

	Einheiten*) mit Acetaldehyd + DPNH	Einheiten*) mit Glycerinaldehyd + DPNH	Acetaldehyd
	pro mg Protein (Biuret)	Glycerinaldehyd	
Roher Leberextrakt	0,252	0,356	0,71
Kristallisierte			
Alkoholdehydrase ..	6,35	8,77	0,72

*) $\Delta E_{d}^{366 \text{ m}\mu} = 1 \text{ cm}$ in 1,5 min bei einem Gesamtvolumen von 3,0 ml; m/20 Triäthanolamin-Puffer pH 7,4; 0,5 mg DPN-H₂; m/15 d,L-Glycerinaldehyd bzw. m/200 Acetaldehyd. Temp. = 22°C

Damit ist sichergestellt, daß in Leber keine gesonderte Glycerinaldehyd-Hydrolase existiert, da die gesamte Glycerinaldehyd hydrierende Aktivität auf den Gehalt an Alkoholdehydrase zurückzuführen ist. Da Fructose im Gegensatz zu Alkohol ubiquitär in großer Menge in der Nahrung enthalten ist, dürfte die wesentliche biologische Funktion des Fermentes in seiner Beteiligung am Fructose-Abbau in der Leber bestehen.

Eingeg. am 2. April 1955 [Z 177]

Zur UR-Spektroskopie organischer Substanzen im Bereich 1-4 μ

Von Dipl.-Chem. E. FAHR und Dr. W. P. NEUMANN
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Zur UR-Spektroskopie im Bereich 1-4 μ ist es oft notwendig, ungeträbte Kaliumbromid-Substanzscheiben nach dem Preßverfahren von U. Schiedt und H. Reinwein^{1,2}), M. M. Stimson und M. J. O'Donnell³) und B. Franck⁴) herzustellen, da geeignete Lösungsmittel fehlen. Oft gelingt dies aber nach den gebräuchlichen Zerkleinerungs- und Vermischungsverfahren¹⁻³) nicht befriedigend; besonders tritt häufig eine vorzeitige Trübung der Platten ein⁴).

Systematische Reihenversuche haben uns gezeigt, daß durch feinste Zerkleinerung der Substanz und intensivste Vermischung mit dem Kaliumbromid Scheiben erhalten werden, die sich frühestens nach Stunden eintrüben, so daß die Aufnahme des Spektrums dadurch nicht beeinträchtigt wird. Eine ganze Reihe unserer Scheiben mit den verschiedensten organischen Substanzen war noch nach 6-7 Monaten völlig klar und herunter bis 1 μ durchlässig.

¹⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].

²⁾ U. Schiedt, ebenda 8b, 66 [1953].

³⁾ M. M. Stimson u. M. J. O'Donnell, J. Amer. chem. Soc. 74, 1805 [1952].

⁴⁾ B. Franck, Z. Naturforsch. 9b, 276 [1954].

3-15 mg Substanz (mehr ist auf keinen Fall empfehlenswert) und 3 Stahlkugeln von ca. 3 mm Durchmesser werden in einer Hülse aus rostfreiem und möglichst abriebfestem Stahl von 9 mm innerem Durchmesser und 30 mm Länge, die zur Wärmeisolierung mit einem Kunststoffmantel umgeben ist, mittels eines Vibrators⁵⁾ mit einer Schwingweite von 5-10 mm 10-15 min zerkleinert. Von der feinst pulverisierten Substanz wählt man 0,6-2,5 mg zu rund 750 mg Kaliumbromid, das 48 h in einer Achat-Kugelmühle zermahlen und scharf getrocknet war, und vermischte das Gemenge in einer Stahlhülse mittels dreier Stahlkugeln auf dem Vibrator innig etwa 5-15 min. Stoffe, die sich beim Zerkleinern stark elektrostatisch aufladen, müssen bis zu 20 min gemischt werden. Das Substanzgemisch wird dann im Vakuum und bei 10000 bis 11000 kg/cm² zu 22 mm-Scheiben von ca. 0,70 mm Dicke gepreßt. Ein längeres Belassen unter Druck als 1-2 min ist nicht empfehlenswert. Sollten die Scheiben sofort nach dem Pressen wolkenartige kleine Eintrübungen aufweisen, die durch mikroskopische Prüfung leicht festzustellen sind, so deutet dieses auf eine schlechte Vermischung der Substanz mit dem Kaliumbromid hin. Von diesen „Störstellen“ sowie auch von mechanischen Beschädigungen beim Herausstoßen aus dem Preßwerkzeug pflegt dann sehr schnell weitere Eintrübung auszugehen. Verlängerte Mischzeit oder Verreiben der gepreßten Platte im Achatmörser und erneutes Zerkleinern im Vibrator führt zur besseren Vermischung und damit Verhinderung der schnellen Eintrübung. Beim Vermahlen und Vermischen empfindlicher Substanzen muß die durch Wirbelströme entwickelte Wärme abgeführt werden. Man kühlte deshalb den Schwingkopf entweder mit einem starken Kaltluftstrom oder aber in kurzen Abständen mit Aceton-Kohlensäure oder flüssiger Luft.

Auf diese Weise wurden die Spektren einer Reihe von Diazo-Verbindungen, Uracil-, Homopurin- und Triazol-Derivaten im Bereich von 1-15 μ einwandfrei aufgenommen. Selbst so empfindliche Substanzen wie Diazobenzil, Diazo-benzoylacetone, Diazo-dimethyl-dihydroresorcin, Diazo-tetronsäure, Dibenzoyl-diazomethan sowie einige perchlorierte Verbindungen⁶⁾ konnten unverändert vermessen werden.

Wir benutzten einen UR-Spektrographen der Firma Leitz (Wetzlar), der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, Herrn Prof. F. G. Fischer zur Verfügung gestellt wurde. Auch wir sind der Forschungsgemeinschaft zu größtem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 6. April 1955 [Z 185]

⁵⁾ Gebaut nach Angaben von M. v. Ardenne, diese Ztschr. 54, 144 [1941].

⁶⁾ Zum Beispiel trans-3,4-Di-H-hexachlor-hexatrien-(1,3,5), A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. 88 [1955], im Druck.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Bern, 27. Februar 1955

Aus dem Vortragsprogramm:

H. NITSCHMANN, Bern: Weiteres über die Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der Milch.

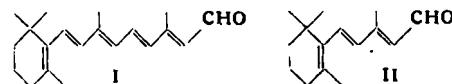
Nach der Zugabe von Lab oder einem andern Gerinnungsferment (z. B. Pepsin) zur Milch oder zu Calcium-caseinat-Lösungen tritt zunächst keine sichtbare Veränderung ein. Nach einer bestimmten Zeit beginnt dann die Ausflockung des Caseins (Flockungspunkt). Während der ersten Phase nimmt zunächst der durch Trichloressigsäure nicht ausfällbare Anteil des Stickstoffs zu, und zwar in einer Reaktion erster Ordnung. Bei der Untersuchung dieses Effektes an einzelnen Casein-Fraktionen wurde festgestellt, daß nur das α -Casein diese Reaktion eingeht, nicht aber das β -Casein. Die Geschwindigkeit dieser Primärreaktion ist außer von der Fermentmenge und von der Temperatur noch vom pH abhängig. Die Geschwindigkeitskonstante ist in schwach saurem Milieu (pH 5) größer als in neutraler Lösung. Unterhalb pH 3,5 nimmt sie wieder ab und die Reaktion wird überdeckt von allgemeinen proteolytischen Vorgängen.

Die Versuchsergebnisse finden ihre Deutung darin, daß die Primärreaktion nicht in einem bloßen Denaturierungsvorgang besteht. Es handelt sich vielmehr um die Abspaltung eines Stickstoff-haltigen Teiles aus der Casein-Moleköl.

E. C. GROB und R. BÜTLER, Bern: Die Produkte der oxydative Spaltung von β -Carotin mit H_2O_2 und Osmiumtetroxyd (Retinin und β -Jonylidenacetalddehyd).

Für das Studium der Biosynthese von β -Carotin aus Acetat-Ionen mit Hilfe der radioaktiven Markierung ist eine übersicht-

liche Abbaufolge für das Carotin notwendig. Geeignete primäre Abbauprodukte zur Erfassung der aliphatischen Kette schienen das Retinin (I) und β -Jonyliden-acetaldehyd zu sein.



Beide Verbindungen lassen sich nach Versuchen von Wendler durch Oxydation von β -Carotin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Osmiumtetroxyd erhalten. Eine Nacharbeitung dieser Versuche zeigte aber, daß das so bereitete Retinin uneinheitlich ist. Es ließ sich durch Chromatographie an vorbehandeltem Aluminiumoxyd in reines Retinin und eine noch unbekannte Substanz X (Semicarbazone Fp 215-217 °C) trennen. Die Ausbeute an reinem Retinin beträgt 17 %. Außerdem liefert die Oxydation 20-30 % β -Jonyliden-acetaldehyd.

Unter geeigneten Bedingungen läßt sich aus Retinin und aus β -Jonyliden-acetaldehyd durch alkalische Hydrolyse Acetaldehyd abspalten. Diese Reaktion ist beim Citral schon lange bekannt.

Der gebildete Acetaldehyd wurde sofort oxydiert und die Essigsäure für die weitere Analyse rein gefaßt. Die Ausbeuten an reiner Essigsäure betragen:

aus Citral	65 %
aus β -Jonylidenacetalddehyd	30 %
aus Retinin	20 %

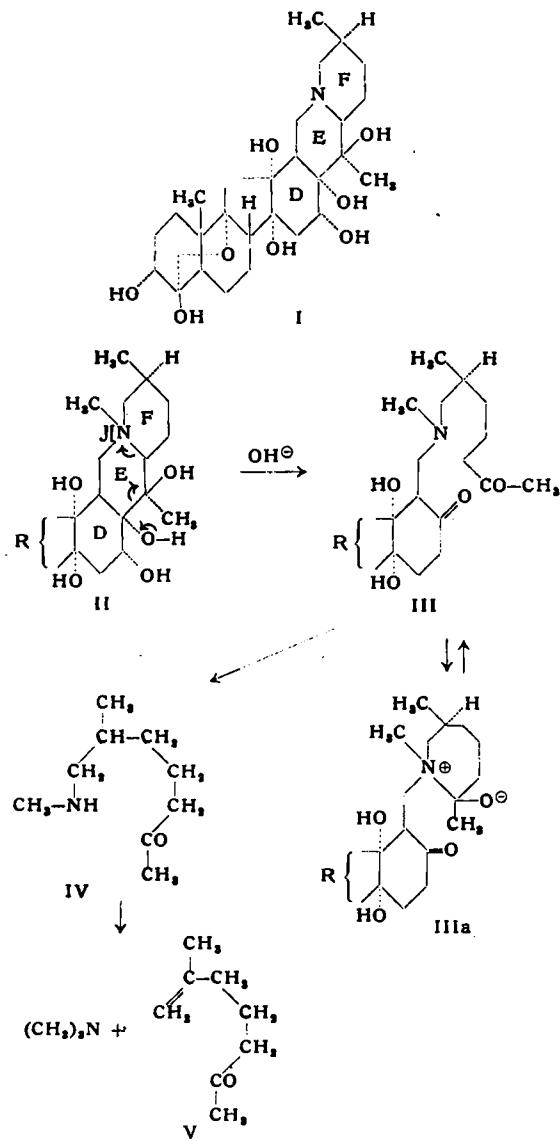
Damit ist ein Weg gefunden, einzelne C-Atome der aliphatischen Kette des β -Carotins zu fassen und ihre biogenetische Herkunft mit Hilfe radioaktiver Markierung zu bestimmen.

Durch die Zusammenarbeit der Vortr. mit den Schulen von R. B. Woodward und D. H. R. Barton gelang es, die Konstitution und die Konfiguration des Cevins, $C_{27}H_{44}O_8N$, im Sinne von Formel I festzulegen¹⁾. Diese Formel erklärt sämtliche Reaktionen des Cevins.

Cevin-jodmethyle, $C_{28}H_{45}O_8NJ$ (II), bildet mit Alkali das sog. „Cevin-Betain“ $C_{28}H_{45}O_9N$ (III), das unter energischeren alkalischen Bedingungen eine Base $C_9H_{15}ON$ (IV) abspaltet. Es zeigte sich nun aber, daß III kein Betain ist. Im IR-Spektrum läßt sich die Bande einer Keto-Gruppe in einem sechsgliedrigen Ring erkennen, die bei I und II fehlt.

Dieser Reaktionsverlauf läßt sich wie folgt erklären: In einer „concerted reaction“ geht das Cevin-jodmethyle (II) unter doppelter Ringöffnung in die Verbindung III über, die sich als β -Aminoketon unter Einwirkung von Alkali leicht zur Verbindung IV (Base $C_9H_{15}ON$) spalten lassen müßte.

Die aus Cevin erhaltenen C₉-Base (IV) ließ sich tatsächlich nach der vollständigen Methylierung in Trimethylamin und eine Verbindung $C_9H_{14}O$ überführen, der die Formel V zugeschrieben wird. Der Konstitutionsbeweis dieser Verbindung ist zur Zeit im Gang.



J. SCHREIBER und A. ESCHENMOOSER, Zürich: *Über den Einfluß der nichtklassischen Spannung auf die Geschwindigkeit der Chromsäure-Oxydation von alicyclischen Alkoholen.*

Es wurden verschiedene sekundäre Steroidalkohole (vornehmlich Cholestanole) unter identischen Bedingungen mit Chromsäure in 90 proz. Essigsäure oxydiert ($20,0^{\circ}\text{C}$; $c(\text{ROH}) = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $c(\text{CrO}_3) = 9,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) und die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten kolorimetrisch gemessen.

¹⁾ Letzte Mitteilungen s. M. V. Mijović, E. Sundt, E. Kyburz, O. Jeger u. V. Prelog, *Helv. chim. Acta* 38, 231 [1955]. F. Gauschi, O. Jeger, V. Prelog u. R. B. Woodward, ebenda 38, 296 [1955].

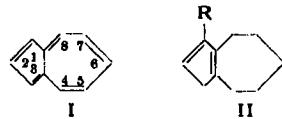
Es hat sich dabei ergeben, daß die Reihenfolge der Geschwindigkeiten parallel derjenigen Reihenfolge geht, die man dadurch erhält, daß man die Summe der sterischen Wechselwirkungen, die von den an der Reaktion beteiligten Substituenten²⁾ herrühren, abschätzt. Daraus darf geschlossen werden, daß der Abbau der nichtklassischen Spannung bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxydation ablaufenden Übergang der tetraedralen Alkohol- bzw. Chromsäureester-Gruppierung einen dominierenden Einfluß auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

E. KOVATS und HS. H. GÜNTHER, Zürich: *Dehydrierungen mit CS_3 als Dehydrierungsmittel.*

Palladium-Katalysatoren, die bisher für Dehydrierungen in der Azulen-Reihe Verwendung gefunden haben³⁾ begünstigen bei der notwendigen hohen Temperatur Umlagerungen. Insbes. wurden wiederholt Wanderungen von Seitenketten von der Stellung 1 in die Stellung 2 des Azulens (I) beobachtet.

Kürzlich⁴⁾ wurden Versuche zur Dehydrierung von Hexahydroazulen zu Azulen mit Molybdänsulfid oder Vanadionsulfid als Katalysator in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff beschrieben. Die Methode wurde nun auf verschiedene 1-substituierte Hexahydro-azulene (II) übertragen. Phenylazulen wurde mit einer Ausbeute von 30 % erhalten. Bei Alkyl-azulenen liegt die Ausbeute etwas tiefer (ca. 20 %). Eine Wanderung der Seitenkette wurde nicht beobachtet.

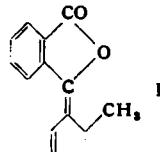
Die Rolle des Schwefelkohlenstoffes bei diesen Reaktionen ist noch unklar. Es bleibt zu prüfen, ob er an der Reaktion teilnimmt, oder ob er lediglich als Trägergas dient.



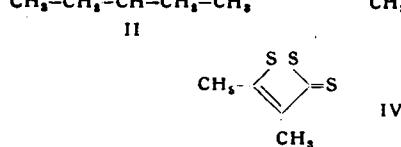
H. HOPFF, R. ROGGERO und E. PASERGA, Zürich: *Friedel-Crafts'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.*

Obwohl seit längerer Zeit bekannt ist, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe der Friedel-Crafts'schen Synthese zugänglich sind, wurden diese Reaktionen erst seit kurzem allgemeiner untersucht.

1.) Phthalsäure-anhydrid: Phthalsäure-anhydrid und Pentan konnten nicht zur Reaktion gebracht werden. Hingegen bildeten sich aus Phthalsäure-anhydrid und Cyclohexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelbe Kristalle. Es ist dabei notwendig, das Aluminiumchlorid mit etwas Wasser, Nitrobenzol oder Aceton zu „vergiften“. Der neuen Verbindung muß auf Grund ihrer Reaktionen die Konstitution I zugeschrieben werden. Bei der katalytischen Hydrierung adsorbiert sie 2 Mole Wasserstoff. Nach der Methode von Kuhn-Roth findet man eine C-Methyl-Gruppe. Bei der Hydrolyse geht sie in eine Ketosäure über. Die Umwandlung des Cyclohexan-Ringes in ein Methyl-cyclopentan-Derivat ist früher bei ähnlichen Reaktionen schon oft beobachtet worden.



2.) Schwefel. Aus Pentan, monoklinem Schwefel und Aluminiumoxyd konnten drei definierte Verbindungen erhalten werden, nämlich die beiden Alkylsulfide II (Kp 214 °C) und III (Kp 195–197 °C) und ein orangegelbes kristallisiertes Trithion der Formel IV (Fp 96,5–97 °C).



²⁾ H und OH (skew interactions und trans-spatiale Wechselwirkungen).

³⁾ E. Kovats, Pl. A. Plattner u. Hs. H. Günthard, *Helv. chim. Acta* 37, 983 [1954].

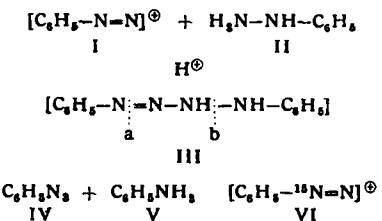
⁴⁾ E. Kovats, Hs. H. Günthard u. Pl. A. Plattner, ebenda 37, 2123 [1954].

IV gibt bei der *Kuhn-Roth*-Bestimmung nahezu 2 Mole Essigsäure. Es muß also eine Umlagerung der Pentan-Kette zu einem Isopentan-Gerüst stattgefunden haben.

Aus Cyclohexan, Schwefel und Aluminiumchlorid erhält man bei einer Reaktionsdauer von 8 Tagen das Dicyclohexylsulfid ($K_{P11} = 133^\circ C$). Bei länger dauernder Einwirkung wird durch Umlagerung auch das Bis-(2-methyl-cyclopentyl)-sulfid ($K_{P11} = 113^\circ C$; 2 $C-CH_3$) gebildet. Beide Verbindungen konnten in Form ihrer Sulfone identifiziert werden.

K. CLUSIUS und H. CRAUBNER, Zürich: Zum Mechanismus der Phenylazid-Bildung aus Diazoniumsalz und Phenylhydrazin⁶).

Bei der Herstellung von Phenylazid (IV) aus einem Diazoniumsalz (I) und Phenylhydrazin (II) muß ein unstabiles Zwischenprodukt der Formel III angenommen werden. Beim Zerfall in



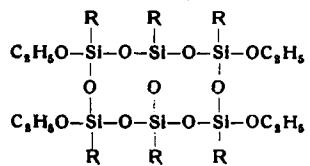
⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 497 [1954].

Entwicklungen der organischen Chemie der Hochpolymeren

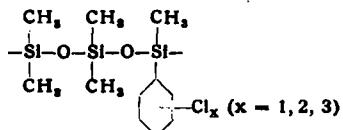
Unter diesem Titel wurde am 19. März 1955 ein Symposium am Polytechnic Institute of Brooklyn unter dem Vorsitz von Prof. C. S. Marvel abgehalten.

J. R. ELLIOTT, Schenectady, N. Y.: Über die Chemie polymerer Silikone.

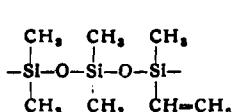
Nach einem Überblick über die Kondensationskinetik der Silanole und die Spannungsrelaxation von Silikonkautschuken berichtete Vortr. über die Darstellung der Grundbausteine dreidimensionaler vernetzter Silikonharze, z. B. eines cyclischen Hexameren folgender Struktur:



In letzter Zeit wurden auch eine Reihe von polymeren Silikonen dargestellt, die eine gewisse Anzahl von polaren Fremdgruppen enthalten, wie z. B. Chlorphenyl-methylsilikon, welches besonders gute Tieftemperaturbeständigkeit aufweist:



oder Vinyl-Derivate, die ohne Zuhilfenahme von Peroxyden vernetzt werden können:



oder Aminomethyl-Derivate:

C. S. MARVEL, Urbana, Ill.: *Die Copolymerisation von di- und trisubstituierten Olefinen.*

Vertr. hat eine Reihe von disubstituierten Olefinen der allgemeinen Formel: $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{COR}, \text{COAr}, \text{COOR}, \text{CHO}$, CN und $\text{COCH}=\text{CHAR}$; $\text{Ar} = \text{Benzol, Thiophen oder Pyridin}$) und $\text{Ar}-\text{COCH}=\text{CH}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{COAr}, \text{COOR}$) dargestellt. Diese Monomeren wurden mit Butadien copolymerisiert. Im allgemeinen ist nur die planare Trans-Form copolymerisationsfähig, nicht aber die cis-Form. Diese Verhältnisse wurden speziell an Dibenzoyl-äthylen untersucht. Außer mit Butadien kann auch ganz allgemein mit Isopren, Dimethylbutadien und mit Styrol copolymerisiert werden.

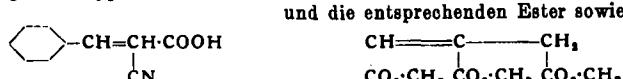
Phenylazid (IV) und Anilin (V) kann die Spaltung von III entweder bei a oder bei b eintreten. Bei der Verwendung von einfach mit ^{15}N markiertem Diazoniumsalz (VI) wurden Endprodukte IV und V erhalten, die auf 52 % Spaltung bei a und 48 % Spaltung bei b schließen lassen. Ein solcher Mechanismus setzt voraus, daß die Wasserstoffatome entlang der Stickstoff-Kette außerordentlich leicht beweglich sind. Dabei muß die Wasserstoff-Wanderung nicht notwendigerweise intramolekular verlaufen, sondern ist auch durch Austausch mit Lösungsmittelmolekülen möglich.

R. M. BARRE R, London, *W. BUSER* und *W. F. GRÜTER*, Bern: *Ionenaustausch an synthetischem Faujasit*.

Faujasit ist ein seltenes zeolith-artiges Mineral. Das hier untersuchte natürliche Präparat stammte vom Kaiserstuhl (Baden). Damit verglichen wurde ein mikrokristallines synthetisches Produkt amerikanischer Herkunft. Trotz etwas verschiedener chemischer Zusammensetzung gaben beide Präparate identische Debye-Scherrer-Diagramme.

Die Ionenaustausch-Isothermen wurden mit Hilfe von radioaktiven Isotopen gemessen. Faujasit erwies sich als idealer Austauscher für Alkalimetalle. Die Kristalle zeigen bei verschiedenem Gehalt an verschiedenen Alkali-Ionen dieselben Schichtabstände und Hohlräumstrukturen. Quellungserscheinungen lassen sich nicht nachweisen. Natrium-reiche Kristalle halten bevorzugt Kalium-Ionen zurück. Kalium-reiche Kristalle binden zur Hauptsache Natrium-Ionen. Das bevorzugte Mischungsverhältnis liegt bei 60 % Na und 40 % K. [VB 664]

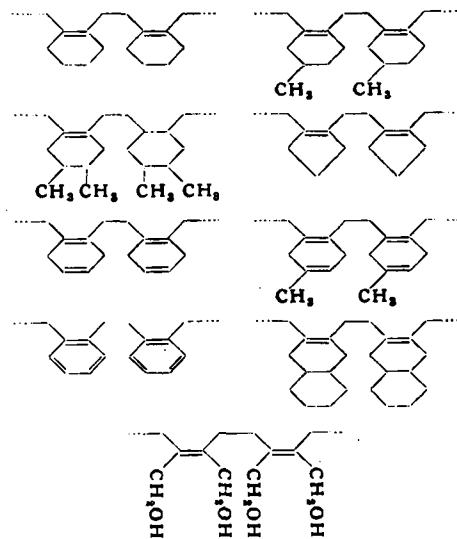
An trisubstituierten Olefinen wurden Verbindungen vom folgenden Typ untersucht:



Verbindungen beiden Typs geben Copolymeren mit Butadien, das Allylmonomere aber auch mit einer Reihe anderer Monomerer wie z. B. Acrylonitril, Methacrylat, Styrol, Vinylacetat usw.

W. J. BAILEY, College Park, Md.: *Synthese von durch-
gehend cis- bzw. trans-Dienpolymeren.*

Bailey erinnerte daran, daß Naturkautschuk *cis*-Polyisopren und Balata *trans*-Polyisopren darstellt. Es wurde eine große Anzahl verschiedenster *cis*-Polymerer vom Butadien-Typ synthetisiert. Dabei hat man systematisch alle Variablen verändert wie z. B. Ringstruktur, Sättigungsgrad, Molekelsymmetrie usw. Einige Beispiele:



Auch ein trans-Polymeres wurde hergestellt:

Durch Messung der Erweichungstemperatur und der Löslichkeit dieser Polymeren ergab sich, daß niedrige Erweichungstemperaturen und damit kautschukartiges Verhalten im allgemeinen dann erhalten werden, wenn die Molekälsymmetrie am geringsten ist. Auch andere Faktoren wie z. B. Substitution speziell direkt an der Polymerenkette spielen eine Rolle, die jedoch verglichen mit der Bedeutung des Symmetriefaktors nur eine untergeordnete ist. [VB 665]