

des Mova ab. Große Mengen Dia führt man zweckmäßig zunächst in das Acetal über (s. o.), oxydiert anschließend das Mova mit Quecksilber(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure und bestimmt dann die Summe beider Acetylene gemeinsam als Ni-dimethylglyoxim.

Der Mova-Gehalt errechnet sich dann aus der Differenz zwischen der Summe beider C_4 -Acetylene und der spezifischen Dia-Bestimmung.

Analysenvorschriften

Gravimetrische Bestimmung des Gehaltes an Diacetylen

In einem 100 ml Reaktionskolben werden 10 ml Glykol, 1 g Quecksilberoxyd, 1 g Chloralhydrat, 0,1 g Trichloressigsäure und 2 ml Borflurid-Essigsäure eingemessen. Der Kolben wird durch einen Schliff-Aufsatz mit Buntehnen verschlossen und mit der Öl- oder Wasserstrahlpumpe evakuiert, bis Gasblasen aufzusteigen beginnen. Dann erwärmt man 10 min in siedendem Wasser und schüttelt gut durch, wobei sich das Quecksilberoxyd größtenteils löst.

Dieses Reaktionsgemisch wird mit fester Kohlensäure oder flüsigem Stickstoff gekühlt, das Gefäß hochevakuiert und eine abgemessene Menge des Gasgemisches (rd. 40–50 cm³) einkondensiert. Der Hahn wird geschlossen, der Kolben bis Zimmertemperatur erwärmt und rd. 10 min kräftig durchgeschüttelt. Es bildet sich eine gelbe, gallertartige Masse. 15 min Erwärmen im Wasserbad bei 90 °C vervollständigt die Acetal-Bildung. Während dieser Zeit wird einige Male gut durchgeschüttelt. Dann kühlt man auf etwa 0 °C ab, gibt 20 ml 10proz. wäßrige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung zu, ebenfalls auf 0 °C vorgekühlt, schüttelt 5 min kräftig durch und verdünnt mit 40 ml Wasser. Im siedenden Wasserbad wird das Reaktionsgemisch 15 min erwärmt und nach kurzem Abkühlen filtriert. Den Filtrückstand wäscht man gut mit 20 ml etwa 40 °C warmem 50proz. Methanol und 80–90 °C heißem Wasser. Aus der gelben Lösung wird durch Anheizen bis zum Sieden der Hauptanteil des Methanols verköht und dann ohne weiteres Erwärmen durch Zugabe von 10 ml 20proz. Nickelacetat-Lösung und 30 ml 50proz. Ammoniumacetat-Lösung Nidimethylglyoxim ausgefällt. Nach 1/2 stündigem Stehen in Eis oder kaltem Wasser wird filtriert. Langes Stehen ist ungünstig, da dann leicht Quecksilbersalze mit ausfallen.

Der Niederschlag wird bei 115–120 °C 1 h getrocknet und auf Gewichtskonstanz geprüft.

Zur Reinheitsprüfung wäscht man das Ni-dimethylglyoxim unter Zugabe von möglichst wenig ungefähr 60 °C warmer 4 n Salzsäure mit 60 °C warmem 50proz. Methanol aus dem Niederschlag heraus, wobei u. U. mitgefällte Hg-Verbindungen als Rückstand verbleiben. Dieser wird bei 105 °C rd. $\frac{1}{2}$ h getrocknet, gewogen und vom Nickel-Niederschlag abgezogen.

Unter den gegebenen Bedingungen beträgt die Löslichkeit des Ni-dimethylglyoxims in der Reaktionsflüssigkeit 3,9 mg/100 ml. Bei Änderung der Zusammensetzung der Lösung, insbes. wenn aus den Proben Lösungsmittel eingebracht werden, ist die Löslichkeitskorrektur jeweils festzulegen.

Kolorimetrische Bestimmung bei Diacetylen-Gehalt unter 2%

Man verföhrt zunächst nach obiger Vorschrift. Nach Zugabe der Nickelacetat-Lösung bleibt die Reaktionsflüssigkeit jedoch 1 h im Eiswasser stehen. Dann schüttelt man 3mal mit je 10 ml Chloroform aus. Der Extrakt wird zweimal mit je 50 ml verd.

Ammoniak-Lösung (1 : 50) gewaschen. Darauf wird zweimal mit je 20 ml 1 n Salzsäure durchgeschüttelt und die wäßrige saure Lösung, die das gesamte Nickel enthält, in einem 100 ml Meßkolben gesammelt. Man setzt 2,5 ml gesättigtes Bromwasser zu, mischt gut und fügt tropfenweise konz. NH_3 -Lösung zunächst bis zur Entfärbung, dann im Überschuß 5 Tropfen zu. Nun sofort 2 ml Dimethylglyoxim-Lösung (1 % in Methanol) zugeben, mit destill. Wasser auffüllen, durchmischen und nach spätestens 10 min lichtelektrisch kolorimetrieren. Wir benutzen das Weka-Photozellenkolorimeter unter Vorschalten des Lichtfilters BG 7 und die 20 mm-Küvette. Die erhaltene Extinktion wird in einer Nickel-Eichkurve abgelesen.

Anmerkung: Bei beiden Bestimmungsformen stören größere Gehalte C_2H_2 im Ausgangsgas (s. o.).

Bestimmung von Monovinylacetylen

In einem 150–200 ml fassenden Reaktionskolben (s. o.) werden 2 g Quecksilberoxyd oder 2 g Quecksilbersulfat in 4 ml konz. H_2SO_4 und 10 ml Wasser gelöst. Nach Abkühlen werden 20–40 cm^3 des Mova enthaltenden Gasgemisches eingedrückt; es wird bei Zimmertemperatur geschüttelt und 1 h im siedenden Wasserbad erwärmt.

Unter Vermeiden des Einströmens von Luft gibt man 2 ml konz. Salzsäure zu, hält 5 min auf 100 °C, setzt 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser zu, schüttelt wieder gut durch und puffert schließlich mit 10 g Na-acetat in konz. wäßriger Lösung. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen im Wasserbad bei 100 °C wird filtriert, das Filtrat bis zum Sieden erhitzt und mit Nickelacetat versetzt. Der Lösung wird ohne weiteres Erwärmen bis zum Ausfallen des Ni-dimethylglyoxims festes Na-acetat oder gesättigte Ammoniumacetat-Lösung zugegeben.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwa 20 ml Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Auch die Mova-Bestimmung wird durch C_2H_2 gestört. Durch Kondensation der Gase bei $-115^\circ C$ und Abpumpen des C_2H_2 kann aber Monovinylacetylen angereichert und dann wie üblich bestimmt werden. Zur Kondensation unter schwachem Pumpenzug wird eine kleine Falle von 8 mm innerer Weite benutzt, deren inneres konzentrisches Rohr in der unteren Hälfte des rd. 20 cm langen Gefäßes eine äußere Weite von 7 mm hat. Unter diesen Bedingungen tritt kein merkbarer Verlust an Mova ein.

Gemeinsame Bestimmung von Diacetylen und Monovinylacetylen

In einem 100 ml Reaktionskolben werden 10 ml Glykol, 1 g Quecksilberoxyd, 1 g Chloralhydrat, 0,1 g Trichloressigsäure und 2 ml Borfluorid-essigsäure durch Erwärmen unter Vakuum gelöst. Die Lösung wird mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff gekühlt, der Kolben hochevakuiert, eine abgemessene Menge des Gasgemisches (rd. 50 cm³) einkondensiert und der Kolben verschlossen. Nach 10 min kräftigem Schütteln bei Zimmertemperatur wird 15 min im Wasserbad bei 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird ein Gemisch von 3 g Quecksilbersulfat, 4 cm³ konz. Schwefelsäure und 8 cm³ Wasser zugegeben und nochmals 1/2 h bei 90 °C gehalten. Nun wird bis nahe Zimmertemperatur abgekühlt und durch 2 cm³ konz. Salzsäure das Diacetyl in Freiheit gesetzt, wobei noch 5 min zu kochen ist. Anschließend kühlt man bis unter 0 °C ab und gibt 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 20 g Natriumacetat in gesättigter wäßriger Lösung zu, erhitzt 1/2 h, filtriert heiß und fällt mit Nickelchlorid-Lösung und Natriumacetat das Ni-dimethylglyoxim.

Eingeg. am 31. August 1953 [A 523]

Zuschriften

Umsetzung von Phenyl-calciumjodid mit Distickstoffoxyd

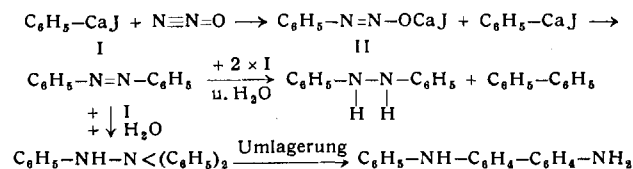
Von Dr. RICHARD MEIER und K. RAPPOLD, Freiburg
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Reaktionen von Distickstoffoxyd mit Lithium-organischen Verbindungen wurden kürzlich von *F. M. Beringer* und Mitarbeitern¹⁾ mitgeteilt. Während Grignard-Verbindungen mit N_2O nicht reagieren, haben wir nun gefunden, daß sich Phenyl-calciumjodid mit N_2O umsetzt.

Es lagert sich zunächst eine Molekel N_2O in die metallorganische Verbindung ein, und das primär gebildete Diazotat II reagiert

¹) F. M. Beringer, J. A. Farr jr. u. S. Sands, J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953].

mit überschüssigem Phenyl-calciumjodid weiter:



Die Reaktion verläuft in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflüskühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist. 60 g Phenyljodid in 100 cm³ absolutem Äther wurden unter heftigem Rühren zu 12,2 g Calcium-Spänen, die mit 50 cm³ absol. Äther überschichtet waren, zugetropft. Während der Reaktion wurde gereinigter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Nach

Zugabe des Phenyljodids wurden weitere 250 cm³ Äther zugefügt und 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Unter äußerer Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Rühren wurde 24 h Distickstoffoxyd auf die Suspension von Phenyl-calciumjodid aufgeblasen, anschließend mit Stickstoff gespült und durch Zugabe von 25 cm³ Methanol und 60 cm³ Wasser zersetzt. Der Äther wurde abfiltriert, vom Wasser abgetrennt und die wäßrige Phase mit dem Rückstand im Kutscher-Stempel mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Auszüge wurden getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurden hierbei 4,5 g Biphenyl und 4,2 g Azobenzol isoliert. Die oberen Schichten waren nicht kristallisierbare Schmierer. Durch Farbreaktionen konnten darin N-Phenylbenzidin und Benzidin nachgewiesen werden, die durch Umlagerung von Triphenylhydrazin, bzw. Hydrazobenzol entstanden waren. Im angesäuerten wäßrigen Rückstand wurde wenig Phenol gefunden.

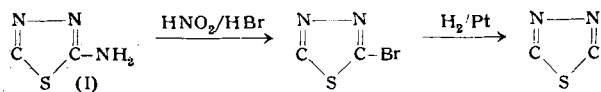
Eingeg. am 14. Oktober 1953 [Z 89]

Das 1,3,4-Thiodiazol

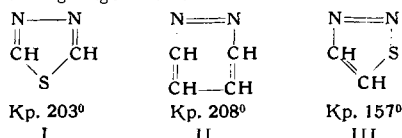
Von Doz. Dr. J. GOERDELER und J. OHM

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Bestimmte Derivate des 1,3,4-Thiodiazols, insbes. Amino-Verbindungen, besitzen seit einigen Jahren Interesse¹⁾. Der Grundkörper des Systems war bisher nicht bekannt. Wir gewannen ihn über das neue 2-Brom-thiodiazol (Fp 72–73 °C):



Das Thiodiazol ist eine farblose, ziemlich flüchtige und hygroskopische Substanz, Fp 43 °C. Es ist in Wasser (mit neutraler Reaktion) und den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Tetrachlormethan leicht löslich. Sein Absorptionsmaximum liegt in auffallend kurzwelligem Bereich (unterhalb 220 mμ in Wasser). Der Siedepunkt der Verbindung (203 °C, nach der Methode von Siwoloboff) unterscheidet sich in seiner Lage nur geringfügig von dem des 1,2-Diazins (II). Auch hier werden also die bekannten Querverbindungen zwischen Schwefelhaltigem Fünf-Ring und entsprechendem Schwefelfreiem Sechs-Ring angedeutet:



In interessantem Gegensatz hierzu befindet sich das 1,2,3-Thiodiazol (III) (der bisher einzige bekannte Grundkörper der vier isomeren Thiodiazole), das viel niedriger siedet²⁾, obwohl es rein formal mit dem 1,2-Diazin ebenso verwandt ist wie die oben genannte Substanz. Dieses und die Tatsache, daß das 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiodiazol³⁾ trotz seines höheren Molekulargewichtes etwa an gleicher Stelle siedet wie der Grundkörper, legt die Vermutung nahe, daß in Systemen wie dem 1,2-Diazin und dem 1,3,4-Thiodiazol Assoziations-Effekte vorhanden sind, die mit den CH-Gruppen in Nachbarschaft zur N–N-Gruppe zusammenhängen.

Eingeg. am 3. November 1953 [Z 91]

Über die Biosynthese des Quercetins

Von Dr. FRANZ MOEWUS*,

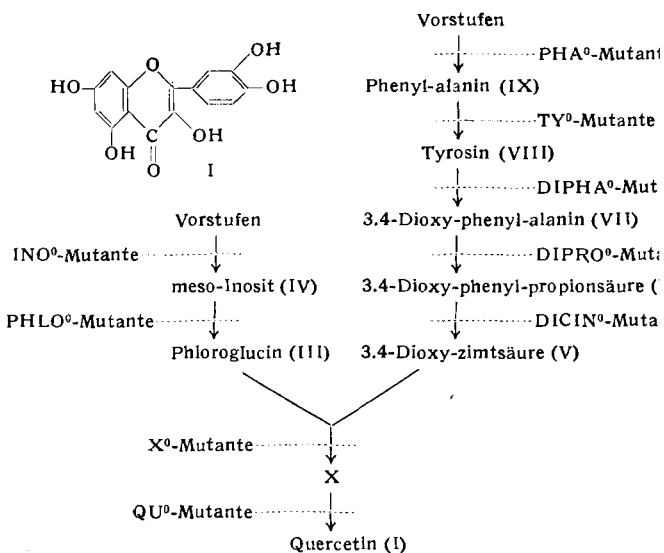
Botany Department, University of Sydney

Die Untersuchungen über die Sexualität der Grünalge *Chlamydomonas eugametos* haben ergeben, daß Quercetin (I) eine Vorstufe von drei Sexualhormonen ist⁴⁾. Diese Hormone (Iso-rhamnetin (II), Päonin, Rutin) sowie I konnten aus den Zellen bestimmter *Chlamydomonas*-Mutanten isoliert werden⁵⁾. Da diese Alge für biochemisch-genetische Arbeiten ein sehr geeignetes Objekt ist, schien es aussichtsreich, den Aufbau der I-Molekel in diesem Organismus genauer zu verfolgen. Aus zahlreichen Muta-

tionsexperimenten, die von 1939–1951 mit der weiblichen Stammkultur ausgeführt worden waren, standen 26 Mutanten-Stämme zur Verfügung. Sie kopulierten nicht mehr mit männlichen Gameten. Jedoch nach Zusatz von II wurden sie kopulationsfähig. Ebenso wirkte auch der Zusatz von I. Diese Mutanten sind offenbar fähig, II aus I zu synthetisieren, jedoch unfähig I aufzubauen.

Die I-Molekel besteht aus 2 C₆-Einheiten, die durch eine C₃-Einheit verbunden sind. Die Alge wird I aus einfacheren Verbindungen aufbauen. Etwa 30 derartiger Verbindungen, die als Bausteine in Frage kommen konnten, wurden den 26 Mutanten-Stämmen geboten und im Kopulationstest geprüft⁶⁾. Nur acht Verbindungen waren aktiv, d. h. sie behoben die Kopulationsunfähigkeit der weiblichen Mutanten: I, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX (vgl. Schema). Inaktiv waren u. a.: 3- und 4-Oxy-zimtsäure, cis- und trans-Zimtsäure, Phenyl-propionsäure, 3- und 4-Oxy-phenyl-brenztraubensäure, Phenyl-brenztraubensäure, Brenztraubensäure, Phenyl-milchsäure, 3,4-Dioxy-benzoesäure, Methyl-phloroglucin, Phloracetophenon, epi-Inosit.

Chemisch erscheint es unmöglich, die acht aktiven Verbindungen in linearer Aufeinanderfolge anzuordnen. Einerseits scheinen III und IV zusammenzugehören, andererseits könnten V–IX einen linearen Aufbau darstellen. Deshalb wurde folgendes zweistufiges Biosynthese-Schema vorgeschlagen:



Dieses Schema konnte durch ausgedehnte biologische Versuche, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, gestützt werden⁷⁾. Der Beweis, daß die I-Biosynthese dem zweistufigen Schema folgt, konnte durch papierchromatographische Standardmethoden erbracht werden. Zellen jeder Mutante wurden auf Agar vermehrt und mit Alkohol extrahiert. Als Lösungsmittel für die Papierchromatographie wurden verwendet: A. Butanol-Essigsäure-Wasser 4:1:5, B. m-Kresol-Essigsäure-Wasser 25:1:24. Es wurden die folgenden 7 Vorstufen von I bestimmt^{8), 9)}:

	R _F -Werte		nachgewiesen in Mutante
	in A.	in B.	
Phenylalanin	0,60	0,88	TY ⁰
Tyrosin	0,39	0,40	DIPHA ⁰
3,4-Dioxy-phenylalanin	0,22	0,15	DIPRO ⁰
3,4-Dioxy-phenylpropionsäure ..	0,89	0,65	DICIN ⁰
3,4-Dioxy-zimtsäure	0,87	0,50	} X ⁰
Phloroglucin	0,75	0,19	
meso-Inosit	0,07	—	PHLO ⁰

Ob VII zu VI direkt desaminiert wird oder ob 3,4-Dioxy-brenztraubensäure (XI) als Zwischenprodukt auftritt, bedarf noch weiterer Untersuchung, da es möglich ist, daß eine Mutante, die XI bildet, bisher nicht erfaßt wurde. Die X⁰-Mutante ist unfähig, III und V zu vereinigen. Beide Komponenten wurden in der X⁰-Mutante nachgewiesen. Die chemische Natur von X ist noch unbekannt. Wenn der X⁰-Mutante Chalkone oder entsprechende Flavanone bzw. Flavone geboten werden könnten, sollte es möglich sein, Hinweise über die Konstitution dieser letzten Vorstufe von I zu erhalten.

Eingeg. am 6. November 1953 [Z 92]

* A. J. Birch, F. W. Donovan u. F. Moewus, Nature (im Druck).

¹⁾ F. Moewus (in Vorbereitung).

²⁾ A. J. Birch u. F. W. Donovan, Austr. J. Chem. (im Druck).

¹⁾ Vgl. F. Mietzsch, diese Ztschr. 63, 250 [1951].

²⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 333, 1 [1904].

³⁾ R. Stolle, J. prakt. Chem. (2) 69, 145 [1904].

⁴⁾ Die in diesem Bericht mitgeteilten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Prof. A. J. Birch und Mr. F. W. Donovan (Dept. of Organ. Chemistry University of Sydney) erhalten worden und am 12. 9. 1953 auf dem VI. Int. Kongr. f. Mikrobiologie in Rom vorgetragen worden.

⁵⁾ F. Moewus, diese Ztschr. 62, 501 [1950].

⁶⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 61, 1 [1949].