

Hans-Fischer-Gesellschaft, München

am 5. und 6. März 1954

Die Versammlung wurde in Vertretung des Rektors der T. H. München durch den Prorektor, Prof. Dr. G. Joos und im Auftrag des Präsidenten der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Prof. Dr. Dr. H. Haberland, durch Prof. Dr. G.-M. Schwab begrüßt. In seiner Eröffnungsansprache wies der Vorsitzende der Gesellschaft, Dir. Dr. H. Kellermann, auf den Zweck der Hans-Fischer-Gesellschaft hin, nämlich die Förderung der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Chemie und Biochemie des Pyrrols und der Pyrrofarbstoffe. Wie wichtig dieses ist, wird am besten dadurch unterstrichen, daß in England eine „Nuffield Unit for the Investigation of Pyrrole Pigments, London“ besteht. Alle Vortragenden sind Schüler Hans Fischers.

Aus den Vorträgen:

K. ZEILE, Ingelheim/Rh.: Neuere Ergebnisse aus der Chemie des Blutfarbstoffes.

Es wurde zusammenfassend über die Kenntnisse von der Biosynthese des Häm's berichtet. Insbes. wird an Hand der Untersuchungen von Shemin und Mitarbeitern die Verknüpfung der Häm-Synthese mit dem Tricarbonsäurecyclus über die δ-Aminolävulinsäure gezeigt. Die Bedeutung des Porphobilinogens für die Häm-Synthese und seine Überführung in Uro-, Kopro- und Protoporphyrin unter physiologischen Bedingungen (Rimington, Neuberger) werden erörtert¹⁾.

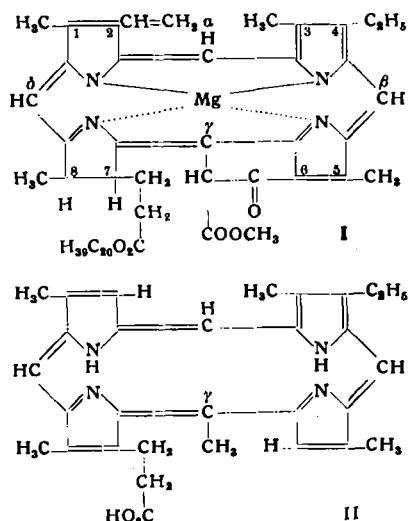
H. PLIENINGER, Heidelberg: Über die Einwirkung von Pilzdehydrasen auf Bilirubin.

In der Warburg-Apparatur wurde die Sauerstoff-Aufnahme einer 1proz. Bilirubin-Natrium-Lösung bei pH 7 verfolgt. Bei Gegenwart einer Fermentlösung aus Champignon (*Psalliota Campestris*) wird rasch 1,5 bis 2 Mol Sauerstoff aufgenommen, während ohne Ferment das Bilirubin kaum verändert wird. Das Reaktionsprodukt ist eine gelbbraune amorphe Verbindung, deren Ester an Aluminiumoxyd von Spuren gebildeten Biliverdins und Purpurins getrennt wird. Das entstandene Pigment ähnelt den von W. Siedel untersuchten amorphen Farbstoffen vom Typ des Bilifuscins und ist frei von Gallenfarbstoffen. Nach neueren Ansichten bilden derartige amorphe höher kondensierte braune Carbonsäuren den wesentlichen Anteil der Endprodukte des Blutfarbstoff-Abbaus.

Die Analyse ergab: C 66,36%; H 7,43%; N 4,94%. Gegenüber dem Bilirubin ist etwas Sauerstoff aufgenommen und viel Stickstoff abgespalten worden. Pigmente mit ähnlich niedrigem Stickstoff-Wert haben schon früher F. G. Hopkins und A. E. Garrod sowie H. Fischer aus Faeces und Urin isoliert, aber wegen ihres amorphen Charakters nicht weiter verfolgt.

M. STRELL und **A. KALOJANOFF**, München: Beitrag zur Chlorophyll-Synthese.

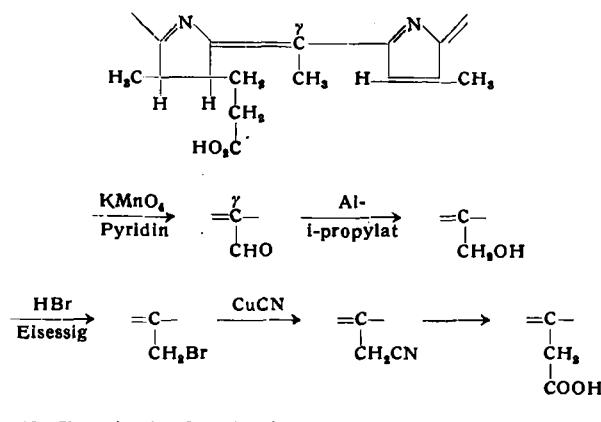
Für die Synthese von Chlorophyll a (I) ist ein mögliches Ausgangsmaterial 2-Desäthyl-phyllo-porphyrin (II).



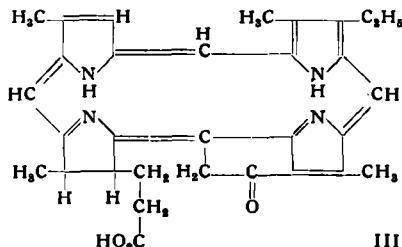
¹⁾ Vgl. z. B. diese Ztschr. 65, 470 [1953].

Die Synthese dieses Porphyrins gelang A. Treibs und R. Schmidt. Durch Anlagerung von 2 H-Atomen in 7- und 8-Stellung (mittels Na-amylat) gelangt man zu einem Chlorin, nämlich zu 2-Desvinyl-phyllo-chlorin (H. Fischer und F. Balaz).

Die Umwandlung der γ-Methyl-Gruppe in die γ-Essigsäure ist auf folgende Weise möglich:



Als Konstitutionsbeweis diente u. a. der Ringschluß zum 2-Desvinylpyro-phäopherbid (III), sowie dessen Überführung in 2-Desäthyl-phylloerythrin, dessen Porphyrinanalagon. Beide zeichnen sich durch charakteristische Spektren aus.



Somit ist die Totalsynthese von 2-Desvinyl-iso-chlorin e₄ durchgeführt.

H. FINK, Köln: Ein Beitrag zur alimentären Lebernekrose und gleichzeitig zur mikrobiellen Eiweiß-Synthese (verlesen von Prof. Dr. Niemer).

Eine moderne Form der mikrobiellen Eiweiß- und Fettsynthese ist die Massenzucht einzelliger Algen, wie z. B. *Chlorella*- und *Scenedesmus*-Arten.

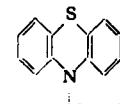
Versuche über die biologische Eiweiß-Qualität an wachsenden Albino-Ratten²⁾ mit *Scenedesmus obliquus* verliefen qualitativ wie quantitativ überraschend günstig, praktisch gleich gut wie mit komplettem Milcheiweiß (Magermilchpulver), besser als mit dem Eiweiß der heterotrophen Gärungsorganismen. Ernährungsbedingte Leberschäden, wie sie z. B. bei Hefefütterung häufig auftreten, konnten bei den Algenversuchen nicht festgestellt werden.

Auf die Bedeutung dieser Befunde für die Biologie der Gewässer und für das Problem der industriellen Massenzucht von Algen wurde hingewiesen.

P. VIAUD, Vitry s/Seine: Amino-Derivate des Phenothiazins.

Die mannigfaltigen pharmakodynamischen Eigenschaften und therapeutischen Anwendungsmöglichkeiten der Amino-Derivate des Phenothiazins stehen im Gegensatz zur Einheitlichkeit der Formel:

Die Benzolkerne des Phenothiazins können substituiert sein mit Cl, Br, OCH₃, CH₃ usw.



Die Verbindungen „3015 RP“ (—CH₂—CH₂N(CH₃)₂) und „3277 RP“ (—CH₂CH(CH₃)N(CH₃)₂) besitzen starke Antihistamin-Eigenschaften, die antiallergische Medi-

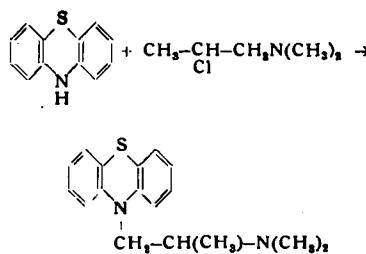
²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 60, 26 [1948].

kation erlauben. Sie werden auch als Mittel gegen Seekrankheit benutzt.

Die Strukturänderung der beiden genannten Substanzen zieht eine beträchtliche Verminderung ihrer Antihistamin-Wirksamkeit nach sich, z. B. wenn die Amino-Kette zu $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wird.

Wenn man $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ durch $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ersetzt, erhält man entweder das „3277 RP“ $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. das „3556 RP“ $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welche jeder Antihistamin-Wirkung beraubt sind, aber dafür eine blockierende Wirkung auf Vagusganglien und zentrale nicotinolytische Wirkung besitzen. Die Verbindungen sind mit Erfolg für Behandlung von Parkinsonismus angewendet worden.

Seit 1947 hat *Laborit* auf der Suche nach einem Antischok-Mittel die blockierenden und neurolytischen Eigenschaften von „3277 RP“, „3015“ und „2987 RP“ als zusätzliches Mittel bei chirurgischen Eingriffen ausgenutzt: Er erzielte eine Potenzierung der allgemeinen Anästhetika und eine Antischok-Wirkung. Die fortgesetzten Versuche, zu stärker aktiven Produkten daraus zu gelangen, führten zum „4560 RP“ $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Cl in 3-Stellung³⁾). Diese Substanz hat abweichende pharmakodynamische Eigenschaften: sie ist nicht mehr antihistamin-wirksam, aber adrenolytisch, antiemetisch, antithermisch, krampflösend; sie potenziert stark die einschlafende Wirkung des Äthers, der Barbitursäure-Derivate und der Lokalanästhetika und zeigt Antischok- und psychoplexische Eigenschaften. Diese Gesamtheit an Eigenschaften erlaubt die Anwendung auf chirurgischem Gebiet, wozu sie vorgesehen war und damit die Anwendung zu erweitern als Heilmittel gegen neurovegetative Dystonien, Eklampsie, Reisekrankheiten und in der Psychiatrie. In der Chirurgie gestattete die Verbindung die Technik der Winterschlaftherapie zu vervollkommen und die neurovegetative Unterbrechung nach *Laborit* zu verwirklichen, ohne die unumgängliche Verstärkung einer äußerlichen Abkühlung. Die Konstitution des „3277 RP“ wurde bewiesen durch den *Hofmannschen Abbau*. Die Darstellung des Produktes durch die Reaktion:



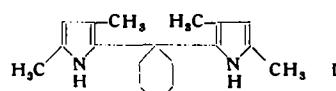
ist also begleitet von einer Wanderung der Methyl-Gruppe gegen den aliphatischen Stickstoff zu, wie es im Falle des Dolantins beschrieben war. Man hat außerdem das Kettenisomere $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aus dem Reaktionsprodukt isoliert.

Der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsaure unterworfen führt das „3277 RP“ und sein Isomeres zu zwei bromierten Aminen $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die mit Produkten gesicherter Konstitution identifiziert werden konnten.

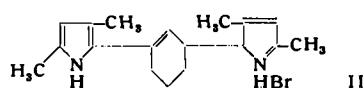
O. SÜS, Wiesbaden-Biebrich: Über die Lichtreaktion von o-Chinondiaziden. — Photosynthese von Pyrrol-Akkomelingen und anderen heterocyclischen Verbindungen⁴⁾.

ALFRED TREIBS, München: Über Pyrrol-Farbstoffe (nach Arbeiten mit E. Herrmann).

Cyclohexanon reagiert mit Pyrrolen, welche noch freie Methin-Gruppen tragen, wie andere Ketone und Aldehyde unter Bildung von Dipyrromethanen (I).



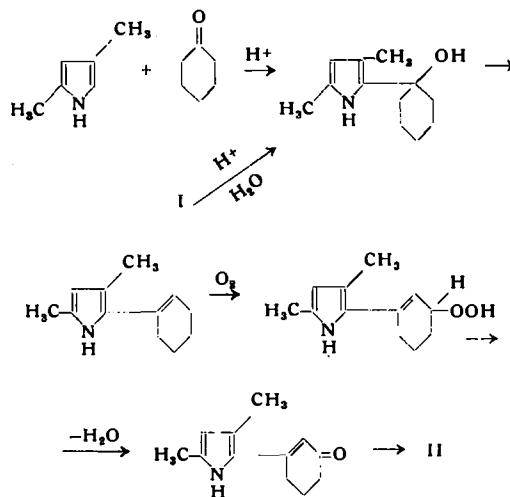
Mit starken Säuren entstehen bei längerer Einwirkung jedoch rotviolette Trimethin-Farbstoffe (II).



³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 210 [1954].

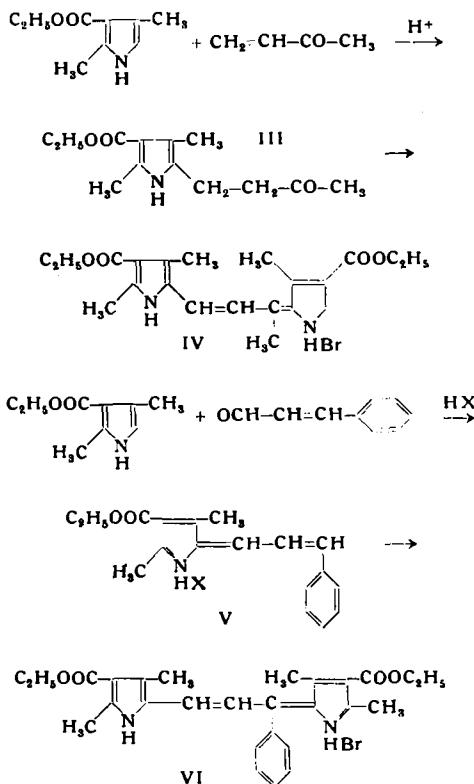
⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 543 [1953] sowie Liebigs Ann. Chem. 556, 65 [1944], 579, 133, 150 [1953].

II wird durch Kondensation von Dimethylpyrrol mit Dihydroresorcin in glatter Reaktion erhalten. Als Bildungsmechanismus wird angenommen:



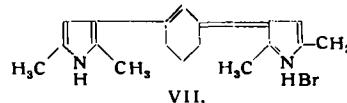
Die Farbstoffbildung gelingt weniger leicht bei Cyclopentanon, -heptanon, -octanon und schwerer bei aliphatischen Ketonen. Die neuartigen Farbstoffe wie II und Analoga sollen den Namen Cyclotrimethin-Farbstoffe erhalten.

Für offenkettige Trimethin-Farbstoffe wurden noch zwei weitere neue und unerwartete Bildungsmechanismen gefunden:

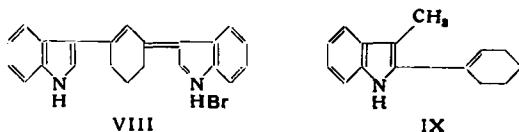


Verbindungen des Typs V hatten M. Strell und A. Keljanoff bereits gewonnen und auch das Auftreten von Farbstoffen beobachtet, deren Deutung jedoch erst jetzt möglich wurde. Auch bei der Bildung von IV und VI sind, wie man leicht einsieht, Autoxydationen notwendig. Bisher waren Trimethin-Farbstoffe nur aus 1,3-Diketonen, bzw. Verbindungen der entspr. Oxydationsstufe erhalten worden.

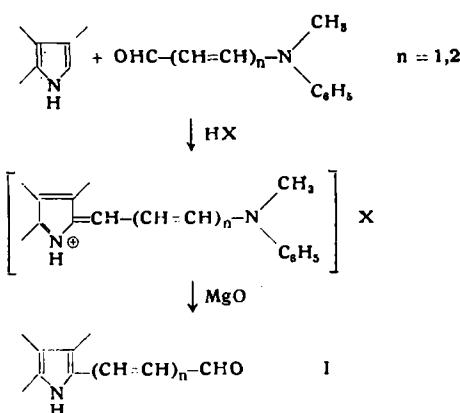
β -freie Pyrrole bilden in gleicher Weise β -Cyclotrimethin-Farbstoffe VII.



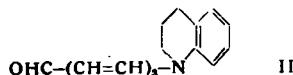
Ebenso reagieren auch Indol und α -Methylinadol zu Diindolyl- β -cyclotrimethin-Farbstoffen VIII, während beim β -Methylinadol die farblose Zwischenstufe IX stabil ist und nur Spuren von Farbstoff zu beobachten sind.



M. STRELL, München: Über neue Polymethin-Farbstoffe.
Vinylenhomologe Pyrrolaldehyde waren bisher unbekannt. Es gelang die ersten Vertreter dieser Reihe darzustellen:



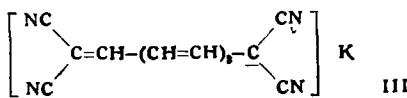
Die Darstellung eines Pyrrol-heptatrienals (I, n=3) bereitete größere Schwierigkeiten. Als Amin-Komponente wurde Tetrahydro-chinolino-N-heptatrienal II verwendet und im Übrigen analog obigem Schema verfahren.



Mit Hilfe der nunmehr zugänglichen ersten Vertreter von vinylenhomologen Pyrrolaldehyden war es möglich, neue symmetrische und unsymmetrische Farbstoffe herzustellen. Setzt man diese neu dargestellten Pyrrolaldehyde mit Verbindungen um, die aktive Methylen-Gruppen enthalten (Äthylrhodanin, Methylcyclo-ammoniumsalze, Malodinitril), so gelangt man zu neuen Farbstoffen.

Durch Kondensation von I mit geeigneten Pyrrolen erhält man sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Dipyrrolyl-tri-penta- und -heptamethin-Farbstoffe. Diese sind rot, bzw. blau, bzw. grün. Das Absorptionsmaximum der letzteren liegt bereits im Ultrarot.

Setzt man II mit Malodinitril und KOH um, so gelangt man zu dem noch unbekannten blaugefärbten Tetracyano-nona-methin-Farbstoff III.



W. KUTSCHER, Heidelberg: Pharmakologische Wirkungen von neuen Pyrrol-Derivaten.

Es wurden Pyrrol-Derivate dargestellt, die in ihrem Formelbild dem Histamin entsprechen, sowie Pyrrol-Derivate, welche die Alkylamino-Seitenketten am Stickstoff enthalten. Beide Gruppen sollten daraufhin untersucht werden, ob sie Histamin-ähnliche Wirkungen zeigen oder gemäß der Verdrängungshypothese Antihistaminähnliche Effekte hervorbringen.

Das 2-Amino-äthyl-pyrrol wurde über die Umsetzung des Pyrrols mit Diazoo-essigester zum Pyrrolyl-essigester, Überführung in das Säureamid und Reduktion leicht und in guter Ausbeute erhalten. Die Synthese des β -substituierten Homologen wird bearbeitet. Die N-substituierten Alkyl-amine wurden durch Umsetzung von Pyrrol-kalium mit den Chlor-substituierten Fettsäuren entsprechend dargestellt. Hier waren das Pyrrol-N-äthyl-amin und das Pyrrol-N-propyl-amin leicht zugänglich.

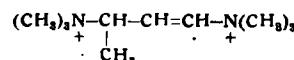
Die pharmakologische Untersuchung ergab: Das Pyrrol-2-äthyl-amin zeigt reine Histamin-Wirkung, allerdings bedeutend

schwächer als Histamin selbst. In Vergleichsversuchen am gleichen Darm fanden wir, daß es nur etwa $1/1000$ der Histamin-Wirkung besitzt. Auch in höheren Konzentrationen ist es nicht in der Lage, eine Histamin-Kontraktur des Darms aufzuheben. In besonderen Versuchen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es an die gleichen Zell-Rezeptoren gebunden wird, wie das Histamin, aber mit einer erheblich geringeren Affinität.

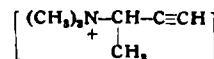
Die N-Pyrryl-alkyl-amine zeigen eigenartigerweise ebenfalls Histamin-ähnliche Wirkung, wenn auch deutlich schwächer als das Pyrryl-2-äthyl-amin. Andererseits haben sie deutliche Antihistamin-Wirkungen. Von Interesse ist, daß sie eine ganz ausgesprochene Wirkung auf den Uterus zeigen, der sowohl in Versuchen am isolierten Organ wie *in situ* und intravenöser Applikation zu wehenartigen Kontraktionen angeregt wird.

H. NIEMER, München: Über Dineurin.

Das Neurin entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin. Es findet sich in geringer Menge in Extraktten von Nebennieren und Hirnsubstanz, auch bei Einwirkung von Hennius auf Cholinchlorid. Beim Erhitzen von Neurin oder unter Säureeinfluß findet man fast immer Produkte mit einem höheren Schmelzpunkt als in der Literatur angegeben. Es lag nahe, eine Dimerisation zu vermuten, was durch Mol.-Gew.-Bestimmung und Analyse des Dibrom-Derivates bestätigt wurde. Zunächst kam eine Form mit geradem Buten-Zwischenstück in Betracht, das Buten-(2)-1,4-bistrimethylammoniumhydroxyd. Es läßt sich über das entspr. Dibrom-Derivat durch Umsetzung mit Silberacetat in ein Diacetat umwandeln. Dieses ist wie Acetylcholin negativ inotrop (festgestellt am isolierten Froschherz nach *Straub*), ist zwar gegenüber diesem um 4 Zehnerpotenzen schwächer, zeichnet sich aber durch längere Wirkungsdauer und Atropin-Festigkeit (mol. Konz. 10^{-4}) aus, während die Acetylcholin-Wirkung durch Atropin völlig aufzuheben ist. Das genannte Buten-Derivat ist jedoch nicht identisch mit dem Produkt, welches aus Neurin unmittelbar entsteht. Die Formel



scheint auf Grund der experimentellen Befunde am wahrscheinlichsten, denn es besteht eine Analogie zu einem Produkt, das *Reppé* durch Kondensation von Acetylen mit Neurin erhalten hat:



Biologische Untersuchungen über das Dibrom-Additionsprodukt und das entspr. Diacetat sind im Gang. Das Additionsvermögen der Verbindung ist bedeutend größer als die des Isomeren mit gerader Buten-Zwischenkette. So wird z. B. auch Essigsäure-anhydrid addiert. Das Perchloraat setzt sich mit Kaliumacetat zu einem roten Farbstoff um, dessen Farbintensität von der Menge des verwendeten Acetates abhängig ist. Das UV-Spektrum besitzt ein Maximum der Extinktion bei $270 \text{ m}\mu$.

H. HALBACH, München: Beziehungen zwischen mechanischen und chemischen Einwirkungen auf das überlebende Froschherz.

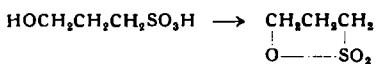
Ultraschall von 800 kHz übt auf das isolierte, überlebende Froschherz eine positiv inotrope Wirkung (Herzkontraktionsvermögen) mit Kontrakturneigung, die besonders in den Wintermonaten ausgeprägt ist, sowie eine von der Jahreszeit unabhängige positiv chronotrope Wirkung (Herzfrequenz) aus. Da sonstige für biologische Wechseldruckwirkungen erörterte Wirkungsmechanismen ausgeschlossen werden konnten, sind sie als unmittelbare Wirkungen des mechanischen Drucks aufzufassen, zumal sie mit bekannten Wirkungen allseitig einwirkenden hohen Gleichdrucks (*Ebbecke*) weitgehend übereinstimmen. Bei Kombination mit chemischen, ebenfalls inotrop wirkenden Reizen (Strophanthin oder Calcium-Ionen) ergeben sich wechselseitige synergistische Beziehungen hinsichtlich der die Herzkontraktion fördernden Wirkung, woraus auf einen gemeinsamen Wirkungsmechanismus, d. i. eine reversible Beeinflussung von Membraneigenschaften geschlossen werden kann. Hiermit vereinbar sind folgende bei Wechseldruckeinwirkung auf das Froschherz erhobenen Befunde: Unabhängigkeit der Wirkungen von der Schallfrequenz; Bestehen einer Reizschwelle (ca. 1 W/cm^2); rasche Reversibilität der Wechseldruckwirkungen; Nichtbestehen einer c.t.-Beziehung; ein die Beschleunigung kurz überdauerndes Dichtwerden eines vorher flüssigkeitsdurchlässigen Ventrikels sowie eine die Einwirkung von Wechseldruck ebenfalls überdauernde Beschleunigung der Strophanthin-Kontraktur.

A. ALBERT, Frankfurt/M.-Schwanheim: *Neues Verfahren zur Reinigung von Rohbenzin.*

Bei der Reinigung von Rohbenzin sind in erster Linie die korrosiv wirkenden und stark geruchverschlechternden Mercaptane zu entfernen. Das sehr häufig angewendete Oleum oder die konz. Schwefelsäure wirken zwar gut entschwefelnd, bilden aber verharzte Oxydations-Sulfonierungs- oder Polymerisationsprodukte, die vorwiegend im Rückstand auftreten und sich bei der Destillation durch Abspaltung geruchsverschlechternder, meist Mineralsäure enthaltender Stoffe bemerkbar machen, insbes. wenn nicht exakt mit Alkali und Wasser gewaschen wurde. Diese und andere störenden und qualitätsvermindernden Faktoren werden beseitigt, indem man Rohbenzin mit Alkalisolfsulfiden, danach gleichzeitig mit Bisulfit und wässriger Formaldehyd-Lösung kräftig durchführt und dann mit o-Nitroanisol extrahiert. Destilliert man z. B. aus einer Eisenblase, so bilden sich keine säure- und Schwefelabspaltenden, korrosiv wirkenden oder Phenol-haltigen Harze. Insbes. die höher siedenden Schnitte riechen schwach Terpentinartig, angenehm mild und verbrauchen praktisch kein Alkali mehr. Die zum Lösen von z. B. Natriumsulfid verwendete Natronlauge muß 5–6 proz. oder 14–17 proz. sein. Andere Konzentrationen bedingen höheren Alkaliverbrauch der Schnitte. Natriumsulfid nimmt freien Schwefel auf und setzt den Klopfwert ungünstig beeinflussende Disulfide z. T. in Mercaptane um, die ebenfalls noch durch Formalin-Bisulfit entfernt werden. Jene Schwefel-Verbindungen, die bei der Schwefelsäure-Wäsche leicht zu zusätzlichem elementarem Schwefel abgebaut werden, löst Natriumsulfid ebenfalls aus Rohbenzin. Eine weitergehende Desodorisierung bewirkt die (dritte) Extraktion mit o-Nitroanisol. Das mit 2 % Verlust zurückgewinnbare Lösungsmittel gestaltet durch die Reduzierung der Sulfid-Sulfit-Formalin-Mengen den Prozeß wirtschaftlicher, als die Schwefelsäure-Raffination. Das resultierende Testbenzin, dessen Olefine weder polymerisiert, noch verharzt sind — auch ist das Verhältnis von Aromaten : Aliphaten gleich geblieben — hat einen gegenüber dem Schwefelsäure-Verfahren um 85 % geringeren, klaren, honiggelben fast geruchlosen und bis 160 °C keine Kongo- oder lackmussäuren Stoffe abspaltenden Rückstand. Der Doctor-Test aller Schnitte ist negativ. Die Reihenfolge bei der Chemikalienwäsche ist einzuhalten.

J. H. HELBERGER, Tucumán (Argentinien): *Propan-sulton.*

Durch Wasserabspaltung bei etwa 150 °C unter den Bedingungen einer Vakuumdestillation läßt sich die 1-Oxypropan-3-sulfonsäure glatt und quantitativ in Propansulton verwandeln:



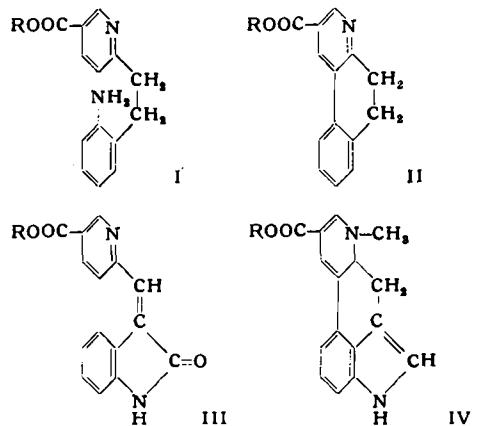
Da es kein einfaches und billiges Verfahren zur Gewinnung der 1-Oxypropan-3-sulfosäure gab, wurde die bekannte Anlagerung von Bisulfit an Allylalkohol eingehend untersucht. *Kharasch*, *May* und *Mayo*⁶⁾ fanden, daß die Anlagerung von Bisulfit an die nicht durch negativierende Reste aktivierte olefinische Doppelbindung nur in Gegenwart von Sauerstoff oder von Oxydationsmitteln vor sich geht; für das Zustandekommen dieser Anlagerungsreaktion wurde ein durch Radikale (die bei der Autoxydation des Bisulfits entstehen) ausgelöster Kettenmechanismus verantwortlich gemacht. Schon früher war mit *H. M. Fischer* gefunden worden, daß Allylalkohol und Bisulfit nur etwa zu 30–40% in Salze der 1-Oxypropan-3-sulfosäure umgewandelt werden, und als Hauptprodukt nicht kristallisierte Salze gebildet werden, die *Kharasch* und Mitarbeiter nicht erwähnen.

Es wurde nun beobachtet, daß Allylalkohol mit Bisulfit in wässriger Lösung ein stark autoxydables System bildet, das unter stark positiver Wärmetönung Luftsauerstoff absorbiert, wobei neben Sulfat Salze der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure und andere, Schwefel-reichere amorphe Salze entstehen. Es konnte ein Verfahren entwickelt werden, welches bei tieferer Temperatur die Salze der 1-Oxypropan-3-sulfonsäure fast quantitativ (berechnet auf Allylalkohol) gibt; und zwar dann, wenn auf jedes Mol anzulagerndes Bisulfit genau ein halbes Mol neutrales Sulfit zu Sulfat oxydiert wird. — Auf Allylalkohol berechnet betragen die Ausbeuten an Sulton durchschnittlich 80—90%.

Propansulton ist eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung, die, ähnlich dem Äthylenoxyd, unter Anlagerung an alkylierbare Verbindungen reagiert (vgl.⁶).

H. PLIENINGER, Heidelberg: Neue Synthesen von Benzochinolin-Derivaten.

Das Diazoniumsalz oder Acetodiazotat der Verbindung (I) wurde in geringerer Ausbeute zu 7,8-Dihydro-5,6-benzochinolin-3-carbonsäureester (II) cyclisiert. Die Ausgangsverbindung wurde hergestellt durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit 6-Methyl-pyridin-3-carbonsäure und Reduktion der Nitro-Gruppe und Doppelbindung zu 6-(*o*-Aminophenyläthyl)-pyridin-3-carbonsäure und nachträgliche Veresterung zur Verbindung (I). Da auch Isatin mit der „Methylnicotinsäure“ zu III kondensiert, ergeben sich hier vielleicht Ansätze zu einer Synthese der Lysergsäure (IV).



*K. BÜRGER, München-Obermenzing: Fluor-Bestimmungen
in organischen Verbindungen.*

2-3 mg Substanz werden in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas mit metallischem Kalium ähnlich wie beim Kalium-Aufschluß zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene nach Bürger thermisch umgesetzt, wobei quantitativ Kaliumfluorid gebildet wird. Bei einem genauen p_{H} von 1,00 wird das Kaliumfluorid mit einer schwefelsauren Peroxy-disulfato-titansäure, $\text{H}_2[\text{TiO-O-SO}_4]_2$, umgesetzt, wobei eine dem Fluorid-Gehalt proportionale Aufhellung der orangefarbenen komplexen Titanäure-Lösung infolge der Ausbildung von komplexfarbigem Titanfluorid eintritt. Das Maß der Aufhellung wird mit einem lichtelektrischen Kolorimeter bei der Hg-Linie 546 m μ ermittelt und an Hand einer Eichkurve der Fluor-Gehalt in mg abgelesen. Das Verfahren erfordert 30 min, Genauigkeit $\pm 0,3\%$ relativ. Das Verfahren ist eine ausschließliche Mikromethode und eignet sich besonders gut zur Bestimmung kleiner Fluor-Mengen bis zu 1,5 mg Fluor maximal. Bei größerem Fluor-Gehalt wird ein aliquoter Teil des gebildeten Fluorides kolorimetriert.

T.-St. [VB 558]

Kolloquium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich
am 24. Mai 1954

R. B. WOODWARD, Cambridge, Mass.: *Totalsynthese von Dihydro-lanosterin.*

Die Konstitution des Lanosterins (Lanostadienols, I), eines Sterins aus dem Wollfett der Schafe, ist in den vergangenen Jahren von L. Ruzicka, O. Jeger und Mitarbeitern durch Abbaureaktionen aufgeklärt worden. Durch die Totalsynthese des Hydrierungsproduktes von I, des Lanostenols (II), wurden nun die letzten Zweifel über dessen Konstitution beseitigt.

Als Ausgangsmaterial diente das Cholestenon (III), das mittels Methyljodid und Kalium-tert.-butylat in Stellung 4 direkt zweifach methyliert werden konnte. Das Methylierungsprodukt (IV) wurde reduziert und acetyliert, wonach sich durch Bromierung

