

nachgewiesen werden. Leichter war es, eine Caries an cariesempfindlichen Tierstämmen zu erhalten, die aus Laboratorien in Boston bzw. Amsterdam stammten. Als weiteres ausgezeichnetes Mittel, um die Cariesempfindlichkeit auch bei an sich resistenten Stämmen zu erhöhen, bewährte sich die Entfernung der Speicheldrüsen. So konnten wir dadurch, daß auch bei Tieren ohne Speicheldrüsen durch Fluor-Zulagen eine Herabsetzung der Cariesfrequenz erzielt wurde, einen Beitrag zum Wirkungsmechanismus des Fluors liefern⁴⁶⁾: Eine der Theorien der Fluor-Wirkung besagt nämlich, daß Fluor über den Speichel wirke, indem es die Deckschichtenbildungsgeschwindigkeit an der Zahnoberfläche erhöhe. Unsere Untersuchungen zeigen, daß dies zumindest nicht die einzige Fluor-Wirkung sein kann, da Fluor auch ohne das Vorhandensein von Speicheldrüsen wirkt.

Es wurden weiterhin sowohl an Caries-Tieren wie an Tieren ohne Speicheldrüsen Versuche mit verschiedenen Kostzusätzen gemacht. Durch einige von ihnen konnte die Cariesfrequenz beträchtlich herabgesetzt werden, so daß

⁴⁶⁾ H. D. Cremer u. F. Rozeik, Dtsch. Zahnärztl. Z., im Druck.

nunmehr die Möglichkeit besteht, dem wirksamen Prinzip der Kostbestandteile nachzugehen. Um zu theoretisch wichtigen und praktisch verwertbaren Ergebnissen auf diesem Gebiet zu kommen, erscheint es wesentlich, die Arbeiten am Cariesproblem von zwei Seiten voranzutreiben: 1.) Studium der Biochemie des Zahnes und seiner Umgebung. 2.) Prüfung von carieshemmenden Nahrungsbestandteilen und Ergründung des wirksamen Prinzips. Durch Zusammenwirken dieser beiden Forschungsrichtungen kann vielleicht ein wertvoller Beitrag dazu geliefert werden, daß man einerseits den Wirkungsmechanismus der Caries aufklärt und andererseits Wege für die Therapie angibt.

Ich hoffe gezeigt zu haben: daß das Gebiet Ernährung und „Zivilisationskrankheiten“ nicht eine Domäne von Schwärmern oder einseitigen Ernährungsfanatikern zu sein braucht, sondern daß die Ernährungswissenschaft unter Anwendung exakter naturwissenschaftlicher Methoden durchaus in der Lage sein kann, wertvolle Beiträge zu diesem heute so viel diskutierten Gebiet zu liefern.

Eingeg. am 9. September 1955 [A 688]

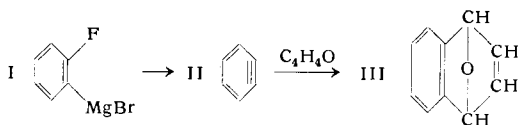
Zuschriften

Triptycen aus Anthracen und Dehydrobenzol

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. RENATE LUDWIG

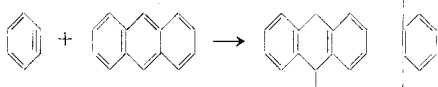
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Wie bereits mitgeteilt¹⁾, lagert sich das aus o-Fluor-brom-benzol und Lithium-amalgam entstehende Dehydrobenzol (II) an das als Solvens verwendete Furan in einer Diels-Alder-Reaktion zum Endoxyd III an. Inzwischen wurde festgestellt²⁾, daß auch die Magnesium-organische Verbindung I in Dehydrobenzol übergeht und mit Furan in Ausbeuten um 75 % III liefert:



Da nun Magnesium im Gegensatz zum Lithium als Addenden fungierende Diene nicht angreift, diente uns die bei Einwirkung von jenem Metall auf o-Fluor-brom-benzol in Tetrahydrofuran leicht anspringende Grignard-Reaktion als Quelle zur Erzeugung von Dehydrobenzol, das sich als sehr wirksame dienophile Komponente erwiesen hat.

Als Beispiel sei die Synthese von Triptycen mitgeteilt, das P. D. Bartlett und Mitarbeiter³⁾ aus Anthracen über sieben Stufen erstmalig hergestellt haben. Bei der Umsetzung von 42 mMol Anthracen mit 30 mMol o-Fluor-brom-benzol und Magnesium in Tetrahydrofuran entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zunächst durch Behandlung mit Maleinsäureanhydrid vom unangegriffenen Anthracen befreit wurde. Anschließendes Chromatographieren lieferte 11 % Triphenylen vom Fp 194–195 °C und 28 % Triptycen vom Fp 255–256,5 °C, das mit einem von Prof. Bartlett freundlicherweise zur Verfügung gestellten Präparat ohne Depression schmolz (Ausbeuten bezogen auf Fluor-brom-benzol). Seine Bildungsweise ist also die folgende:



Eingegangen am 2. Dezember 1955 [Z 271]

¹⁾ G. Wittig u. L. Pohmer, diese Ztschr. 67, 348 [1955].
²⁾ L. Pohmer, Dissertation Tübingen [1955].
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 2649 [1942].

α -2,4-Dinitrophenylhistidin¹⁾

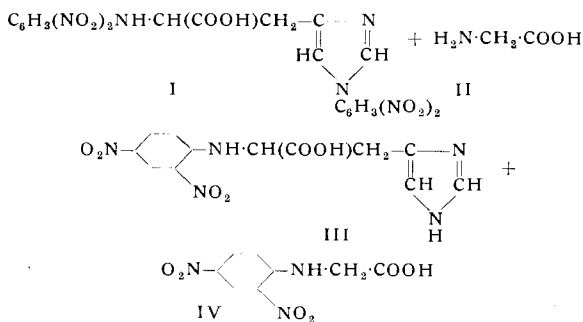
Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN

und Dipl.-Chem. H. PFANNMÜLLER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Arbeit von L. K. Ramachandran und W. B. McConnell²⁾ über die Synthese von α -2,4-Dinitrophenyl-L-histidin veranlaßt uns, über gleichgerichtete 2 Jahre zurückliegende Versuche zu berichten. Während die Autoren die Verbindung aus L-Histidin durch direkte Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 4,8 % Ausbeute erhielten, gewannen wir das nur am α -Stickstoff dinitrophenylierte Histidin-Derivat (III) aus dem leicht zugänglichen und gut bekannten Bis-[2,4-dinitrophenyl]-L-histidin (I) durch aminolytische Abspaltung des am Imidazol-Kern substituierten Dinitrophenyl-Restes mit Glycin (II).

Wir stützten uns hier auf eigene Erfahrungen bei der Aminolyse von Dinitrophenyläthern³⁾ sowie Arbeiten von M. Bergmann⁴⁾ und Th. Wieland⁵⁾.



Die Spaltung war quantitativ, da sich Bis-dinitrophenyl-histidin auf dem Papyrogramm nicht mehr nachweisen ließ.

Der Sitz des Dinitrophenyl-Restes am α -Stickstoff ergibt sich aus der negativen Ninhydrin- und positiven Kupplungsreaktion des dargestellten Mono-dinitrophenyl-histidins.

Beschreibung der Versuche: 487 mg (1 mMol) Bis-[2,4-dinitrophenyl]-L-histidin (Fp 227 °C), 75 mg (1 mMol) Glycin und 260 mg (3 mMole) NaHCO₃ wurden in der Mischung von 36 ml

¹⁾ Aus Diplomarbeit H. Pfannmüller, Heidelberg, März 1954. 13. Mitt. über Reaktionen arom. Fluor-Verbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. 12. Mitt. vgl. H. Zuber, K. Traumann u. H. Zahn, Z. Naturforsch. 10b, 457 [1955].

²⁾ Nature [London] 176, 931 [1955].

³⁾ H. Zahn u. R. Kockläuner, Z. analyt. Chem. 141, 183 [1954]; Biochem. Z. 325, 333 [1954].

⁴⁾ M. Bergmann u. L. Zervas, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 175, 145 [1928].

⁵⁾ Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953].

Äthanol und 12 ml Wasser 2 h am Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde angesäuert (verd. Salzsäure) und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch Ausäthern des Rückstandes wurde Dinitrophenyl-glycin isoliert und nach dem Umkristallisieren aus verd. Salzsäure 95 mg (Fp 185–195 °C) erhalten. Hierauf wurde der Rückstand mit trockenem Dimethylformamid digeriert, wobei N-Dinitrophenyl-L-histidin in Lösung ging. Es wurde von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Trockenrückstand wurde mit wenig heißem Äthanol aufgenommen. Mit heißem Wasser ließen sich dreieckige Plättchen vom Fp 274 °C fällen. Ausbeute 130 mg (40,5 % d.Th.). $C_{12}H_{11}O_6N_5$ (321,25): ber. C = 44,85, H = 3,45, N = 21,82; gef. C = 44,58, H = 3,74, N = 21,38. Röntgenreflexe in Å (Intensitäten geschätzt) auf dem Debye-Scherrer-Diagramm (57,3 mm-Kammer; CuK α ; 20 mA; 32 kV; 2 h) 15,62 (1); 7,97 (1); 6,93 (6); 5,30 (4); 4,67 (9); 3,94 (10); 3,66 (3); 3,39 (8); 3,15 (3); 2,90 (4); 2,67 (3); 2,25 (1); 2,13 (1).

R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) aufsteigend = 0,64; R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniak-Lösung (85:15) aufsteigend = 0,39.

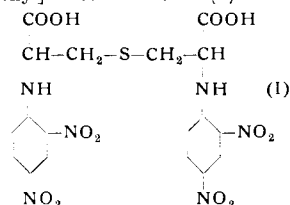
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 272]

N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin¹⁾

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN
und Dipl.-Chem. H. PFANNMÜLLER
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Durch Umsetzung von meso-Lanthionin mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol²⁾ nach der von A. Levy und D. Chung³⁾ modifizierten Sanger-Methode wurde das bisher noch nicht beschriebene N,N'-Bis-[2,4-dinitrophenyl]-meso-lanthionin (I) erhalten.



Beschreibung der Versuche: 0,85 g (5 mMole) meso-Lanthionin wurden mit 1,03 g (10 mMole) wasserfreier Soda in 150 ml Wasser gelöst und die Lösung im Thermostaten auf 40 °C gebracht. Hierauf emulgierte man im Ansatz 1,88 g (10 mMole) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Hilfe eines Vibromischers. Die Emulsion wurde solange unter starkem Vibrieren bei 40 °C gehalten, bis das gesamte 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol umgesetzt war und die Lösung wasserklar wurde (4 h). (Das Fortschreiten der Reaktion ließ sich an der abnehmenden Trübung der Lösung verfolgen). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch Zutropfen von konz. Salzsäure auf pH 3 angesäuert. Der sich hierbei abscheidende Sirup wurde abgetrennt und in wenig Eisessig aufgenommen. Durch vorsichtiges Eindunsten des Eisessigs im Vakuumexsikkator über Ätzkali/Schwefelsäure wurde das N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin kristallisiert erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus ca. 200 ml Eisessig (die Verbindung war nun ziemlich schwerlöslich in heißem Eisessig) wurde reines N,N'-Bis-dinitrophenyl-meso-lanthionin in gelben, verfilzten Nadelchen in einer Ausbeute von 0,92 g (42,6 % d.Th.) erhalten. Fp 214,5 °C (Monoskop der Firma Bock, Frankfurt). $C_{18}H_{16}O_{12}N_6S$ (540,41): ber. C = 40,00, H = 2,91, N = 15,50, S = 5,92; gef. C = 39,98, H = 3,15, N = 14,98, S = 5,63. R_f in Sekundärbutanol-Ameisensäure-Wasser (75:10:15) aufsteigend = 1. R_f in Sekundärbutanol-10proz. Ammoniaklösung (85:15) aufsteigend = 0,11–0,13.

Reflexe im Kratky-Röntgendiagramm (die Intensitäten 1–10 sind in Klammer beigelegt; Präparatabstand 100 mm; Cu K α ; 20 mA; 32 kV, 6 h): 12,32 (1); 8,65 (2); 7,25 (2); 6,40 (1); 5,82 (4); 5,56 (3); 5,20 (2); 4,65 (7); 4,35 (10); 3,97 (6); 3,89 (5); 3,47 (5); 3,06 (7); 2,96 (4); 2,61 (1); 2,41 (1); 2,30 (1); 2,11 (1); 1,91 (1); 1,70 (1). (Die letzten 6 Reflexe wurden einer Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme in der 57,3 mm-Kammer entnommen).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Eingegangen am 3. Dezember 1955 [Z 273]

Neuer spezifischer Nachweis des Insektizides „Bayer 17147“ („Gusathion“)

Von Dr. O. WOLLENBERG und Dr. G. SCHRADER
Aus dem Untersuchungs- und Pflanzenschutz-Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld

Der Dimethyl-dithiophosphorsäureester des N-Methyl-benzazimids („Bayer 17147“) wird als neues Insektizid gegen Baumwollschädlinge unter der Bezeichnung „Gusathion“ in den Handel ge-

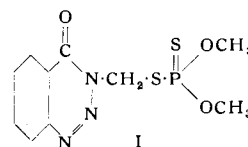
¹⁾ 14. Mitt. über Reaktionen aromatischer Fluor-Verbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. 13. Mitt. vgl. H. Zahn u. H. Pfannmüller, diese Ztschr. 68, 40 [1956].

²⁾ F. Sanger, Biochemic. J., 39, 507 [1945].

³⁾ A. Levy u. D. Chung, J. Amer. chem. Soc., 77, 2899 [1955].

⁴⁾ DBP. 927270. E. E. Ivy, J. R. Brazzel, A. L. Scales u. D. F. Martin: „Zwei neue Phosphatinspektizide zur Bekämpfung von Baumwollinsekten“, J. econ. Entomol. 48, 293–295 [1955].

bracht. Es handelt sich um ein neues Kontaktinsektizid, das sich durch gute Dauerwirkung auszeichnet. Zur Analyse des Wirkstoffes wurde zunächst die hydrolytische Abspaltung der Dimethyl-dithiophosphorsäure und deren kolorimetrische Bestimmung⁵⁾ über das gelb-gefärbte Kupfer(II)-Salz erwogen. Der Wirkstoff „Bayer 17147“ enthält in seinem heterocyclischen Anteil eine Diazoamino-Verbindung, wie aus Formel I hervorgeht. Es lag



nahe, diese Diazoamino-Verbindung zur Erfassung der gesamten Molekel heranzuziehen. Unsere bisherigen Versuche haben gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen sich „Bayer 17147“ so mit Phenyl- α -naphthylamin als Kupplungskomponente in Eisessig kombinieren läßt, daß ein intensiv rot-blauer Farbstoff (Extinktionsmaximum 570 m μ) entsteht. Diese Methode, die im Einklang mit Beobachtungen von E. Bamberger und A. v. Goldberger⁶⁾ am Benzazimid steht, läßt sich zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen „Bayer 17147“ verwenden. Sie gibt damit ein wertvolles Hilfsmittel, um in der Praxis in Pflanzen, die mit „Bayer 17147“ gespritzt wurden, kleinste Mengen dieses Insektizides nachzuweisen. Über die quantitative Bestimmung von „Bayer 17147“ wird in Kürze berichtet werden.

Zum qualitativen Nachweis möchten wir vorerst etwa folgende Arbeitsweise empfehlen: 5 ml einer „Bayer 17147“-Lösung in Eisessig – mit etwa 5 mg „Bayer 17147“ in 100 ml Eisessig – werden mit 1 ml einer 2proz. Eisessig-Lösung von Phenyl- α -naphthylamin sowie mit 2 ml Wasser 15 min im Wasserbad bei 50–60 °C digeriert. Danach werden 2 ml einer doppelt normalen Salzsäure zugefügt. Nach einer weiteren Digestion bei derselben Temperatur bildet sich innerhalb einer Viertelstunde eine intensive, blauviolette Färbung mit einem Extinktionsmaximum bei 570 m μ aus.

Eingegangen am 6. Dezember 1955 [Z 274]

Widerstandsmessungen an aufgedampften Nickel-Filmen während katalytischer Reaktionen

Von Prof. Dr. G. RIENÄCKER und Dipl.-Chem. N. HANSEN
I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin, Institut
für Katalysatorforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Bei katalytischen Untersuchungen an aufgedampften Ni-Schichten⁷⁾ in einer statischen Apparatur wurden an geeigneten Filmen Widerstandsmessungen während der Reaktion vorgenommen, d. h. bei Drucken von ca. 50 mm Hg und Temperaturen um 200 °C. Entsprechend der reproduzierbaren katalytischen Aktivität bei wiederholten Messungen an demselben Film konnten auch immer wieder reproduzierbare und reversible Widerstandsänderungen beobachtet werden. Da in reduzierender, insbes. H₂-haltiger Atmosphäre gearbeitet wurde, kann als katalytisch wirksame Schicht nach dem Abpumpen auf ca. 10⁻⁶ Torr (Klebe-

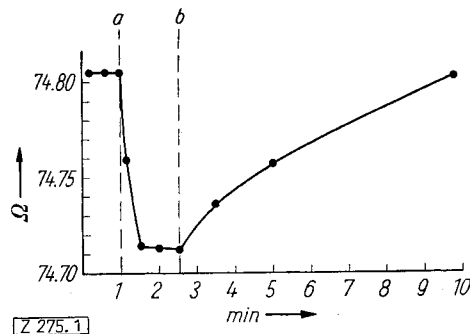


Bild 1

Widerstandsänderung eines (Ni-H)-Films bei 200 °C; bei a ca. 30 Torr H₂ zugelassen; bei b Beginn des Abpumpens

⁵⁾ Vgl. J. M. Ginsburg u. M. V. Norris, J. agric. Food Chem. 2, 570 [1954].

⁶⁾ Dissertation A. v. Goldberger: „Einwirkung von Alkali auf orthomethylierte Diazoverbindungen“, Zürich 1897. E. Bamberger u. A. v. Goldberger, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2636 [1898]. E. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 305, 361 [1899].

⁷⁾ G. Rienäcker u. N. Hansen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.