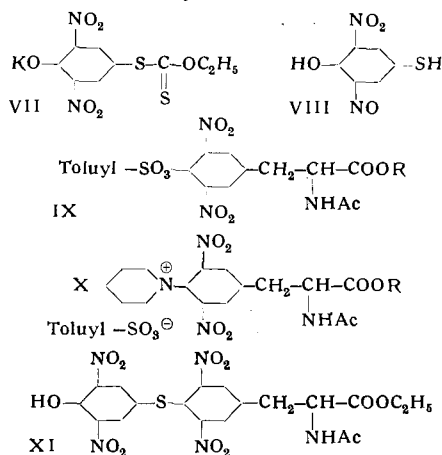


salz des Phenacetyl-amino-cyanessigsäure-methylesters¹¹⁾ in Isopropanol umgesetzt, wobei sich hier ein Zusatz von Natriumjodid empfiehlt. Nach 6 h Hydrolyse mit konz. Salzsäure – Eisessig (1:1) unter Rückfluß und Kühlung mit Eis kristallisiert das 3,5-Dimethyl-4-(3',5'-dimethyl-4'-methoxy)-phenylsulfido-phenylalanin VI als Chlorhydrat (farbl. Prismen, Zersp. 246–248 °C aus Eisessig; Ber.: C 60,67, H 6,65, N 3,55, S 8,10, Cl 9,02, OCH₃ 7,84; Gef.: C 60,63, H 6,51, N 3,46, S 8,56, Cl 9,08, OCH₃ 6,79). Aus dem Rohkristallat wird die abgespaltene Phenyllessigsäure mit Äther entfernt. Die Spaltung des Methyläthers geschieht mit 66proz. Bromwasserstoffsäure – Eisessig (1:2) in 3 h bei Siedetemperatur. Aus dem in Wasser gelösten Abdampfdruckstand fällt I nach Zusatz gesättigter, wässriger Natriumacetat-Lösung bei pH 5 in voluminösen Flocken an. Rötliche Beimengungen entfernt man durch Ausziehen der getrockneten Substanz mit Äther. Nach mehrmaligem Umfällen aus Salzsäure mit Natriumacetat bildet das 3,5,3',5'-Tetramethyl-thiothyronin (I) prismatische Kristalle vom Zersp. 223–225 °C (Monohydrat: Ber.: C 62,78, H 6,93, N 3,85, S 8,82; Gef.: C 62,33, H 6,64, N 4,04, S 9,36). Gesamtausbeute, bezogen auf 2,6- und 2,4-Dimethylanilin, 0,6 % der Theorie.

b) II wird in 14 Stufen synthetisiert:



1.) Thiolische Komponente (VIII): Technisches 4-Aminophenol wird unmittelbar mit Acetanhydrid – Eisessig (1:1) auf dem Dampfbad in die N-Acetyl-Verbindung (Fp 165–167 °C aus Eisessig) verwandelt. Mit Salpetersäure (d = 1,52) erhält man in Eisessig unterhalb 5 °C das 2,6-Dinitro-4-acetamino-phenol (orange-gelbe Prismen, Fp 175–177 °C aus 66proz. Essigsäure). Die Abspaltung der Acetyl-Gruppe geschieht mit siedender halbkonz. Salzsäure bis zur vollständigen Lösung. Ohne das freie 2,6-Dinitro-4-aminophenol (goldglänzende Blättchen, Fp 164 bis 165 °C aus Äthanol) zu isolieren, wird die salzsaure Lösung des Chlorhydrates mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit unterhalb 10 °C diazotiert, wobei sich das farblose, aus siedendem Wasser umkristallisierbare 2,6-Dinitro-4-diazophenol gut kristallisiert abscheidet. Zur Leuckardschen Reaktion⁶⁾ mit Kalium-xanthenat, das durch Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Äther gereinigt werden muß, wird dieses innere Diazoniumsalz abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und mit Methanol angereicht. Die Bildung des Diazo-xanthogenesters und dessen Zerfall zum Kaliumsalz des 4-Äthylxanthogensäure-2,6-dinitrophenols VII (quadratische, hellrote Blättchen aus Wasser) geschieht in wässriger Lösung bei Raumtemperatur. Aus dem Kaliumsalz erhält man das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetranitro-diphenyl-disulfid (gelbe Prismen, Fp 142–143 °C aus Eisessig oder wässrigem Dioxan) durch 3 h Kochen mit Bromwasserstoffsäure (d = 1,9) und Eisessig (2:1) unter Belüftung, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Das Disulfid wird mit Arsen(III)-oxyd in 1 n Natronlauge bei 90 °C zum 2,6-Dinitro-4-mercapto-phenol VIII reduzierend gespalten (orange-gelbe Nadelchen, Fp 143–144 °C aus Benzol-Benzin). Auf ähnlichem oder anderem Wege waren bereits die obengenannte N-Acetyl-Verbindung¹²⁾, 2,6-Dinitro-4-acetaminophenol, 2,6-Dinitro-4-aminophenol und 2,6-Dinitro-4-diazophenol¹³⁾ dargestellt worden.

2.) Pyridiniumsalz-Komponente (X). L-Tyrosin wird in Kombination der Methoden von Waser¹⁴⁾ und Chalmers¹⁵⁾ und

Mitarbeitern durch Eintragen in ein Gemisch aus 65proz. Salpetersäure – konz. Schwefelsäure (1:7) bei 0 °C nitriert. Nach Zufügen von $\frac{2}{3}$ der zur Neutralisation erforderlichen Menge tiefgekühlter 30proz. Natronlauge scheidet sich die Hauptmenge an 3,5-Dinitro-L-tyrosin in goldgelben Blättchen mit 1 Mol Kristallwasser ab; den Rest isoliert man über das bei vollständiger Neutralisation ausfallende Mono-natriumsalz. Die Acetylierung in 2 n NaOH mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur zur N-Acetylverbindung (gelbe Kristalle, Fp 189 °C aus Äthanol); die durch p-Toluolsulfosäure katalysierte Veresterung der Carboxyl-Gruppe mit Äthanol in Chloroform zum Äthylester (hellgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, Fp 115–116 °C aus Essigester-Petroläther); die Darstellung des 4-Toluolsulfosäure-esters, IX (farblose, glasartige Lamellen), mittels Toluolsulfochlorid und 2 n NaOH in Aceton sowie die beim Erwärmen mit Pyridin eintretende Bildung des Pyridiniumsalzes, X (zähe, gelbbraune Masse), entsprechen der Literatur^{15, 16)}.

3.) Verätherungsreaktion und Hydrolyse. Zum Umsatz des Thiols VIII mit dem quarternären Salz X braucht letzteres nicht isoliert zu werden. Man erhält in 10 min mit IX in siedendem Pyridin, vorteilhaft unter Stickstoff, den beim Ansäuern mit verd. Salzsäure auskristallisierenden 3,5-Dinitro-4-(3',5'-dinitro-4'-oxy)-phenylsulfido-N-acetyl-phenylalanin-äthylester XI (schwach gelbe, verfilzte Nadeln aus Methanol oder quadratische Blättchen aus halbkonz. Essigsäure; Fp 177–179 °C). Hydrolysiert wird durch 2 h Kochen mit Salzsäure (d = 1,19) und Eisessig (1:1) zum in der Kälte auskristallisierenden Chlorhydrat des 3,5-Dinitro-4-(3',5'-dinitro-4'-oxy)-phenylsulfido-phenylalanin. Aus diesem entsteht beim Behandeln mit 30proz. Essigsäure das freie 3,5,3',5'-Tetranitro-thiothyronin II (orange-gelbe, glänzende, intensiv bittere Blättchen, Zersp. 240 °C; $[\alpha]_{D}^{25} = -18 \pm 1^\circ$ in Dimethylformamid; Ber.: C 38,30, H 2,35, N 14,91, S 6,81; Gef.: C 38,06, H 2,81, N 14,89, S 6,68). Gesamtausbeute an I, bezogen auf 4-Aminophenol und L-Tyrosin, 2,5 % der Theorie.

Herr Arno Reidies dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Erteilung eines Stipendiums.

Eingeg. am 21. September 1953 [Z 86]

Die Konstitution des Fluorescyanins

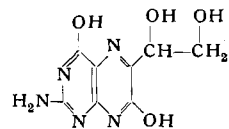
Von Prof. Dr. R. TSCHESCHE und Dr. F. KORTE

Biochemische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg

Polonovski und Busnel¹⁾ isolierten aus Eiern und Puppen der Seidenraupe (*Bombyx mori*) 1948 eine als ein Pteridin angesehene Verbindung, der sie den Namen Fluorescyanin gaben²⁾. Sie sollte eine charakteristische Mitwirkung bei der Melanin-Bildung zeigen³⁾, die derjenigen von Pyrrol-chrom⁴⁾ aus der Haut des Frosches ähnlich wäre. Fluorescyanin ist nicht identisch mit Ichthyopterin, wie schon Y. Hirata, S. Nawa und H. Kakizawa⁵⁾ fanden, doch wird die Identität beider Pteridine in der Literatur als möglich erachtet. Die UV-Spektren sind sehr ähnlich, die R_F-Werte im Papierechromatogramm weisen deutliche Unterschiede auf.

Wir haben Fluorescyanin mit Perjodsäure abgebaut und konnten 2-Amino-6,9-dioxy-pteridinaldehyd-8 als Phenylhydrazon isolieren. Bei der Weiteroxydation mit Permanganat entsteht aus ihm Isoxanthopterin-carbonsäure. Demnach können Fluorescyanin und Ichthyopterin⁶⁾ sich nur im Aufbau der Seitenkette an C₈ unterscheiden. Fluorescyanin hat sehr wahrscheinlich an diesem C-Atom eine Glycol-Gruppierung, während Ichthyopterin den Rest –CH₂COOH enthält. Dem Fluorescyanin sollte daher die nachfolgende Konstitutionsformel zukommen:

Wir konnten ferner durch direkten Vergleich ermitteln, daß Pyrrol-chrom nicht mit Fluorescyanin oder Ichthyopterin identisch ist⁷⁾. Die papierchromatographische Untersuchung zeigt, daß Pyrrol-chrom ein Gemisch von



¹⁰⁾ J. H. Barnes, R. C. Cookson, G. T. Dickson, J. Elks u. V. D. Poole, ebenda 1953, 1448.

¹¹⁾ M. Polonovski u. R. G. Busnel, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 226, 1047 [1948].

¹²⁾ Wir danken Prof. Dr. Polonovski und Dr. Busnel vielmals für die Überlassung von Eiern von *Bombyx mori*.

¹³⁾ P. Gonnard u. O. Svinareff, Ann. pharmac. franç. 4, 241 [1951].

¹⁴⁾ T. J. Goda u. T. Fuyii, Fac. Sci. Univers. mp. Tokio 6, 439 [1944].

¹⁵⁾ Y. Hirata, S. Nawa u. H. Kakizawa, Experientia 9, 339 [1952].

¹⁶⁾ R. Tschesche u. F. Korte, Chem. Ber. 84, 801 [1952].

⁷⁾ Dr. T. Fuyii sei auch hier gedankt für die Übersendung einer Probe Pyrrol-chrom.

¹²⁾ Das Präparat verdanken wir den Farbwerken Hoechst, Frankfurt/M.-Höchst.

¹³⁾ P. Friedlaender, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 172 [1893].

¹⁴⁾ R. Meldola u. F. S. Stephan, J. Chem. Soc. [London] 87, 1199 [1904].

¹⁵⁾ E. Waser, A. Labouchère u. H. Sommer, Helv. Chim. Acta 8, 773 [1925].

¹⁶⁾ J. R. Chalmers, G. T. Dickson, J. Elks u. B. A. Hems, J. Chem. Soc. [London] 1949, 3424.

wenigstens drei verschiedenen Stoffen ist, von denen vermutlich keiner der Pteridin-Reihe angehört. Die aufgenommenen UV-Spektren schließen das Vorliegen von Pteridin-Derivaten aus.

Eingeg. am 13. November 1953 [Z 94]

Einfache Synthese für Pentacen-6,13-chinon

Von Doz. Dr. W. RIED und Dipl.-chem. F. ANTHÖFER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

Pentacen-6,13-chinon entsteht nach W. H. Mills und M. Mills¹⁾ bei der Oxydation des 6,13-Dihydro-pentacens mit FeCl₃ oder nach E. Clar und Fr. John²⁾ durch Oxydation des Pentacens bzw. des 6,13-Dihydro-pentacens mit Chromsäure in Eisessig. Beide Methoden sind zur Darstellung größerer Mengen Chinon wenig geeignet, einmal wegen der schweren Zugänglichkeit des Pentacens bzw. seiner Dihydro-Verbindung, zum anderen wegen der schlechten Ausbeuten und der Uneinheitlichkeit der entstehenden Oxydationsprodukte.

Wir fanden, daß sich das Pentacen-6,13-chinon in guten Ausbeuten einfach herstellen läßt, wenn man Cyclohexan-1,4-dion³⁾ und o-Phthalaldehyd⁴⁾, die beide leicht zugänglich sind, in alkoholischer Lösung bei Temperaturen um 50 °C in Gegenwart von 5proz. wäbr. KOH reagieren läßt. Die Umsetzung verläuft außerordentlich rasch. Als Rohprodukt scheidet sich ein gelblich-brauner Niederschlag ab, der zweckmäßig aus Dimethylformamid umkristallisiert wird. Ein sehr reines Produkt erhält man durch

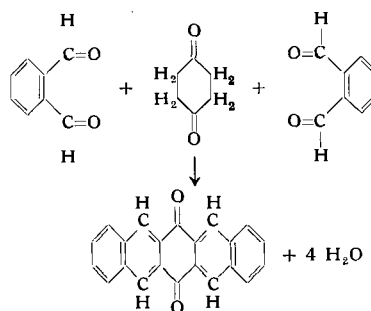
¹⁾ J. chem. Soc. [London] 101, 2194 [1912].

²⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 62, 3021 [1929]; 63, 2967 [1930].

³⁾ H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 398, 248 [1913].

⁴⁾ J. Thiele u. O. Günther, ebenda 347, 107 [1906]. F. Weygand u. Mitarb., diese Ztschr. 65, 525 [1953].

Sublimation bei Atmosphärendruck. Diese Synthese ist ein weiterer Beweis für die Konstitution des Pentacen-6,13-chinons.



0,56 g (0,005 Mol) Cyclohexan-1,4-dion und 1,34 g (0,01 Mol) o-Phthalaldehyd werden in 150 cm³ Äthanol gelöst und mit 2 cm³ 5proz. wäbr. KOH versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich fast augenblicklich als gelb-brauner Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man zweckmäßig noch einige Zeit auf 50 °C. Das schon ziemlich rein anfallende Rohprodukt wird aus Dimethylformamid umkristallisiert, Fp (Berl-Block) 377–378 °C (unkorr.). Durch Sublimation werden lange orange-gelbe Spieße vom Fp 394 °C (korr.) erhalten. Lit. Fp 393 °C (korr.).

Aus Nitrobenzol oder Pyridin kann es ebenfalls umkristallisiert werden. Das Produkt zeigt alle für das Pentacen-6,13-chinon in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe; die Lösung zeigt rote Fluoreszenz. Mit alkalischem Hydrosulfit ist es unverknüpfbar.

Eingeg. am 17. November 1953 [Z 95]

Versammlungsberichte

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.

vom 9.—14. September 1953 in Bonn¹⁾

Der diesjährigen Hauptversammlung ging eine Arbeitstagung des Chemiker-Ausschusses voraus. Die Referate anlässlich der Hauptversammlung wurden in den Arbeitskreisen Bergbau und Aufbereitung, Hüttenwesen und Lagerstättenkunde gehalten. Als neuer Vorsitzender wurde Generaldirektor Dr. jur. H. C. Paulssen, Konstanz, gewählt.

JOSEPH FISCHER, Frankfurt/M.: Beiträge zur Bestimmung nichtmetallischer Bestandteile in Aluminium, Kupfer, Blei und Zink.

Nichtmetallische Verunreinigungen in Metallen üben u. U. bereits in geringen Mengen (1/100 % und weniger) großen Einfluß auf die chemische Beständigkeit und die technologischen Eigenschaften des Metalles aus. Die Art der Einwirkung ist in der Regel von der Bindungsform im Metall abhängig. Die quantitative Bestimmung reicht daher nicht aus; die Bindungsform bzw. die Anteile der verschiedenen Bindungsformen müssen ebenfalls bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die nichtmetallischen Bestandteile häufig nicht homogen im Metall verteilt sind. Besonders bei der Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff ist auf die Beeinflussung durch Kohlensäure und Wasserdampf an der Oberfläche zu achten. Die Spektralanalyse ist für die Bestimmung der nichtmetallischen Bestandteile unbrauchbar.

W. HOFMANN, Braunschweig: Weitere Ergebnisse bezüglich der Sauerstoff-Bestimmung in Hüttenzink und Hüttenblei.

Vortr. berichtete über Vakuumextraktionsversuche zur Bestimmung gelöster Gase an Bleischmelzen.

Der Bestimmung des Sauerstoffs im Zink liegt die Reaktion $\text{H}_2\text{S} + \text{ZnO} = \text{H}_2\text{O} + \text{ZnS}$ zugrunde. Bei den geringen Sauerstoffmengen, die im Zink vorliegen, ist die Absorption des gebildeten Wassers in einem Auffangmittel mit anschließender Wägung nicht sehr empfindlich. Versuche von Hartmann ergeben günstige Ergebnisse bei Anwendung der Unterzuckerschen C—H-Bestimmung. Hierbei wird das Wasser über erhitzter Kohle in Wasserstoff und Kohlenoxyd übergeführt. Weitere Versuche gelten der Frage der Löslichkeit von Stickstoff in Zink.

¹⁾ Vgl. auch die Referate der chem.-techn. Vorträge Chem.-Ing.-Technik 25, 747 [1953].

B. RODEWALD, Essen: Spurenanalyse im Hüttenlaboratorium.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von in Spuren vorhandenen Elementen ist bereits im Hüttenlaboratorium erforderlich. Die Spurenelemente sind größenordnungsmäßig von 10⁻⁴ bis 10⁻⁶ % enthalten. Die Schwierigkeiten der Analyse liegen nicht in der Messung kleinster Mengen eines bestimmten Elementes, vielmehr in dessen Isolierung. Hierfür müssen spezielle Verfahren ausgearbeitet werden, die naturgemäß von der normalen Analytik abweichen.

W. NIELSCH, Lauchertal (Hohenzollern): Betriebsschnellanalysen mit photometrischen Methoden.

Betriebsschnellanalysen müssen in so kurzer Zeit durchgeführt werden, daß ihr Ergebnis rechtzeitig vorliegt, um noch Korrekturen der Schmelze vor dem Guß vornehmen zu können. Aus Legierungen, bei denen die Bohrspanprobe zulässig ist, konnten 10 g Bohrspäne für die Analyse in etwa 10 sec hergestellt werden. Späneherstellung, Einwaage und Lösen der Probe konnten in 88–108 sec erledigt werden. Sehr schnelle Analysenergebnisse sind mit der spektralphotometrischen Methode mit Filter (ELKO II) zu erreichen. Sie kann für kleine und hohe Gehalte verwendet werden. In einer Aluminium-Mehrstofflegierung mit 83 % Cu wurde der Kupfer-Gehalt in 3,5–5 min ermittelt mit einer größten Abweichung von ± 0,04 % vom Sollgehalt. Eine Vollanalyse einer Kupfer-Legierung, die Kupfer, Aluminium, Eisen, Nickel und Mangan enthält, kann bei geeigneter Arbeitsteilung in 8 min beendet sein. Alle Bestimmungen der Vollanalyse werden aus einer Einwaage, aus der durch Auffüllen eine Stammlösung hergestellt wird, vorgenommen. Die Genauigkeit richtig ausgeführter Schnellanalysenmethoden kann eine Nachanalyse im Laboratorium erübrigen.

F. SCHRÖDER, Krefeld: Die Entstehung wirtschaftlich bedeutender hydrothermaler sulfidischer Erzlagerstätten, erläutert an den rheinisch-westfälischen Lagerstätten und deren Erzabsatzräumen.

Für hydrothermale Lagerstätten, die räumlich und zeitlich nicht mit sauren plutonischen Eruptivgesteinen in Verbindung zu bringen sind, ergaben sich nach der bisherigen Lehrmeinung über die Entstehung magmatischer sulfidischer Lagerstätten Schwierigkeiten bei der Einordnung in die genetische Systematik.

Aus der geochemischen Betrachtung der paragenetischen Verhältnisse oxydischer und sulfidischer Erzlagerstätten, die im einzelnen erläutert wird, ergeben sich neue Aspekte für eine Systematik dieser Lagerstätten.

[VB 501]