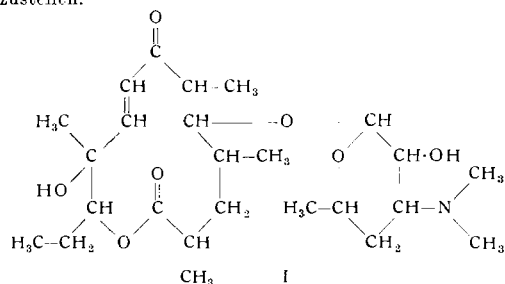


H. Brockmann und W. Henkel gefundene Antibioticum Pikromycin, das am längsten bekannte Makrolid, Konstitutionsformel I aufzustellen.



[VB 890]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 14. Januar 1957

H. ZINNER, Rostock: Synthesen mit Aldose-mercaptalen.

Die Aldose-mercaptale lassen sich allgemein bei tiefer Temperatur mit Benzoylchlorid in Pyridin zu den Monobenzoyl-aldose-mercaptalen, mit p-Nitro-benzoylchlorid zu Mono-[p-nitrobenzoyl]-aldose-mercaptalen und mit Acetanhydrid zu den Monoacetyl-aldose-mercaptalen partiell verestern. Daraus erhält man durch Abspalten von Mercaptan mit Quecksilber(II)-chlorid Monobenzoyl-, Mono-[p-nitrobenzoyl]- bzw. Monoacetyl-aldosen, die über die gut kristallisierten Phenylhydrazone gereinigt werden.

Die Phenylhydrazone der 5-Benzoyl-pentosen sind keine cyclisch aufgebauten N-Glykoside. Sie leiten sich von der Aldehyd-Form der Pentosen ab. Es ist bemerkenswert, daß sie keine Osazone bilden.

In den Pentabenzoyl-hexose- und in den Tetrabenzoyl-pentose-mercaptalen kann man durch Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure die Mercaptan-Reste durch Acetat-Gruppen austauschen. Dabei entstehen 1,1-Diacetyl-2,3,4,5-tetrabenzoyl-pentosen bzw. 1,1-Diacetyl-2,3,4,5,6-pentabenzoyl-hexosen, die sich in Dioxan mit Perchlorsäure partiell zu den Benzoyl-al-zuckern verseifen lassen.

Aus Pentose-mercaptalen und Aceton werden 2,3-Isopropyliden- und 4,5-Isopropyliden-pentose-mercaptale dargestellt. Aus ersteren lassen sich 4,5-Diacetyl- und 4,5-Dimethyl-pentosen, aus letzteren 2,3-Diacetyl- und 2,3-Dimethyl-pentosen gewinnen.

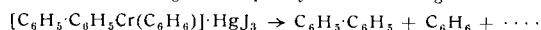
Die Aldose-mercaptale können mit Diazomethan und Aluminiumalkoholat in einem Lösungsmittelgemisch von Dimethylformamid und Cyclohexan zu 2,3,4,5-Tetramethyl-pentose- bzw. zu 2,3,4,5,6-Pentamethyl-hexose-mercaptalen methyliert werden.

[VB 885]

am 4. Februar 1957

FR. HEIN, Jena: Zur Chemie der Chromorgano-Verbindungen.

Vortr. behandelte speziell die sog. Tri- und Pentaphenylchrom-Verbindungen. Triphenylchrom wurde aus der entspr. Base durch Reduktion dargestellt und das diamagnetische Verhalten ermittelt, was angesichts der Monomolarität gut mit der Formel $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ im Einklang steht. Die thermische Zersetzung des entspr. Quecksilber-Komplexes ermöglichte demgemäß eine fast quantitative Erfassung von Diphenyl und Benzol gemäß

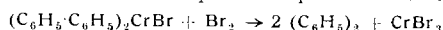


Während die Einwirkung von LiC_6H_5 nur reduktiv zum $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ führte, gelang es aus diesem durch Einwirkung von Diphenyl in Gegenwart von $AlCl_3$ das $[(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2Cr]$ zu erhalten, was den lange gesuchten Übergang von der „Tri“- in die „Tetra“-Reihe bedeutet.

Besonders beweiskräftig für die Komplexauffassung war die Synthese von Verbindungen der „Tri“-Reihe mittels der Fischer-Methode aus Benzol, Diphenyl und Chromchlorid.

Die Radikalnatur des $[C_6H_5 \cdot C_6H_5Cr^0(C_6H_5)]$ zeigt das Verhalten zum Chloranil, mit dem nicht nur prompt das zugehörige Hydrochinon, sondern bei Überschuß auch ein Chinhydron gebildet wurde.

In der „Penta“-Reihe bestätigten chromatographische Untersuchungen die schon früher vermutete Phenolat-Struktur der sog. Pentabase gemäß $(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2CrOC_6H_5$. Demgemäß erwiesen sich die Pentasalze als Phenol-Addukte der betr. Bisdiphenylchrom-Salze, deren Komplexkonstitution dadurch bekräftigt wurde, daß sie sich mit Brom praktisch quantitativ umsetzten:



Schließlich wurde der Reaktionsmechanismus der jetzt so völlig neuartig und ungewöhnlich erscheinenden Grignard-Umsetzung diskutiert, die statt zu echten Metallorgano-Verbindungen entsprechend der normalen Erfahrung beim Chrom zu derartigen

Aromatenkomplexen führte. Dabei wurde Bezug genommen auf die vor kurzem von H. Zeiss geäußerte Ansicht, daß als Zwischenprodukte Komplexe aus primär gebildetem CrX_3 und Grignard-Reagens, z. B. $Cl_3Cr(C_6H_5MgBr)_2$, auftreten sollen. [VB 899]

GDCh-Ortsverband Marl

am 20. Februar 1957

S. STRUGGER, Münster: Anwendung des Elektronenmikroskopes zur Strukturaufklärung molekularer Probleme.

Bei den Bemühungen um die Aufklärung der Struktur der Zelle sind mit Hilfe des Elektronenmikroskopes einige Fortschritte zu verzeichnen. Besonders die Verwendung des Uranylacetates als Kontrastierungsmittel bei Ultradünnschnitten, welche makromolekulare Eiweißstrukturen enthalten, hat sich als neue Methode für die elektronenmikroskopische Strukturforchung an der Zelle bewährt. Von der Überlegung ausgehend, daß die elektronegativ geladenen Eiweißmizellen mit den positiv geladenen Uranyl-Kationen elektroadsorptiv belegt werden können, wurde dieses neue Kontrastierungsverfahren in die elektronenmikroskopische Untersuchungstechnik eingeführt. Die Ergebnisse mit Hilfe dieser neuen Methodik sind folgende: Es gelang, im Cytoplasma embryonaler Pflanzenzellen die morphologische Natur der sublichtmikroskopisch dimensionierten dispersen Phase aufzuklären. Die disperse Phase des Cytoplasmas besteht aus schraubig gewundenen Fäden. Der Durchmesser eines Fadens beträgt rund 170 Å. Der Windungsdurchmesser beträgt etwa 400 Å, und die Länge dieser schraubig gewundenen „Cytonemata“ ist 2500 bis 3000 Å. Diese im Plasmasol zu Millionen anzutreffenden schraubigen Gebilde sind sehr regelmäßig gewunden und müssen wohl diejenigen Einheiten sein, welche in der lebendigen Materie eine art-eigene Musterordnung der Enzyme tragen.

Mit Hilfe der Uranyl-Methode konnten auch Angaben über die Feinstruktur des Zellkernes gemacht werden. Das interessanteste Ergebnis beim Vergleich zwischen dem Cytoplasma und dem Zellkern ist die Tatsache, daß beide Systeme sublichtmikroskopisch dimensionierte schraubig gewundene Fadensysteme als Struktureinheiten besitzen.

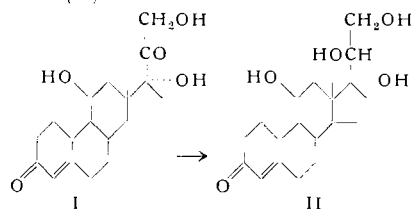
[VB 894]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 29. Januar 1957

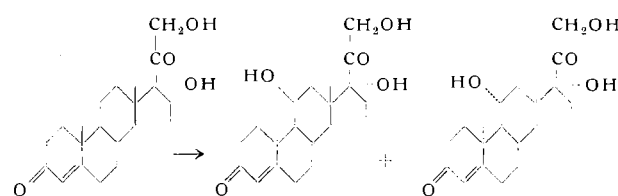
J. SCHMIDT-THOMÉ, Frankfurt/M.: Spezifische Reaktionen an Steroiden mit Hilfe von Mikroorganismen.

Mit Hilfe von Mikroorganismen gelingen spezifische Reaktionen an Steroiden¹⁾. Es wurde speziell über die Hydrierung von 20-Ketosteroiden zu 20 β-Hydroxysteroiden mit Hilfe eines neu isolierten *Streptomyces*-Stammes, des *Streptomyces hydrogenans*, berichtet. Er ist spezifisch eingestellt auf 17,21-Dihydroxy-20-ketosteroid; die Hydrierung verläuft mit Ausbeuten von durchschnittlich 80 %. So entsteht z. B. aus Hydrocortison (I) die sog. Substanz B von Reichstein (II).



Entsprechend werden Reichsteins Substanz S, Cortison, 11-epi-Hydrocortison, Prednison und Prednisolon in die 20 β-Hydroxy-Verbindungen überführt²⁾.

Ein schon mehrfach bearbeitetes Problem ist die Überführung von Substanz S in Hydrocortison durch β-Hydroxylierung in 11-Stellung¹⁾. Aus einer Erprobung wurde ein Schimmelpilzstamm isoliert, der zur Gattung *absidia* gehört, und der Substanz S in ein Gemisch etwa gleicher Teile Hydrocortison und 11-epi-Hydrocortison umwandelt.



¹⁾ Zusammenfassung: A. Wettstein, Experientia 11, 465 [1955].

²⁾ Vgl. hierzu ¹⁾ und S. A. Szpilfogel, P. A. van Hemert u. M. S. de Winter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 1227 [1956].