ist der Gehalt der Frischpflanze an Absinthin in den Blättern 0,3%, in den Blüten 0,16% und in den Stengeln 0,006%. Die Wurzeln sind bitterstoff-frei.

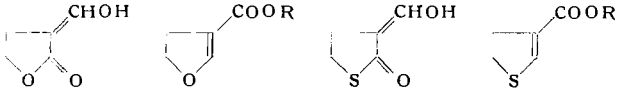
Die Bitterstoffe der *Gentianaceen*, Gentiopikrin und Amarogentin, zeigen teilweise übereinstimmendes chemisches Verhalten. Das Grundskelett des Gentiopikrins konnte inzwischen synthetisch erhalten werden. Aus *Cnicus Benedictus* wurde neben dem bisher noch nicht rein dargestellten Cnicin das ebenfalls stark bittere Benediktin erhalten. Die Bitterstoffe der *Asclepiadaceen*, Kondurangin und Vincetoxin, werden als Dodekahydro-fluorenonglykoside angesprochen. Über die Isolierung des Bitterstoffes aus *Leonurus cardiaca* wird berichtet. [VB 877]

Chemische Gesellschaft Marburg

am 14. Dezember 1956

F. KORTE, Bonn: *Synthese von Heterocyclen durch Umlagerung substituierter α-Hydroxymethylen-lactone.*

Die Hydroxy-methylen-lacton-Umlagerung führt bei δ-Lactonen zu Tetrahydro-pyran-3-carbonsäureestern und 5,6-Dihydro-4 H-pyran-3-carbonsäureestern, bei γ-Lactonen vorwiegend zu Tetrahydrofuran-3-carbonsäureestern, die sich in wenigen Minuten im Gegensatz zu Tetrahydro-pyran-3-carbonsäure quantitativ decarboxylieren lassen. Überträgt man die Reaktion auf das γ-Thiabutyrolacton, so bildet sich ausschließlich der Dihydro-thiophen-3-carbonsäureester, und zwar sowohl bei der Umlagerung des Hydroxymethylenacetyl- als auch Äthoxalyl-thiabutyrolactons. Vergleich der UV-Absorptionsspektren der O- und S-haltigen Ringsysteme I, II, III und IV zeigt, daß die S-haltigen Produkte etwa 50 mμ langwelliger absorbieren, als die O-haltigen. Dies ist bedingt durch die stärkere



I II III IV

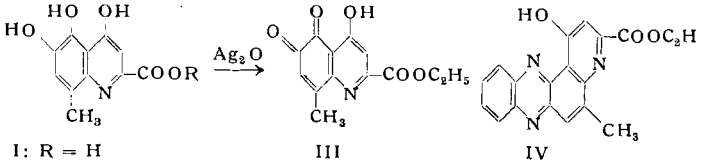
Beteiligung der freien Elektronenpaare des S am konjugierten System. Daher erklärt sich, daß es bei II im Gegensatz zu IV gelingt z. B. Methanol oder Wasser zu addieren. Überführt man IV in das entsprechende Sulfon, so entspricht die Substanz im chemischen und optischen Verhalten der Cyclopentencarbonsäure. Die Umlagerung an Hydroxy-methylen-tetrahydro-γ-pyronen gelingt in entsprechender Weise, während die Umlagerung bei Lactamen wegen der Stabilität der Säureamid-Bindung uneinheitlich verläuft. Die Hydroxymethylen-lacton-Umlagerung ist bisher auf 5- und 6-gliedrige Ringsysteme beschränkt. Beim ε-Caprolacton entstehen Polymere. [VB 878]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

Elberfeld, am 16. Januar 1957

E. BIEKERT, München: *Synthese von Heterocyclen mit α-Ketoestern.*

Bei Modellversuchen zur Chemie der Ommochrome wurden 4-Hydroxychinolin-chinon-(5,8)-carbonsäuren-(2) dargestellt, deren Kondensation mit o-Aminophenolen zu Phenoxazonfarbstoffen führt[1]). Zur Darstellung von entspr. Phenylchinoniminen mit an-



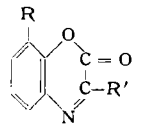
I: R = H
II: R = C_2H_5

III IV

kondensiertem Chinolin-Ringsystem sollen 4-Hydroxychinolin-o-chinon-carbonsäuren-(2) dienen. So läßt sich die 4,5,6-Trihydroxy-8-methyl-chinolincarbonsäure-(2) (I) durch Kondensation von 2-Amino-4,5-dimethoxy-toluol mit Oxalessigester und Ringschluß nach *Konrad* und *Limpach* darstellen.

Der Äthylester (II) läßt sich mit Silberoxyd leicht zum entspr. 4-Hydroxy-8-methylchinolinchinon-(5,6)-carbonsäure-(2)-äthylester (III) oxydieren. Dieses o-Chinon reagiert mit einer Molekel Amin (z. B. Anilin) und kann unter anderem durch sein Chinoxalin-Derivat (IV) charakterisiert werden.

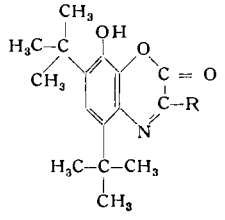
Nach diesem Schema wurden eine Reihe von Polyhydroxychinolin-2-carbonsäuren und deren Derivate dargestellt. Während sich daraus die 5,8- und die 5,6-Chinone leicht bilden und stabile Verbindungen darstellen, ist es bisher noch nicht gelungen, die 6,7- und 7,8-Chinoncarbonsäuren zu erhalten. Der 4,7,8-Trihydroxy-chinolincarbonsäure-(2)-äthylester und der 4,7,8-Trihydroxy-5-methylchinolincarbonsäure-(2)-methylester sind gegen Oxydationsmittel außergewöhnlich stabil.

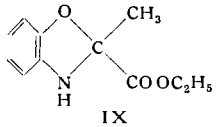


V R = $-OCH_3$
VIII R = –H; R' = $-CH_3$

Werden die freien o-Aminophenole, z. B. das 3-Amino-guajacol mit Oxalessigester und anderen α-Ketoestern umgesetzt, so bilden sich die Benzoxazinone (V)[2]).

Dieser Ringschluß verläuft auch bei sehr starker sterischer Hinderung der o-Aminophenol-Komponente, wie am Beispiel des 3-Amino-4,6-di-tertiärbutyl-brenzcatechins gezeigt werden konnte, dessen Kondensation (Ausbeute 80—90%) z. B. zu (VI) und (VII) führt.





IX

VI R = $-C_6H_5$
VII R = $-CH_2-COOC_2H_5$

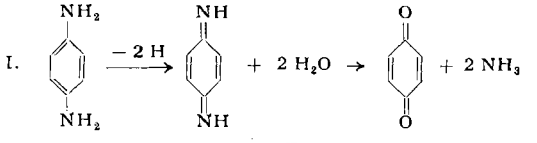
Bei Umsetzung von o-Aminophenol mit Brenztraubensäureester entsteht ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 5,6-Benzo-3-methyl-1,4-oxazinon-(2) (VIII) und von 4,5-Benzo-2-methyl-2-carboxyäthyl-oxazolin-(1,3) (IX). [VB 896]

GDCh-Ortsverband Hamburg

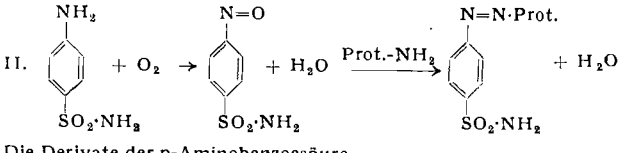
am 22. Januar 1957

J. KIMMIG, Hamburg: *Zum Problem der Arzneimittelallergien unter besonderer Berücksichtigung der Chemie der Allergene.*

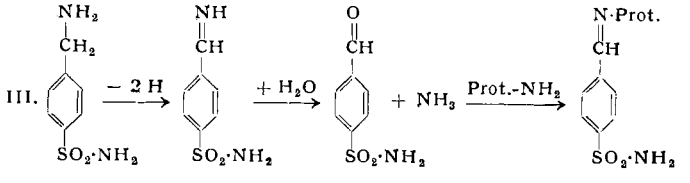
Beobachtungen an einem umfassenden Krankengut haben es wahrscheinlich gemacht, daß Allergene mit relativ niedrigem Molekulargewicht im Organismus mit Eiweiß reagieren und dadurch zur spezifischen Gruppe auf einem hochmolekularen Träger werden. Von solchen Stoffen weiß man, daß sie als Vollantigene wirksam sind und im Organismus die zellständig fixierte Antikörperbildung anzuregen vermögen. Die von der chemischen Konstitution streng abhängende Spezifität der Auslösbarkeit der allergischen Reaktionen an der Haut wird für die Gruppe der Phenylendiamine, der Sulfanilamide, der Ester der p-Amino-benzoesäure und des Aminomethyl-sulfonamids durch folgende, im Organismus auftretende Reaktionsprodukte erklärt:



Freie SH-Gruppen von Proteinen reagieren entweder mit Chinonen oder Iminochinonen.



Die Derivate der p-Aminobenzoesäure verhalten sich wie das Sulfanilamid



In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die Sensibilisierbarkeit durch niedermolekulare Stoffe davon abhängt, inwieweit derartige Verbindungen im lebenden Organismus in reaktionsfähige Zwischenstufen übergeführt werden können. [VB 892]

[1]) Vgl. diese Ztschr. *69*, 16 [1957].

[2]) Vgl. diese Ztschr. *69*, 103 [1957].