

Wir haben Carbobenzoxylglycyl-L-argininbenzylester-hydrochlorid aus Z-Glycinazid ( $Z = \text{Carbobenzoxyl-Rest } C_6H_5CH_2OCO-$ ) bzw. Z-Glycin und L-Argininbenzylester nach der Azid- und nach der Carbodiimid-Methode dargestellt, als Flavianat charakterisiert und durch Hydrierung in Glycyl-L-argininacetat übergeführt. Da der gebildete Z-Peptidester als Salz vorliegt haben wir ihn sehr wirksam und verlustfrei durch multiplikative Verteilung zwischen Essigester und Wasser gereinigt.

L-Argininbenzylester-hydrochlorid. In die Suspension von 0,05 Mol L-Argininhydrochlorid in 250 cm<sup>3</sup> Benzylalkohol wurde bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Nach Zugabe von 80 cm<sup>3</sup> Benzol wurde bei 80–100 °C destilliert, zuletzt i.V. Einleiten von HCl und Benzol-Zugabe wurden dreimal wiederholt. Abschließend wurde die Badtemperatur auf 130 °C erhöht, so daß die Hauptmenge des Benzylalkohols ebenfalls abdestillierte. Mit 100 cm<sup>3</sup> Äther fiel eine sirupöse Masse aus, die neben dem Ester noch etwas Arginin enthielt. Nach Abdekantieren und Umfällen aus Äthanol/Äther wurde der Niederschlag in etwas Eiswasser gelöst und unter Eiskühlung bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Bicarbonatlösung versetzt. Argininbenzylester-monohydrochlorid fiel kristallin aus. Fp 152 °C (Zers.),  $R_f = 0,42$  in SBA (Sekundärbutanol: Ameisensäure: Wasser = 75:15:10),  $[\alpha]_D^{25} = -9,2^\circ$  (c 1,9 in 40proz. Äthanol). Ausbeute 61 % d.Th. ( $C_{13}H_{20}O_2N_4 \cdot HCl$  (300,8), ber. Gesamt-N 18,63, Van Slyke-N 4,65; gef. Gesamt-N 18,90, Van Slyke-N 4,58). Das sirupöse Dihydrochlorid gibt mit Methylorange aus wäßriger Lösung ein kristallines Diheliantat, das nach Umkrist. aus Methanol bei 135 °C sintert und bei 202 °C unter Zers. schmilzt.  $C_{13}H_{20}O_2N_4 \cdot 2C_{14}H_{15}O_3N_3S$  (875), ber. C 56,28 H 5,76, N 16,01; gef. C 55,40, H 5,62, N 15,73.

Azid-Methode: 0,01 Mol Argininbenzylester-dihydrochlorid und 0,01 Mol Triäthylamin in 20 cm<sup>3</sup> Äthanol gelöst, wurde bei 0 °C

mit 0,01 Mol Z-Glycinazid in 50 cm<sup>3</sup> Essigester vereinigt. Nach 24 h im Eisbrenk und 3 Tagen bei etwa 15 °C wurde die Reaktionslösung i.V. eingedampft, der zurückbleibende Sirup in wassergesättigtem Essigester aufgenommen und der multiplikativen Verteilung (Craig) zwischen Essigester und Wasser unterworfen. Diejenigen Fraktionen, die nur eine Substanz vom  $R_f = 0,86$  (SBA) enthielten, wurden vereinigt, i.V. eingedampft, in etwas wäßrigem Äthanol gelöst und mit einem Überschuß wäßriger Flaviansäure-Lösung gefällt. Ausbeute an Carbobenzoxylglycyl-L-argininbenzylester-flavianat 70 % d.Th., Fp 164–165 °C (aus 70proz. Äthanol).  $C_{23}H_{29}O_5N_5 \cdot C_{10}H_6O_3N_2S$  (769,7), ber. C 51,49, H 4,58, N 12,73; gef. C 51,86, H 4,55, N 12,70).

Katalytische Hydrierung des in Methanol/Eisessig gelösten Z-Peptidester-hydrochlorids an Pd-Mohr lieferte Glycyl-L-argininacetat<sup>7)</sup> in 42 % Ausbeute, bezogen auf Carbobenzoxyl-glycinhydrazid.

Carbodiimid-Methode: 0,01 Mol Z-Glycin in 10 cm<sup>3</sup> Acetonitril gelöst, wurden mit 0,015 Mol Argininbenzylester-di-hydrochlorid und 0,015 Mol Triäthylamin in 15 cm<sup>3</sup> Äthanol und mit 0,012 Mol Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach 18 h wurde mit Essigsäure geschüttelt und von Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Das i.V. zum Sirup eingedampfte Filtrat wurde, wie bei der Azid-Methode beschrieben, weiterbehandelt. Aus der 1. Essigesterfraktion kristallisierten 14,7 % N-(Carbobenzoxylglycyl)-N,N'-dicyclohexylharnstoff<sup>7)</sup> aus. Die Fällung der  $R_f = 0,86$ -Fraktionen mit Flaviansäure lieferte 66 % des beschriebenen Flaviansats.

Eingegangen am 22. Januar 1957 [Z 432]

<sup>7)</sup> K. Hofmann, A. Rheiner u. W. D. Peckham, J. Amer. chem. Soc. 78, 238 [1956].

## Versammlungsberichte

### Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

am 14. Dezember 1956

Anlaßlich der Eröffnung des zweiten Erweiterungsbaus am Chemischen Laboratorium wurde ein wissenschaftliches Kolloquium abgehalten. 20 Kurzberichte von Institutsmitgliedern behandelten wissenschaftliche Arbeiten des Institutes. Aus den Vorträgen:

J. JANDER und E. KURZBACH: Die Disproportionierung der Halogene in flüssigem Ammoniak (vorgetr. von J. Jander).

Nach Besprechung der Reaktion zwischen Jod und flüssigem Ammoniak<sup>1)</sup> wurde ausführlicher auf die Reaktion von Chlor mit flüssigem Ammoniak eingegangen<sup>2)</sup>. Zur Reinigung der durch Einleiten von Chlor in flüssigem Ammoniak entstehenden Chloramin-Lösungen von Ammoniumchlorid destilliert man zunächst bei –60 °C und 100 Torr den gesamten Ammoniak an einen mit flüssiger Luft gekühlten Finger; im Hochvakuum folgen ihm 90 % des Chloramins. Die restlichen 10 % hinterbleiben im Ammoniumchlorid.

Bei der Reaktion zwischen Brom und flüssigem Ammoniak entstehen bei –78 °C neben Ammoniumbromid mindestens zwei Bromstickstoff-Verbindungen, die im Gleichgewicht stehen. Tiefe Temperatur und größere Konzentration lassen eine rote Lösung, höhere Temperatur (–50 °C) und kleinere Konzentration eine hellgelbe Lösung auftreten. Die gelben Lösungen zersetzen sich bei –70 °C, –60 °C und –50 °C unter Stickstoff-Entwicklung nach der 1. Ordnung. Beim Abziehen des Ammoniaks hinterlassen alle Lösungen neben Ammoniumbromid eine tiefviolette Substanz. Soweit bisher feststellbar, zeigen die genannten Bromstickstoff-Verbindungen die für das gelbe  $NH_2Br^3)$  und für das rote  $NBr_3 \cdot 6NH_3^4)$  geforderten Eigenschaften.

G. BRAUER und R. LESSER: Carbonitride des Niobs (vorgetr. von R. Lesser).

Die Phasenverhältnisse im System Nb–NbC–NbN zwischen 1250 und 1450 °C wurden untersucht. Dabei wurde das bekannte binäre System Nb–NbC, besonders hinsichtlich der Lage der Phasengrenzen nochmals überarbeitet. Die Carbide wurden aus rein-

stem Niob-Pulver und Ruß in einem Hochfrequenzofen bei rd. 2000 °C und  $10^{-5}$  Torr hergestellt.

Zur Darstellung von Carbonitriden wurden entsprechende Niobcarbide mit verschiedenen Stickstoff-Mengen bei 1250–1450 °C nitridiert. An diesen Präparaten wurde der Verlauf der Phasengrenzen röntgenographisch festgelegt.

Es zeigte sich, daß das Niob in der  $\alpha$ -Metallphase (A-2-Typ) nur sehr wenig Kohlenstoff und Stickstoff unter Erhaltung der kubischen Struktur einbauen kann. Die hexagonale  $\beta$ -Phase des Niobcarbids- und die des Nitrid-Systems (L-3-Typ) bilden im ternären Bereich eine vollständige Mischkristallreihe. Das gleiche gilt für die kubischen Carbide und Nitride der  $\delta$ -Phase (B-1-Typ). Die tetragonale  $\gamma$ -Nitrid-Phase des Niobs, die in ihrer Struktur nur wenig von der kubischen  $\delta$ -Phase verschieden ist, hat auch im ternären System einen selbständigen, allerdings nur kleinen Existenzbereich. Zwischen den homogenen Phasen liegen Zweiphasengebiete ( $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \delta$ ,  $\beta + \gamma$ ,  $\gamma + \delta$ ) und ein Dreiphasengebiet ( $\beta + \gamma + \delta$ ).

G. BRAUER und HORST MÜLLER: Lösungen von Germanium(IV)-oxyd in Säuren (vorgetr. von H. Müller<sup>5)</sup>).

G. BRAUER, H. GRADINGER, K. GINGERICH und RAINER MÜLLER: Mischphasen bei Seltenerdoxyden (vorgetr. von G. Brauer).

Bei den Seltenerdoxyden kommen die Formeltypen des Dioxids,  $MO_2$ , des Sesquioxids,  $MO_{1,5}$ , des Monoxids,  $MO$ , und Sonderarten zwischen Di- und Sesquioxid,  $MO_{1,2}$ , vor. Sie bilden in verschiedener Weise untereinander und mit den Oxyden verwandter Elemente, z. B. mit den Erdalkalioxyden, den Uranoxyden oder mit  $ThO_2$  und  $ZrO_2$ , Mischkristalle. Im Falle von Isotypie oder Homotypie der Partner sind solche Mischkristallreihen meist kontinuierlich oder sehr ausgedehnt. Jedoch wird Mischkristallbildung auch bei Heterotypie der Partner in beträchtlichem Ausmaß beobachtet. Es lassen sich besonders kristalchemische Feinheiten verfolgen. Bei den Monoxyden, die in reinem Zustand nicht unmittelbar zugänglich sind, hat sich das Prinzip der Stabilisierung durch ein geeignetes Wirtsgitter bewährt.

<sup>5)</sup> Vgl. Z. anorg. Chem. 287, 71 [1956].

<sup>1)</sup> O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3025 [1900].

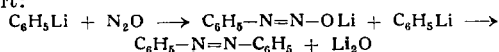
<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 280, 264 [1955].

<sup>3)</sup> W. Moldenhauer, M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 [1929].

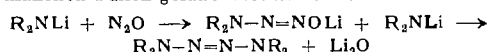
<sup>4)</sup> M. Schmeisser, Z. anorg. Chem. 246, 284 [1941].

**RICHARD MEIER:** Die Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Distickstoffoxyd.

Phenyllithium lagert  $N_2O$  ein unter Bildung eines Diazotates, welches mit überschüssigem Phenyllithium zu Azobenzol weiterreagiert:



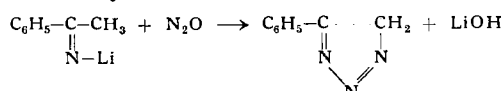
Metallierte sek. Amine bilden entspr. über Triazotate Tetrazene, die in manchen Fällen gefaßt werden können:



Doppelt metalliertes Anilin bildet unter innermolekularer  $Li_2O$ -Abspaltung Phenylazid:



Acetophenonimin-lithium reagiert mit  $N_2O$  ähnlich, wobei unter Ringschluß Phenyltriazol entsteht:



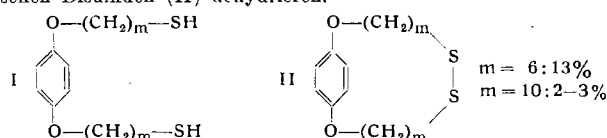
Dieses wird von noch vorhandenem Acetophenonimin-lithium metalliert, so daß freies Imin auftritt, das nicht weiter reagieren kann und bei der Hydrolyse Acetophenon bildet.

**RICHARD MEIER und H. PFISTER:** Über die Reaktion von aromatischen Dihalogen-Verbindungen mit Lithium in Glykol-dimethyläther (vorgetr. von H. Pfister).

Aromatische Dihalogen-Verbindungen, wie z. B. p-Dibrombenzol, addieren in Glykol-dimethyläther 2 Atome Lithium zum 1,4-Dibrom-1,4-dilithium-cyclohexadien. Dieses kann nicht gefaßt werden, sondern geht unter LiBr-Abspaltung in höhermolekulare Verbindungen über. In Anwesenheit von Monomethylanilin wird die Additionsverbindung sofort zersetzt und es entsteht hauptsächlich Benzol. Monochlorbenzol reagiert ebenfalls unter Addition. Auf den unterschiedlichen Mechanismus in Äther und Glykol-dimethyläther wurde hingewiesen.

**A. LÜTTRINGHAUS, F. CRAMER** (Heidelberg) und **H. PRINZBACH:** Einschluß- und Cyclisationsversuche an langkettigen Dithiolen (vorgetr. von H. Prinzbach).

Langkettige  $\alpha,\omega$ -Dithiole des Typs I lassen sich zu makrocyclischen Disulfiden (II) dehydrieren.



Die Dithiole bilden mit Schardinger-Dextrinen kristallisierte Einschlußverbindungen, deren molares Verhältnis (n) Dithiol/Dextrin mit steigender Kettenlänge der Gastmolekel kleiner wird.

Die Einschlußverbindungen sind in Wasser leicht löslich, und zwar ohne zu zerfallen. In Wasser sollte es bei  $n = 1$  gemäß Modellbetrachtungen bei  $m = 10$  möglich sein, durch Ringschluß des eingeschlossenen Dithiols um das umhüllende Dextrin ein neuartiges Ringsystem zu synthetisieren, bei dem sich zwei Ringe wie zwei Glieder einer Kette umfassen.

Mit diesem Ziel wurden Dithiol-Dextrin-Addukte in wäßriger Lösung ( $10^{-3}$  Mol/l) unter optimalen Bedingungen der Luftoxydation unterworfen. Es gelang Kristalle zu erhalten, denen aber mit kochendem Wasser in  $N_2$ -Atmosphäre noch eindeutig das Dithiol (I) entzogen werden konnte. Diese Beständigkeit der Thiol-Gruppen ist nur damit zu erklären, daß selbst in der stark verd. Lösung das langkettige I noch von mehreren Dextrin-Molekeln so weitgehend umhüllt wird, daß die SH-Gruppen der Dehydrierung unzugänglich sind. Die Erklärung wird gestützt durch die große Wasserlöslichkeit der Addukte. Sie läßt sich so deuten, daß die hydrophobe Dithiol-Kette weitgehend von Dextrin-Molekeln umgeben ist, wozu bei dieser Kettenlänge mehrere Dextrin-Molekeln erforderlich sind.

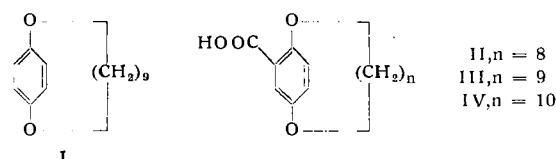
**A. LÜTTRINGHAUS und G. EYRING:** Ermittlung des Wasserstoff-Wirkungsbereiches aus der intramolekularen Rotation bei atropisomeren Ansa-Verbindungen (vorgetr. von G. Eyring).

Der Hydrochinon-nonamethylenäther (I) konnte in 43 % Ausbeute durch Äthercyclisation<sup>9,7)</sup> gewonnen und über die o-Lithium-Verbindung in die Carbonsäure III überführt werden. III ließ sich

als Strychnin- bzw. Chininsalz in optische Antipoden spalten. Der Methylester dieser aktiven Ansa-Nonamethylenäther-gentisinsäure, bei Zimmertemperatur optisch beständig, racemisiert in Xylol bei 82,5 °C mit einer Halbwertszeit von 1528 min, bei 95,5 °C mit 444 min, woraus eine Aktivierungsenergie von 28400 cal/Mol resultiert.

Ansa-Gentisinsäure-decamethylenäther (IV) racemisiert schon bei 0 °C unendlich rasch, ist also mit Sicherheit inaktiv. Der Ansa-Gentisinsäure-octamethylenäther (II) ist (als Ester) bei 200 °C optisch völlig stabil<sup>8)</sup>. In der Rotationsdispersion und deren Lösungsmittelabhängigkeit ist III dem 4-Brom-Derivat von IV<sup>7)</sup> sowie II sehr verwandt.

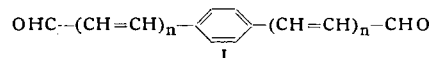
Das differenzierte optische Verhalten von II–IV gestattet die u. E. bisher genaueste Überprüfung des Wirkungsbereiches organisch gebundener Wasserstoff-Atome, insbes. seiner Wiedergabe in den Modellen nach *Stuart-Briegleb*. Aus den Racemisierungsergebnissen folgt, daß die H-Kalotten im Radius zweckmäßig um 5–8 % verkleinert würden. Damit ist der früher von uns<sup>9)</sup> wie auf ganz



unabhängige Weise von *Theilacker*<sup>10)</sup> gemachte Vorschlag, den H-Radius an den *Stuart*-Kalotten um etwa 10 % zu verringern, näher präzisiert und experimentell begründet.

**A. LÜTTRINGHAUS und G. SCHILL:** p-Phenyl-bis-polyenale (vorgetr. von G. Schill).

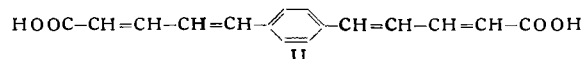
Das 1933 von A. Lüttringhaus (unveröffentl.) durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit Acetaldehyd in Wasser dargestellte p-Phenyl-bis-acrolein (I,  $n = 1$ ) konnte durch Verbesserung der Reaktionsbedingungen



in fast 50-proz. Ausbeute erhalten werden. 0,3–0,4-proz. Kalilauge ist der geeignetste Katalysator. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung höher kondensierter Produkte, nicht mehr als 20proz. Überschuß an Acetaldehyd zu verwenden und die Reaktion rechtzeitig abzubrechen.

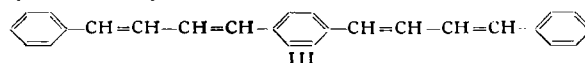
Weiterhin wurde Terephthalaldehyd nach H. H. Inhoffen, F. Bohlmann und G. Rummert<sup>11)</sup> mit der Grignard-Verbindung des Methoxybutenins umgesetzt. Nach partieller Hydrierung mit  $LiAlH_4$  und anschließender vinylenomologer Allyl-Verschiebung fiel das p-Phenyl-bis-pentadienal (I,  $n = 2$ ) an. Ein Musterversuch mit Benzaldehyd ergab so in 60–70proz. Ausbeute sehr reines Phenylpentadienal. p-Phenyl-bis-acrolein bildet schwach gelbliche, p-Phenyl-bis-pentadienal gelborange Blättchen.

p-Phenyl-bis-acrolein ließ sich in Pyridin beiderseits mit Malonsäure zu II kondensieren.



II entstand auch durch Oxydation von I ( $n = 2$ ) mit Silberoxyd. Katalytische Hydrierung ergab p-Phenyl-bis-valeriansäure.

I ( $n = 1$ ) wurde weiterhin mit Benzylcyanid und nach R. Kuhn und A. Winterstein<sup>12)</sup> mit Phenyllessigsäure unter Zusatz von Bleioxyd in Acetanhydrid zu III



umgesetzt. Der Vergleich der Absorptionsspektren von III mit 1,8-Diphenyl-octatetraen sowie von p-Distyrylbenzol mit 1,4-Diphenyl-butadien zeigt, daß der mittelständige Benzol-Kern die Konjugation der Doppelbindungen zwar nicht unterbricht, aber selbst nur einen ganz geringen Beitrag zur bathochromen Verschiebung der Absorption liefert.

**A. LÜTTRINGHAUS und W. REIF:** Über den Mechanismus der Varrentrapp-Reaktion (vorgetr. von W. Reif).

Bei der Umwandlung von Ölsäure in Palmitin- und Essigsäure durch Alkali bei 300–330 °C („Varrentrapp-Reaktion“) ist schwer verständlich die Verlagerung isolierter Doppelbindungen durch

<sup>8)</sup> A. Lüttringhaus u. H. Gralheer, ebenda 557, 112 [1947].

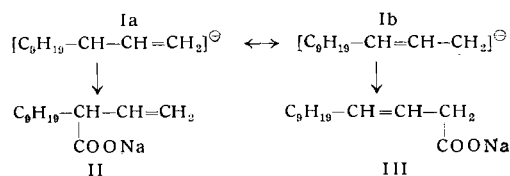
<sup>9)</sup> A. Lüttringhaus, diese Ztschr. 60, 58 [1947].

<sup>10)</sup> W. Theilacker, Z. Naturforsch. 3b, 233 [1948].

<sup>11)</sup> Liebig's Ann. Chem. 569, 226 [1950]; F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Abhandl. Braunsch. wiss. Ges. 6, 41 [1954].

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 17, 87 [1928].

Alkali. Nach A. Lüttringhaus und E. Sucker<sup>13</sup>) sind einfache Olefine in der Allyl-Stellung mit Na-organischen Verbindungen metallierbar.

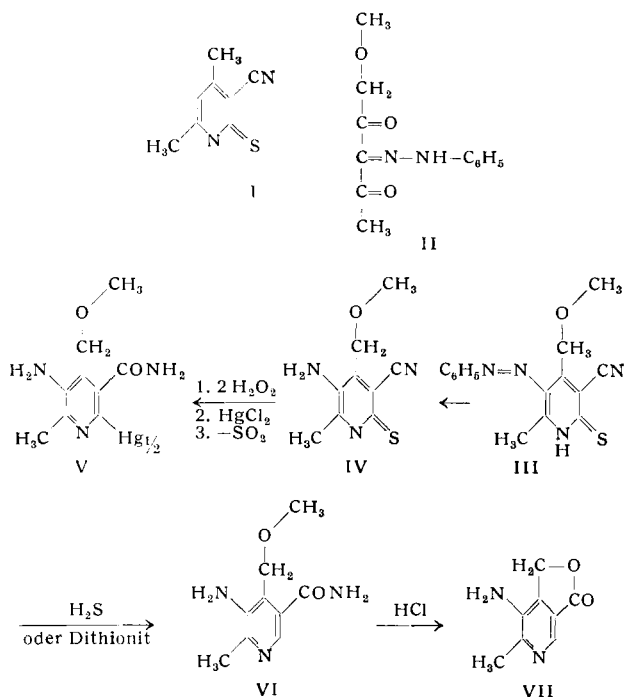


Metalliertes Dodecen-(1) konnte in die beiden Carbonsäuren II und III überführt werden, womit die Synionie gemäß Ia  $\longleftrightarrow$  Ib bewiesen war. Lüttringhaus<sup>14</sup>) vermutete hier den Schlüssel zur genannten Doppelbindungsverschiebung; wäßrige Natronlauge sollte bei der hohen Temperatur ähnlich reagieren wie Alkyl-Natrium bei tiefer Temperatur in inertem Medium<sup>15</sup>). Als Modellsubstanz wurde Undecylensäure (Undecen-10-säure) mit starkem methanolischem Alkali bei 220°C behandelt und nebeneinander die  $\Delta 9$ -,  $\Delta 8$ -,  $\Delta 7$ -,  $\Delta 6$ -Isomeren erhalten<sup>16</sup>). Die Änderung der Verteilung mit der Zeit beweist, daß die Doppelbindung nach dem angegebenen Mechanismus stufenweise durch die ganze Kette bis zur  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung wandert. Ist diese Stufe nun erreicht, so folgen nach bekannten Vorbildern  $\beta$ -Hydroxylierung, Dehydrierung und Säurespaltung<sup>14</sup>) in Pelargonat und Acetat.

#### ULRICH SCHMIDT: Pyridone und Thiopyridone — Neue Synthesen und Umsetzungen.

Cyan-thioacetamid, durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung an Malonitril leicht zugänglich, kondensiert mit  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen zu Cyan-thiopyridonen (I). Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetylaceton ( $k_{450} = 11,3$  l/Mol·min; Aktivierungsenergie = 12,5 kcal/Mol) ist erheblich größer als die Kondensationsgeschwindigkeit des Cyanacetamids mit Acetylaceton ( $k_{450} = 0,29$  l/Mol·min; Aktivierungsenergie = 14,6 kcal/Mol). Mit Jod in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gibt I „energiereiche“ Disulfide, die in saurer Lösung —SH zu —SS— oxydieren. Acetanhydrid bildet mit I Acetyl-thio-pyridine, welche die Acetyl-Gruppe sehr leicht auf Amine übertragen. Methylmercapto-cyanpyridine aus I und Dimethylsulfat lassen sich mit Zn—HCl zu Cyanpyridinen reduzieren.

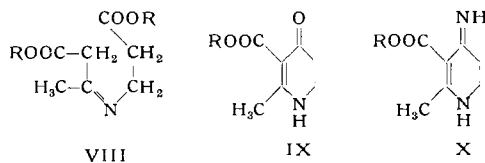
Ausgehend von Cyanthioacetamid und II wurde eine neue Partialsynthese des Adermins entwickelt (II  $\rightarrow$  VII). Bei dem Versuch, den Thioäther von IV mit Zn—HCl zu reduzieren, wurde auch die Methoxy-methyl-Gruppe zum Methyl reduziert.



Eine einfache Synthese von Pyridonen bietet die Umsetzung von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Estern mit  $\beta$ -Amino-erotonester. Dabei

<sup>13</sup>) Liebigs Ann. Chem. 557, 52 [1945].  
<sup>14</sup>) Diese Ztschr. 62, 87 [1950]; 63, 244 [1951].  
<sup>15</sup>) Daß dies möglich ist, folgt aus der Umlagerung des Diphenyläthers im Zuge der alkalischen Chlorbenzol-Hydrolyse: A. Lüttringhaus u. D. Ambros, Chem. Ber. 89, 463 [1956].  
<sup>16</sup>) Die Isomerisierung der Undecylensäure zur Undecen-9-säure wurde schon von Jegorow (C. 1915, I, 935) beobachtet.

addiert sich primär die Amino-Gruppe an die Doppelbindung zu VIII, welches einen Dieckmann-Ringschluß zu IX eingeht. Das Zwischenprodukt VIII entsteht auch aus Acetessigester und  $\beta$ -Amino-carbonsäureester. Das Dihydropyridon IX läßt sich

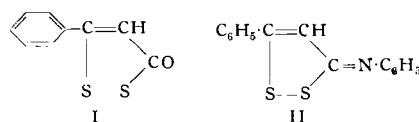


mit Pd-Kohle zum Pyridon dehydrieren. Aus  $\beta$ -Aminocrotonester und Acrylnitril entsteht ein Dihydro-aminopyridin, das als Amidin X reagiert.

#### A. LÜTTRINGHAUS, ULRICH SCHMIDT und H. ALPES: Über eine neue Synthese von Ringdisulfiden (vorgetr. von H. Alpes).

Anlagerung von Disulfan,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , an ungesättigte, organische Verbindungen führt meist zu offenen Disulfiden oder zu uneinheitlichen, polymeren Stoffen. Ist jedoch die Ausbildung mesomeriestabilisierter Systeme möglich, so kann Disulfan mit konjugiert-ungesättigten Verbindungen direkt cyclische Disulfide geben:

Äquimolekulare Mengen Disulfan oder „Rohsulfan“<sup>17</sup>) und Phenylpropionsäurechlorid in absol. Benzol lieferten in Gegenwart wasserfreien Zinkchlorids unter HCl-Abspaltung das pseudoaromatische 3-Phenyl-dithia-cyclopentenon (I); Ausbeute: 58%<sup>18</sup>).

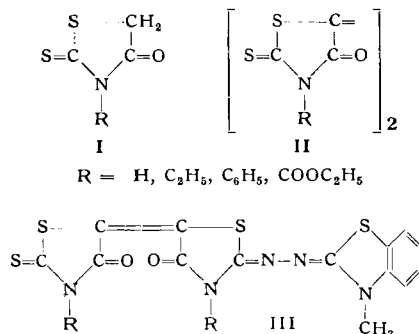


Zum Anil von I (3-Phenyl-trithion-anil = II) führte die Reaktion von Disulfan oder Rohsulfan mit Phenyl-propionsäure-N-phenylimidechlorid in abs. Benzol. Die Reaktion verläuft spontan bei Zimmertemperatur ohne Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$ . Bestrahlung mit UV-Licht steigert die Ausbeute erheblich (30%), was einen radikalischen Mechanismus nahelegt. Es gelang bisher nicht, die Reaktion auf aliphatische Acetylsäurechloride auszudehnen.

#### ULRICH SCHMIDT und R. SCHEURING: Synthesen und Umsetzungen von Rhodanin-Indigoiden. (Ein Beitrag zum Mechanismus der Selenioxyd-Oxydation) (vorgetr. von R. Scheuring)

Bei der Selenioxyd-Oxydation von Rhodaninen (I) sollte der Primärschritt die Reaktion des Carbeniats mit  $\text{SeO}_2$  zur Seleninsäure oder zum Selenoxyd sein, die anschließend unter Se-Abspaltung in Carbonyl-Verbindung oder Äthylen-Derivat zerfallen.

Der Versuch zeigte, daß in kochendem Butanol  $\text{SeO}_2$  und N-Äthylrhodanin erst auf Zusatz einer katalytischen Menge tert. Amins quantitativ das Indigoid II bilden. Analog reagiert Schwefeldioxyd in Gegenwart von Basen bei höherer Temperatur. Die Oxydation von (I) durch  $\text{SeO}_2$  und  $\text{SO}_2$  scheint also eine „kondensierende Oxydation“ zu sein (Vergleichbar der Reaktion einer aktiven Methyl-Gruppe mit Nitroso-Verbindungen und Hydrolyse des Azomethins zu Carbonyl-Verbindung und Amin). Die Rhodanin-Indigoide (II), die sich am einfachsten aus I und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bilden, kondensieren mit einem Mol eines heterocyclischen Hydrazons zum Farbstofftyp III.



<sup>17</sup>) F. Fehér, Z. anorg. Chem. 253, 170 [1947]; diese Ztschr. 67, 340 [1955].  
<sup>18</sup>) Die Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}_2$  auf gesättigte Säurechloride führt nach J. Bloch u. M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 961 [1920], zu Diacyldisulfiden.

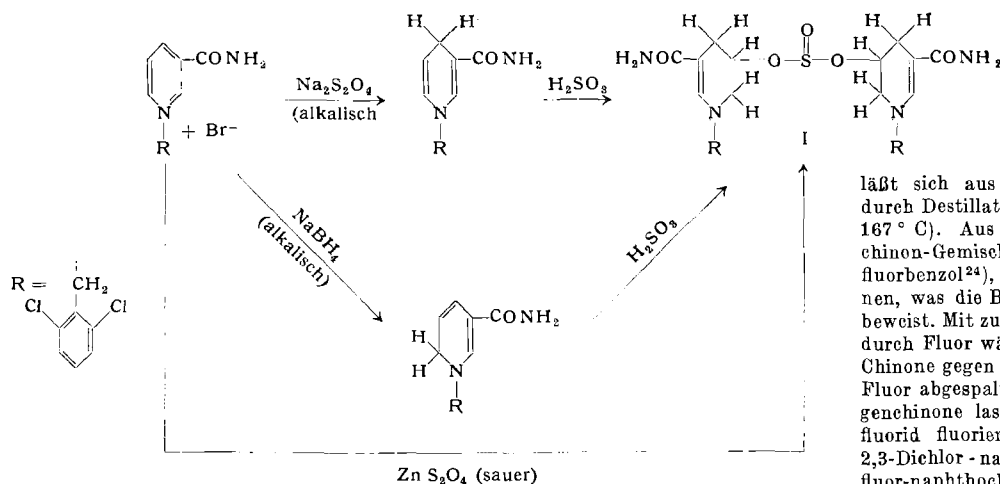
K. WALLENFELS und H. SCHÜLY: Die Konstitution isomerer Dihydro-Stufen eines DPN<sup>+</sup>-Modells und der durch Säure entstehenden Produkte (vorgetr. von H. Schüly).

DPNH gibt in saurer Lösung irreversibel eine enzymatisch inaktive Verbindung, das sog. „Säureprodukt“ des DPNH<sup>19</sup>). E. Haas<sup>20</sup>) u. a. haben das gleiche Verhalten an anderen N<sub>1</sub>-substituierten Nicotinsäureamid-Verbindungen festgestellt. Ein Säureprodukt konnte aber bisher nicht kristallin erhalten werden.

Versetzt man N<sub>1</sub>-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,4-dihydro-nicotinsäureamid<sup>21</sup>), durch Reduktion mit Natriumdithionit erhalten, mit schwefliger Säure, so erhält man eine gut kristallisierende hellgelbe Verbindung, mit dem charakteristischen Spektrum der Säureprodukte ( $\lambda_{\max}$  295 m $\mu$ ). Andere Wege zum Säureprodukt sind Reduktion des Bromids der oxydierten Stufe mit Zinkdithionit in saurer Lösung oder Behandlung des Reduktionsproduktes mit Natriumborhydrid (vermutlich dem Reduktionsprodukt mit Natriumdithionit isomer) mit schwefliger Säure.

Der Vergleich mit dem Spektrum von N<sub>1</sub>-Methyl-1,4,5,6-tetrahydronicotinsäure-äthylester läßt den Schluß zu, daß es die Konjugation der Carbonyl-Gruppe über eine Doppelbindung mit dem Stickstoff des hydrierten Pyridin-Ringes ist, welche die Absorption bei 295 m $\mu$  verursacht. Die Säureprodukte sind demnach Derivate der 1,4,5,6-Tetrahydro-Stufe des Nicotinsäureamids.

Auf Grund dieser Überlegungen sowie der Elementaranalyse wird für das mit schwefliger Säure entstehende Produkt eine dimere Formel I angenommen. Es wird für möglich gehalten, daß die Tetrahydro-Stufe, wie sie in dem Säureprodukt dieser Modellsubstanz gefunden wurde, beim Mechanismus der enzymatischen



Wasserstoff-Übertragung mit Pyridin-nucleotiden als Zwischenprodukt eine wichtige Rolle spielt. Daß die mit Natriumborhydrid erhaltene Dihydro-Verbindung das gleiche Säureprodukt liefert wie die isomere 1,4-Dihydro-Verbindung ist zugleich eine gute Stütze für die Konstitution des ersteren als 1,6-Dihydropyridinderivat.

K. WALLENFELS und H. SUND: Komplexverbindungen mit freien und proteingebundenen Zink-Ionen (vorgetr. von H. Sund).

Alkoholdehydrogenase aus Hefe (ADH) kann bei der Kristallisation in Gegenwart von Zink-Ionen außer den ursprünglich vorhandenen 5 Zinkatomen noch bis zu 30 weitere aufnehmen<sup>22</sup>). Die so erhaltene Zink-ADH besitzt ein höheres DPN<sup>+</sup>-Bindungsvermögen als Alkoholdehydrogenase. Aus der DPN<sup>+</sup>-Bindungsfähigkeit, die mit der Ultrazentrifuge untersucht wurde, lassen sich die Komplexbildungskonstanten zwischen Zink und DPN<sup>+</sup> berechnen. Die Logarithmen dieser Konstanten sind: 1.) 3,69 für das ursprünglich vorhandene Zink in der Alkoholdehydrogenase; 2.) 2,95 für Zink in Zink-ADH (eine Mischkonstante für das ursprünglich vorhandene und für das zusätzlich eingebaute Zink); 3.) 2,65 für das zusätzlich in ADH eingebaute Zink; 4.) 1,39 für freie Zink-Ionen.

Die relativ geringe Stabilität der Zink-DPN<sup>+</sup>-Komplexe ist wahrscheinlich von erheblicher Bedeutung für den schnellen Platzwechsel des Coenzyms bei der reversiblen enzymatischen Alkohol-Oxydation, der unter optimalen Bedingungen pro Enzymmolekel in einer Minute etwa 50000 mal stattfindet.

K. WALLENFELS und JOCHEN LEHMANN: Isolierung von Primverose und Ceratose aus den Früchten des Johannisbrothbaumes (*Ceratonia siliqua* L.) (vorgetr. von J. Lehmann).

Aus dem wässrigen Extrakt von reifen Johannisbrotschoten, der hauptsächlich Glucose, Fructose und Saccharose enthält, konnten zwei reduzierende Disaccharide durch Chromatographie an Aktivkohle-Kieselgur-Säulen und anschließende präparative Papierechromatographie<sup>23</sup>) isoliert werden. Die Hydrolyse der Zucker ergab für Komponente I die Zusammensetzung Fructose  $\rightarrow$  Glucose  $\rightarrow$ , für Komponente II Xylose  $\rightarrow$  Glucose  $\rightarrow$ . Die Xylosidoglucose konnte als Primverose identifiziert werden.

Die Fructosidoglucose zeigt eine spezif. Drehung von  $\alpha_D^{25} = +21^\circ$ . Das p-Azobenzol-sulfonylhydrazon zersetzt sich bei  $290^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen; Fp Octaazobenzol-carbonsäureester  $276-279^\circ\text{C}$  (Zers.). Ein entspr. Disaccharid ist noch nicht beschrieben; es wird der Name Ceratose vorgeschlagen. Es wurde diskutiert, ob Primverose und Ceratose durch enzymatischen Gruppentransfer entstehen, ebenso wie andere im Chromatogramm langsamer laufende Oligosaccharide. Diesen kann eine Bedeutung als Starter für die Polysaccharid-Produktion zukommen.

K. WALLENFELS und W. DRABER: Darstellung von Fluorchinonen durch Halogen-Austausch (vorgetr. von W. Draber).

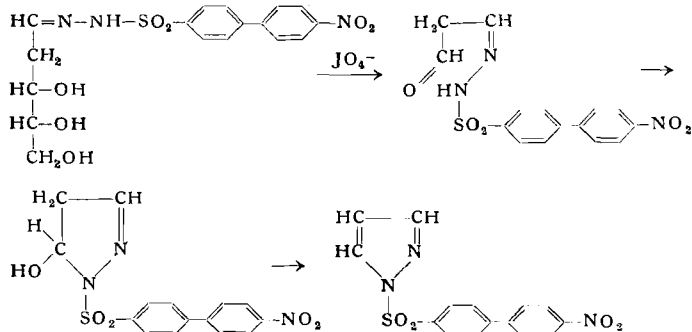
Tetrachlor-benzochinon (Chloranil) liefert mit wasserfreiem Kaliumfluorid oberhalb  $200^\circ\text{C}$  Gemische der verschiedenen möglichen Fluor-chlor-chinone, die sich im Vakuum absublimieren lassen. Isolierung reiner Komponenten durch Umkristallisieren ist wegen Bildung von Mischkristallen nicht möglich; doch

können die zu Hydrochinonen hydrierten Gemische papierchromatographisch getrennt werden, unter Verwendung von Aceton-Wasser 1:9 in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Reines Tetrafluor-hydrochinon

läßt sich aus dem Hydrochinon-Gemisch durch Destillation mit Toluol gewinnen (Fp  $167^\circ\text{C}$ ). Aus einem methylierten Hydrochinon-Gemisch ließ sich Dimethoxytetrafluorbenzol<sup>24</sup>), Fp  $51,5^\circ\text{C}$ , destillativ abtrennen, was die Bildung von Tetrafluor-chinon beweist. Mit zunehmendem Ersatz von Chlor durch Fluor wächst die Empfindlichkeit der Chinone gegen Hydrolyse, bei der bevorzugt Fluor abgespalten wird. Auch andere Halogenchinone lassen sich mit festem Kaliumfluorid fluorieren; z. B. erhält man aus 2,3-Dichlor-naphthochinon leicht 2,3-Difluor-naphthochinon.

O. WESTPHAL und R. HELGER: Zur Perjodatoxydation von Zucker-Derivaten. Verhalten der Sulfonylhydrazone von 2-Desoxyzuckern (vorgetr. von R. Helger).

Es wurde die Reaktion von 2-Desoxyzuckersulfonyl-hydrazonen mit Natriummetaperjodat untersucht. Z. B. wurden 2-Desoxyribose, Digitoxose und 2-Desoxyglucose als p-Toluol-, p-Nitrobiphenyl- oder Benzolsulfonyl-hydrazone heterogen in 75proz. alkoholischer Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  oxydativ gespalten. Nach Verbrauch der theoretischen Menge Perjodat wurde überschüssiges Oxydationsmittel durch Zugabe von Äthylenglykol zerstört. Aus der Lösung konnten nach Einengen entspr. 5-Oxypyrazoline isoliert werden, z. B.:



<sup>19</sup>) O. Warburg, W. Christian u. A. Griese, Biochem. Z. 282, 157 [1935].

<sup>20</sup>) E. Haas, Biochem. Z. 288, 123 [1936].

<sup>21</sup>) K. Wallenfels u. H. Schüly, diese Ztschr. 67, 517 [1955].

<sup>22</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 102 [1957].

<sup>23</sup>) K. Wallenfels, E. Bernt u. G. Limberg, Liebigs Ann. Chem. 579, 113 [1953].

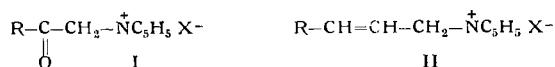
<sup>24</sup>) J. A. Godsell, M. Stacey u. I. C. Tallow, Nature [London] 178, 199 [1956].

Ausgehend von den p-Nitro-biphenylhydrazonen der 2-Desoxyzucker bildet sich das 5-Oxy-pyrazolin-Derivat in ausgezeichneter Ausbeute – auch bei 20 mg-Ansätzen – und kann als Äthylenglykol-Additionsverbindung isoliert werden. Durch Behandeln in heißer Acetonitril-Lösung erhält man daraus die Glykol-freie Verbindung, und durch Erhitzen auf 120 ° C im Vakuum über  $P_2O_5$  das entspr. Pyrazol-Derivat. Bei anderen Sulfonylhydrazonen der 2-Desoxyzucker bildet sich meist sofort die Pyrazol-Verbindung.

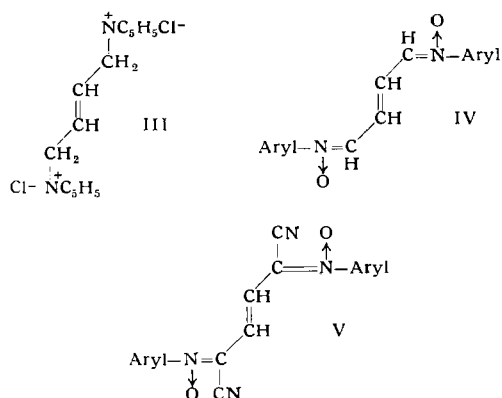
Falls also die Möglichkeit besteht, daß ein Oxydations-Zwischenprodukt sich zum Pyrazol-System cyclisiert und so stabilisiert, so stoppt hier die Oxydation und das Zwischenprodukt kann — vielfach mit guter Ausbeute — abgefangen werden. Die Methode kann zum Nachweis von 2-Desoxyvaldosen von einigem Wert sein.

O. WESTPHAL und K. JANN: Synthesen mit Bis-pyridiniumsalzen — Ein neuer Weg in die Phenazin-Reihe (vorgetr. von K. Jann).

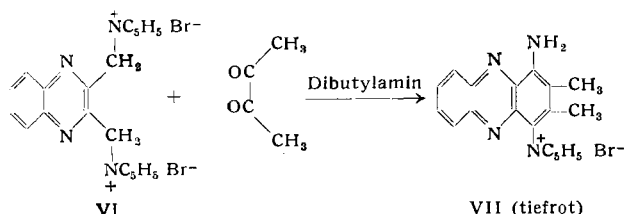
F. Kröhnke<sup>25)</sup> zeigte, daß Acyl- und Alkylidenpyridiniumsalze (I und II) aktivierte, kondensationsfreudige Methylen-Gruppen besitzen.



Die nun hergestellten Bis-pyridiniumsalze mit zwei aktivierten Methylen-Gruppen sind zweifacher Kondensation zugänglich: 2,3-Buten-1,4-bis(pyridiniumchlorid) (III) gibt mit Nitrosodimethylanilin das tiefrote, kristallisierte Dinitron IV (Fp 237 °C), mit Nitrosodimethylanilin und Natriumcyanid das tiefrote Dianil V (Fp 330 °). III liegt als trans-Buten-Verbindung vor. Wenn hingegen die Methylen-Gruppen cis-ständig zur Doppelbindung stehen, so sind Ringschlußreaktionen durch Kondensation mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen möglich.



So reagiert das Chinoxalin-2,3-bis(methylenpyridiniumbromid) (VI), das man leicht aus o-Phenylendiamin mit 1,4-Dibromdiacetyl und anschließender Umsetzung des 2,3-Di(brommethyl)-chinoxalins mit Pyridin erhält. Kondensiert man VI in alkoholisch-wässriger Lösung mit Diacetyl unter Zusatz von Dibutylamin als Katalysator, so erhält man mit 60 % Ausbeute in roten Nadeln das 1-Amino-2,3-dimethyl-phenazin-4-N-pyridiniumbromid (VII) (Fp des Dihydrats 304–305 °C).



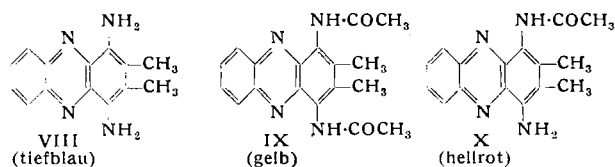
Die beobachtete Aufspaltung eines Pyridin-Ringes ist bekannt<sup>26, 27)</sup>, doch sind hier die Bedingungen der Ringaufspaltung wesentlich milder (Zimmertemp., alkohol.-wässr. Dibutylamin).

<sup>25)</sup> F. Kröhnke, diese Ztschr. 65, 605 [1953].

<sup>26)</sup> Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 361 [1904].

<sup>27)</sup> F. Kröhnke u. I. Vogt, ebenda 589, 26 [1954].

Der zweite in VII noch erhaltene Pyridin-Ring kann nach Kröhnke und Vogt<sup>27)</sup> durch Erhitzen in absol. Piperidin zur Amino-Gruppe abgebaut werden, wobei tiefblaues, im Hochvakuum sublimierbares 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-phenazin (VIII) (Fp 245–246 °C) entsteht, welches durch Acetylierung in das zitronengelbe, leicht sublimierbare 1,4-Diacetyl-amino-2,3-dimethylphenazin (IX) (Fp 333–334 °C) übergeht.

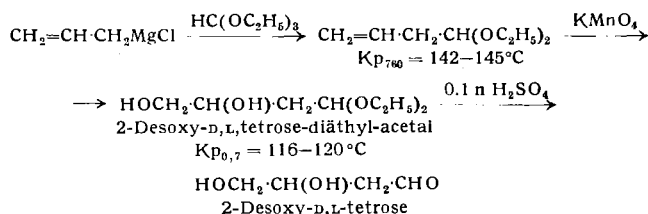


Acetyliert man VII mit anschließender *Kröhnke-Vogt*-Spaltung, so erhält man das himbeer-rote 1-Acetyl-amino-2,3-dimethyl-4-amino-phenazin (X) (Fp 253–254°C), welches ebenfalls durch Hochvakuum-Sublimation rein dargestellt werden kann.

O. WESTPHAL und K. HIMMELSPACH: Synthese von 2-Desoxy-, D-tetrose und Untersuchungen über die Farbreaktion von Webb (vorgetr. von K. Himmelsbach).

Zur Bestimmung von Desoxyribonucleinsäuren nach Webb in Geweben und Mikroorganismen<sup>28)</sup> wird eine Probe hydrolysierten Materials mit p-Nitro-phenylhydrazin in 5proz. Triethloressigsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Butylacetat ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase färbt sich mit 2*n*-Natronlauge sofort violett. Die Intensität der Färbung ist ein Maß für den Gehalt an 2-Desoxy-ribose. Diese Farbreaktion wurde näher untersucht.

In einer Versuchsreihe zeigten nur 2-Desoxyzucker (z. B. 2-Desoxyribose, 2-Desoxyglucose, Digitoxose, Myearose) positive *Webb*-Reaktion, dagegen nicht normale Zucker, 3-Desoxy- und 6-Desoxyzucker. Negativ waren auch Aldol und  $\beta$ -Oxypropionaldehyd. Die 2-Desoxytetrose wurde in Form der 2-Desoxy- $\alpha$ , $\beta$ -tetrose erhalten<sup>29</sup>:



2-Desoxytetrose erwies sich als *Webb*-negativ. Auch die Diphenylamin-Reaktion nach *Dische*<sup>30)</sup> verläuft nur mit 2-Desoxypentosen und höheren 2-Desoxyzuckern positiv. Diese Übereinstimmung kann auf teilweise gleichen Reaktionsverlauf zurückgeführt werden.

Furfuryl-alkohol und das mit methanolischer Salzsäure daraus erhaltliche  $\delta$ -Methoxy-lävulinaledehyd-dimethylacetal<sup>[31]</sup> liefern eine positive *Dische*-Reaktion<sup>[32]</sup>. Beim *Dische*-Test entsteht aus 2-Desoxy-pentosen durch Säureeinwirkung zunächst  $\delta$ -Oxylävulinaledehyd, welcher schließlich mit Diphenylamin reagiert.

Im *Webb*-Test geben Furfurylalkohol und 8-Methoxy-lävulin-aldehyd-dimethylacetal die violette Farbe intensiver als alle *Webb*-positiven Desoxyzucker. Von Furfurylalkohol sind noch einige  $\gamma/\text{cm}^3$  gut nachweisbar. Die Maxima der Lichtabsorption liegen bei den aus 2-Desoxyzuckern, Furfurylalkohol und 8-Methoxy-lävulin-aldehyd-dimethylacetal erhaltenen Farblösungen bei 560 und 420 m $\mu$ . Vermutlich ist analog zum *Dische*-Test 8-Oxylävulin-aldehyd das Zwischenprodukt der *Webb*-Reaktion, welches mit p-Nitro-phenylhydrazin das wasserlösliche Chromogen bildet.

Ausgehend vom Furfurylalkohol gelang es bei der *Webb*-Reaktion u. a. einen orangefarbenen feinkristallinen Farbstoff zu isolieren, welcher sich in Natronlauge intensiv tiefviolett löst und offenbar das gesuchte Chromogen darstellt. [VB 883]

<sup>28)</sup> J. M. Webb u. H. B. Levy, J. biol. Chemistry 213, 107-117 [1955].

<sup>29)</sup> H. Venner gelang es (Naturwissenschaften 43, 278 [1956]), durch Abbau von D-Arabinose zur D-Form der 2-Desoxytetrose zu gelangen.

<sup>30)</sup> Z. Dische, Mikrochemie 8, 4 [1930].

<sup>31)</sup> R. Pummerer, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 480 [1935]; 56, 999 [1923].

<sup>32)</sup> W. G. Overend u. M. Stacey, Adv. Carbh. Chem. 1953, 56.