

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]

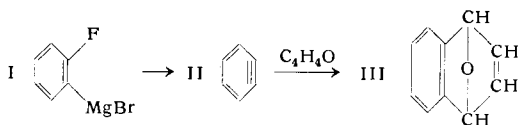
Zuschriften

Triptycen aus Anthracen und Dehydrobenzol

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

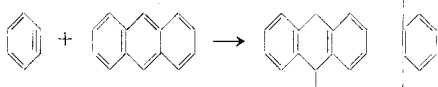
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

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].

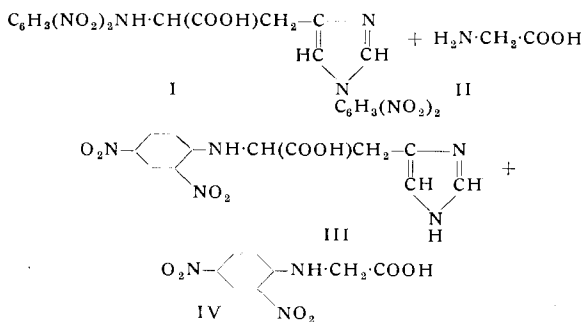
α -2,4-Dinitrophenylhistidin¹⁾

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].