gelenkten Oxydation bestimmter Indolalkaloide mit Persäuren oder katalytisch erregtem Sauerstoff sind β -Oxy- und β -Hydroperoxy-indolenine, die mit Alkali Benzilsäure-artige Umlagerungen zu Indoxylen und Oxindolen geben. Die Biogenese der natürlichen Indoxylalkalioide C-Fluorocurin und C-Fluorocurinin⁸⁾ hat man sich derart zu denken. Bei dem aus Quebrachorinde isolierten Quebrachamin sind die β -Oxy- und β -Hydroperoxy-Derivate viel stärkere Basen als das Ausgangsalkaloid und gegen weitere Oxydation beständiger als normale Oxyindolenine. Auch führt die beim 11-Hydroperoxy-tetrahydro-carbazolenin in polaren Lösungsmitteln unter Säurekatalyse verlaufende Peroxydumlagerung⁹⁾ beim β -Hydroperoxy- ϕ -quebrachamin zur Disproportionierung in Sauerstoff und β -Oxyquebrachamin. Um dies zu erklären, wird angenommen, daß das zweite Stickstoff-Atom (Nb) an der α -Stellung des Indol-Rings haftet, also im Quebrachamin ein neuer Alkaloidtypus, ein Derivat des α -Aminoindols

¹⁾ Y. Asahina, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1424 [1938].

²⁾ Y. Abe, T. Harukawa u. T. Toga, J. Pharm. Soc. Japan, 71, 474 [1951]; Chem. Abstr. 46, 4518 [1952].

³⁾ R. B. Woodward u. T. Singh, J. Amer. Chem. Soc. 72, 494 [1950].

⁴⁾ Vgl. H. Jatzkewitz u. H. D. Noeske, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 43 [1951] sowie diese Ztschr. 64, 166 [1952]; 65, 241 [1953].

⁵⁾ Vgl. H. Kissmann u. B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1967 [1953].

⁶⁾ Vgl. A. Ek u. B. Witkop, ebenda 75, 500 [1953].

⁷⁾ J. Amer. Chem. Soc. 75, 501 [1953]; vgl. diese Ztschr. 65, 330 [1953].

⁸⁾ J. Kehrle, H. Schmid, P. Waser u. P. Karrer, Helv. Chim. Acta 36, 102 [1953].

⁹⁾ B. Witkop u. J. B. Patrick, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2196 [1951].