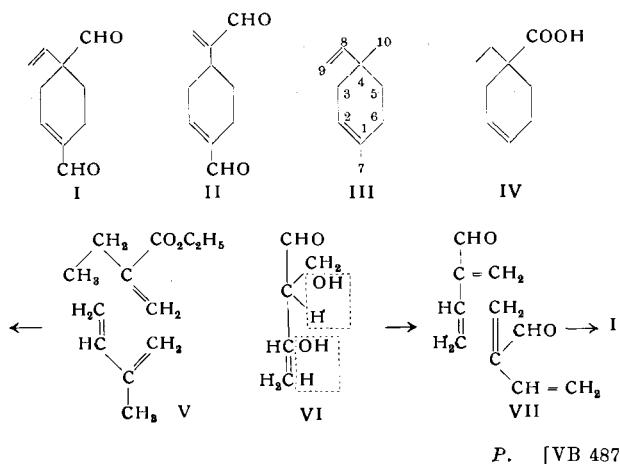


Paradipren reagiert gegenüber Bromwasserstoff und auch Nitrosylchlorid mit der Kerndoppelbindung, während die katalytische Hydrierung zuerst die 8,9-ständige Doppelbindung erfaßt. Vollständige Hydrierung liefert Paradipran vom Kp. 161–162,5 °C, während p-Menthan bei 168,5–169 °C siedet. Aus dem Nitrosochlorid 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  $\beta,\beta$ -Methyl-äthylglutarsäure und  $\alpha,\alpha$ -Methyl-äthyl-bernsteinsäure. Aus dem Hydrobromid des Paradiprens entsteht mit Lauge der mentholartig riechende tert. Alkohol 1,2-Dihydro-paradiprenol-(1), der dem  $\beta$ -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.

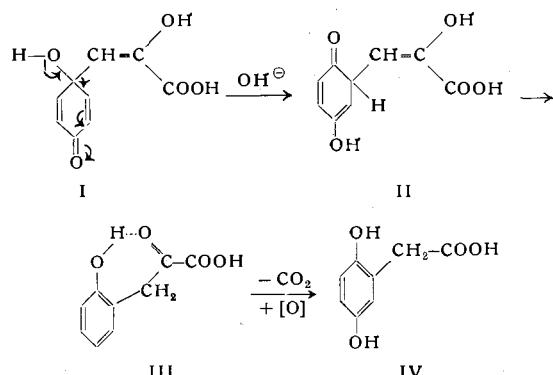


### GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 22. Juli 1953

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

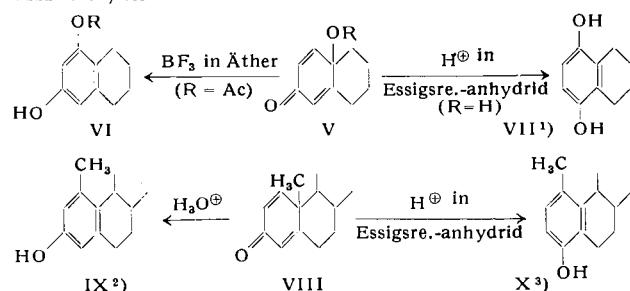
Wenn im biologischen Abbau Zwischenprodukte auftreten, die zu labil sind, um sich isolieren zu lassen, hilft die Synthese des instabilen Stoffwechselproduktes, dessen Konstitution man aus Modelloxydationen einfacherer, analog gebauter Substanzen ableitet. So gelingt es, beim Tyrosin durch Kombination 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.

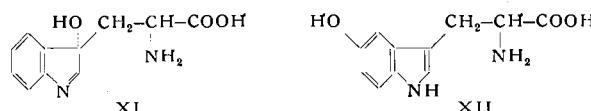
Ähnliche Chinol-artige Zwischenprodukte spielen u. U. bei der biologischen Oxydation phenolischer Sexualhormone eine Rolle. Bei Modellversuchen an bicyclischen Chinolen und ihren Acetaten in der Tetralol-Reihe wurde ein Dualismus der Umla-

gerung gefunden ( $\text{VI} \leftarrow \text{V} \rightarrow \text{VII}$ ), der an ähnliche Verhältnisse bei der Dienol-Phenol-Umlagerung in der Sterin-Reihe ( $\text{IX} \leftarrow \text{VIII} \rightarrow \text{X}$ ) 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 mitwirken<sup>4)</sup>, gewinnt in solchem Zusammenhang an Interesse.

Beim Tryptophan wird weiterhin die Synthese des vermutlichen primären Oxydationsproduktes, des  $\beta$ -Oxy-pseudotryptophans (XI) angestrebt<sup>5)</sup>, das infolge der Alanin-Seitenkette noch reaktionsfähiger sein wird als die bekannten einfacheren Vertreter der  $\beta$ -Oxyindolenine. Das 5-Oxytryptophan (XII) ist ein



weiteres labiles Stoffwechselprodukt des Tryptophans, gewissermaßen eine neue natürliche Oxyaminosäure, deren Existenzbeweis nur durch die Synthese<sup>6)</sup> 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. Titus<sup>7)</sup> 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-Alkaliole.*

Zwischenprodukte der gelenkten Oxydation bestimmter Indolalkaloide mit Persäuren oder katalytisch erregtem Sauerstoff sind  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -Hydroperoxy-indolenine, die mit Alkali Benzilsäure-artige Umlagerungen zu Indoxylen und Oxindolen geben. Die Biogenese der natürlichen Indoxylalkaliole C-Fluorocurin und C-Fluorocurinin<sup>8)</sup> hat man sich derart zu denken. Bei dem aus Quebrachorinde isolierten Quebrachamin sind die  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -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 Peroxydumlagerung<sup>9)</sup> beim  $\beta$ -Hydroperoxy- $\phi$ -quebrachamin zur Disproportionierung in Sauerstoff und  $\beta$ -Oxyquebrachamin. Um dies zu erklären, wird angenommen, daß das zweite Stickstoff-Atom (Nb) an der  $\alpha$ -Stellung des Indol-Rings haftet, also im Quebrachamin ein neuer Alkaloidtypus, ein Derivat des  $\alpha$ -Aminoindols

<sup>1)</sup> Y. Asahina, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1424 [1938].

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

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

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

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

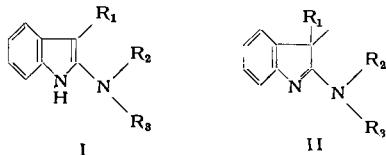
<sup>6)</sup> Vgl. A. Ek u. B. Witkop, ebenda 75, 500 [1953].

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

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

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

vorliegt. Das  $\alpha$ -Aminoindol (I,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3 = H$ ) liegt, wie auch S. Angyal zeigte, fast ausschließlich in der cyclischen Amidin-Form (II) vor. Im Quebrachamin begünstigt wohl die Natur und



Größe von Ring C die Indol-(Vinilen-diamin) gegenüber der Indolenin-(Amidin)-Form II. Diese Tautomerieverhältnisse werden z. Zt. an Derivaten des Tetrahydro- $\alpha$ -carbolins untersucht. Die  $\beta$ -Oxy- und Hydroperoxy-Derivate des Quebrachamins (II,  $R_1 = OH$  und  $OOH$ ) werden, falls diese Vorstellung richtig ist, zweckmäßig als  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -Hydroperoxy-quebramidine bezeichnet. Der Vergleich der UR-Spektren, der UV-Absorption und der durch elektrometrische Titration gewonnenen Basizitätswerte beim  $\alpha$ -Aminoindol, beim Quebrachamin und auch beim C-Norcurarin und den entspr. Salzen zeigt auffällige Übereinstimmung. Die Immonium-Banden bei 5  $\mu$  im Ultrarot-Spektrum<sup>10)</sup>, die bei den Salzen von 2-Alkyl- und 2-Aryl-Indoleninen stark hervortreten, fehlen bei den Hydrochloriden von offenen und cyclischen Amiden sowie  $\alpha$ -Amino-heterocyclen wie  $\alpha$ -Aminopyridin, 2-Amino-indolenin,  $\beta$ -Oxyquebramidine und Norcurarin. Im UV zeigen nur die Kationen von 2-Alkyl- und Aryl-Indoleninen einen ausgesprochenen bathochromen Effekt, während offene und cyclische Amide einen hypsochromen Effekt bei der Salzbildung aufweisen. Quebrachamin-hydrochlorid und Norcurarin-hydrochlorid wie auch die entspr. Chlormethylate absorbieren bei kürzeren Wellenlängen als die freien Alkalioide. Zu diesem Verbindungs-typ gehören wahrscheinlich noch weitere Indol-Alkalioide wie Calycanthin, Calycanthidin usw. Ein direkter Beweis, daß im Aspidospermin die Amidin-Gruppierung hydriert (ähnlich wie im Eserin) vorliegt, ist noch nicht gelungen, obwohl die Benzoylierung des Desacetyl-aspidospermans<sup>11)</sup> an die typische Bamberger-Berlé-Spaltung erinnert. Die von J. B. Patrick beobachtete Bildung eines neuen heterocyclischen Rings, vermutlich eines Benzoxazol-Systems, bei der Acetylierung von Aspidosin oder der Verseifung von Diacetyl-aspidosin, darf wohl so gedeutet werden, daß die Methoxyl-Gruppe im Aspidospermin in 7-Stellung (vgl. Vomicin) und nicht in 5-Stellung steht.

Beim Gelsemin, dem einzigen natürlichen Oxindol-Alkaloid, wird gezeigt, wie die Wagner-Meerwein-Umlagerung der Carbinolamine von N-methylierten Oxindolen einen Weg öffnet, um das quartäre  $\beta$ -Kohlenstoffatom zu deblockieren.

In der Reihe der Tetrahydroharman-Alkalioide führen Oxydationen mit molekularem Sauerstoff zu Aromatisierung des Ringes C, also zu Derivaten von Anhydronium-Basen, die dem Serpentin und Alstonin verwandt sind, während Ozonolyse zu labilen 9-gliedrigen Lactamen führt, die spontan intramolekular Wasser unter Bildung linear annellierter Pyrrochinolone abspalten.  
W. [VB 493]

## Papier- und Cellulosetechnische Tagung Graz

1. - 3. Juli 1953

Anlaß zu dieser von etwa 300 Teilnehmern, davon ca. 80 Ausländern, besuchten Tagung war die Eröffnung der Laboratorien des Instituts für Papier- und Zellstofftechnik an der Neuen Technischen Hochschule in Graz. Die Institutseröffnung war Abschluß und Höhepunkt der Veranstaltung, die im übrigen in 15 Vorträgen den Bereich der Zellstoff- und Papiererzeugung sowie der Cellulose- und Kohlehydrat-Chemie umfaßte.

### Zellstoffherzeugung

O. HÄRTEL, Graz: Über biologische Entrindung.

Injektionen von Na-Arsenit unter die Rinde lassen die Bäume in etwa 3 Wochen absterben. Die Rinde kann dann auch noch nach Monaten leicht abgelöst werden. Die Behandlung wird am besten Anfang August vorgenommen. Zu frühe Behandlung erhöht die Borkenkäfergefahr, zu späte Behandlung verliert an Sicherheit wegen des nachlassenden Transportes. Ähnlich wirkt auch 2,4-Dichlor-phenylessigsäure. Chemikalien, die bei der Zellstoffherzeugung benutzt werden oder anfallen, wie Turmsäure oder Bisulfitbrei, bleiben dagegen völlig wirkungslos.

<sup>10)</sup> B. Witkop, J. B. Patrick u. H. Kissmann, Chem. Ber. 85, 949 [1952].

<sup>11)</sup> E. Schlittler u. M. Rottenberg, Helv. Chim. Acta 31, 446 [1948].

F. M. MULLER, Groningen: Eine neue Abart des Aufschlusses von Stroh und Laubholz mit Monosulfit.

In neuerer Zeit wird in zunehmendem Maß, besonders in Italien, in Frankreich und in den Niederlanden,  $Na_2SO_3$  als Aufschlußmittel für Stroh (in den USA auch für Laubholz) benutzt. Die normale Aufschlußtemperatur liegt ziemlich hoch (155–170 °C). Niedrige Temperaturen (143–150 °C) und geringere Konzentrationen geben mit 80 % Ausbeute ein Produkt, das für Wellpappe gut geeignet ist. Bei Verwendung von Magnesium als Base lassen sich bei der Verbrennung der Sulfitablauge  $MgO$  und  $SO_2$  zurückgewinnen.

R. PETERI, Paris: Die Möglichkeiten zur Herstellung und Verwendung der tropischen Zellstoffe.

Die industrielle Nutzung des riesigen Bestandes an tropischen Hölzern steckt noch in den Anfängen. Abgesehen von den Aufbringungs- und Transportproblemen liegen die Schwierigkeiten vor allem in den starken Schwankungen der Holzqualität begründet. An der Elfenbeinküste werden verschiedene Laubholzarten durch schonende Kochung zu Packpapier verarbeitet, wobei der Sulfataufschluß die besten Ergebnisse liefert. Die Herstellung gebleichter Stoffe ist schwierig, da die tropischen Hölzer zumeist ziemlich dunkel sind. Für die Herstellung von Kunstseidenzellstoff ergeben sich besondere, bisher nicht überwundene Schwierigkeiten aus dem sehr hohen Aschegehalt der meisten tropischen Hölzer. Auch das Problem der Erzeugung von Holzschliff aus dem heterogenen Material konnte bisher nicht gelöst werden.

### Papiererzeugung

F. WULTSCH, Graz: Faktoren, die Glanz und Glätte bei der Satinage von Papieren beeinflussen.

Glanz und Glätte sind Eigenschaften, die vor allem für Schreib-, Druck- und Verpackungspapiere wichtig sind. Sie werden entweder in der Papiermaschine oder in einem nachgeschalteten Arbeitsgang mit oder ohne Anwendung von Chemikalien erzeugt. An mehr als 60 Diagrammen wurde der Einfluß der Faserart, der Stoffvorbereitung, der Feuchtigkeit, der chemischen Behandlung mit Oberflächenstrichen, Füll- und Beschwerungsstoffen und Imprägnierungsmitteln demonstriert.

H. CORTE, Mannheim: Laboratoriumsversuche über die Entwässerung von Zellstoffen durch ruhende Siebe.

Für die Entwässerung von Faserstoffsuspensionen durch Siebe läßt sich eine exakte Gleichung ableiten, die allgemeine Gültigkeit besitzt und für den Abfluß der ersten 65–70 % des Suspensionswassers erfüllt wird. Die hieraus sich ergebenden Abhängigkeiten der Entwässerungsgeschwindigkeit von der Konzentration, der Temperatur und dem Mahlungszustand des suspendierten Gutes wurden experimentell quantitativ bestätigt. Die experimentelle Verfolgung der Entwässerung liefert bei geeigneter Auswertung quantitative Aussagen über die Gleichmäßigkeit der auf dem Sieb abgelagerten Faserschicht.

A. H. NADELMAN, Kalamazoo, Mich. (USA): Beziehungen zwischen Faserlängenverteilung, Faserlängenindex und Festigkeitseigenschaften von Handblättern.

An Papierblättern, die im Laboratorium hergestellt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Festigkeitseigenschaften von Blättern aus Siebfaktionen eines verschieden lange gemahlenen Zellstoffes feste Werte annehmen, während diejenigen des unfraktionierten Stoffes sich im Laufe der Mahlung systematisch ändern. Die Faserlängen von Fraktionen, die mit dem gleichen Sieb aus verschiedenen lange gemahlenem Zellstoff erhalten wurden, erwiesen sich als nahezu gleich.

F. SENGER, Grafkorn (Österr.): Die Teilchengröße bei der Freiharzleimung und ihre Abhängigkeit von der Harzart und den Bildungsbedingungen.

Bei der Leimung von Papier findet keine Verklebung der Papierfasern durch die im Vergleich zu den Kapillarräumen des Faserfilzes kleinen Harzteilchen statt. Vielmehr ziehen die Harzteilchen unter der Wirkung der bei der Leimung zugesetzten Aluminium-Ionen auf die Fasern auf, wobei eine lockere Bindung an die Faser sowie eine Schließung der Faseroberfläche eintritt. Das Aufziehen ist durch Adsorption allein nicht zu erklären. Eine wichtige Rolle hierbei dürfte der Ionenaustauschcharakter der Cellulosefaser spielen.

W. MÜLLER-RID, Heidenheim/Brenz: Die Anwendbarkeit von Modellversuchen bei der Entwicklung von Stoffverteilerkästen zu Stoffaufläufen von Papier- und Kartonmaschinen.

Bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln können die Vorgänge im Stoffzulauf- und Verteilungssystem einer Papiermaschine am Modell untersucht werden.