

auf Stärke, Auffangen der durch Abklatsch lokalisierten Zone im Glaspulverbett und Elution mit wenig Wasser eine Aktivitätsausbeute von 55% und eine Proteinausbeute von 60% erhalten.

Es wird sich deshalb oft lohnen unter Preisgabe eines Teils der Aktivität ein Enzym von anderen Eiweißkörpern

elektrophoretisch zu trennen. In gewissen Fällen wird der weniger schädliche TRIS-Citrat-Puffer, bei dem am Ende der Stärkeelektrophorese aus dem Glaspulver 85% der Enzymaktivität wiedergewonnen wurden, oder eine weitere noch zu ermittelnde Pufferlösung angebracht sein.

Eingegangen am 22. April 1958 [A 880]

## Zuschriften

### TiCl<sub>3</sub> als Isomerisierungskatalysator

Von Doz. Dipl.-Ing. R. M I H A I L

Institut für Chemische Forschung, Bukarest

Die durch aktiviertes Aluminiumchlorid katalysierte Isomerisierung von Cyclohexan zu Methylcyclopentan ist bekannt<sup>1, 2</sup>. Andere Metallhalogenide, z. B. Aluminiumbromid<sup>3</sup>), wirken ähnlich auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die entspr. katalytische Aktivität der Titanhalogenide wurde durch Messung der Gleichgewichtskonversion der Isomerisierung von Cyclohexan zu Methylcyclopentan beurteilt, wobei die Arbeitsbedingungen möglichst gleich gehalten wurden. Benutzt wurden reines Cyclohexan ( $n_D^{20}$  1,4261), wasserfreies TiCl<sub>4</sub> und Titantrichlorid. Letzteres wurde durch Reduktion von doppelt destilliertem TiCl<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub> an einem warmen Wolframfaden erhalten. Parallelversuche wurden mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid ausgeführt.

Als Reaktionsgefäß diente ein dreihalsiger Glaskolben mit Rührwerk und Kühler.

Die Aktivität der Katalysatoren wurde sowohl in wasserfreien, als auch in wasserhaltigen Medien untersucht. Stets wurde ein molares Anfangsverhältnis Cyclohexan:Metallhalogenid = 5:1 benutzt. In wasserhaltigem Medium war das molare Verhältnis Metallhalogenid:Wasser = 40:1.

Das Gleichgewicht wurde maximal nach 3 h 40 min erreicht. Die Umwandlung wurde auf Grund einer Eichkurve berechnet, die die Änderung der Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches Cyclohexan:Methyleclopentan (aus den reinen Komponenten gewonnen) angab.

Tabelle 1 zeigt die Untersuchungsergebnisse.

	Wasser-Gehalt	$n_D^{20}$ bei Reaktionsende	Isomerisierung %
AlCl <sub>3</sub>	mit	1,4186	26,7
	ohne	1,4260	0,0
TiCl <sub>3</sub>	mit	1,4211	25,3
	ohne	1,4261	0,0
TiCl <sub>4</sub>	mit	1,4242	12,0
	ohne	1,4260	0,0

Tabelle I

TiCl<sub>3</sub> ist also in Gegenwart von Wasser ein Isomerisierungskatalysator praktisch gleicher Aktivität wie AlCl<sub>3</sub>. Die Reaktion verläuft ohne Nebenreaktionen. Unter gleichen Versuchsbedingungen weist TiCl<sub>4</sub> eine geringere Wirksamkeit als das Titantrichlorid auf.

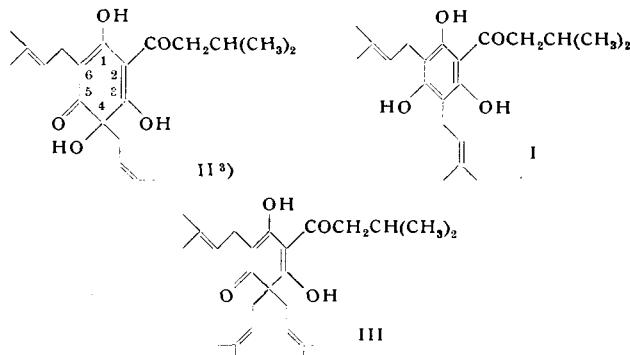
Eingegangen am 1. April 1958 [Z 611]

<sup>1)</sup> C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — <sup>2)</sup> C. D. Nenitzescu, M. Avram u. E. Siam, Bull. Soc. chim. France 1955, 1266. — <sup>3)</sup> H. Pines u. R. C. Wacker, J. Amer. chem. Soc. 68, 595 [1946].

### 4-Desoxy-humulon, ein neuer Hopfenbitterstoff<sup>1)</sup>

Von Priv.-Doz. Dr. W. R I E D L und Dipl.-Chem. H. H Ü B N E R  
Organisch-Chemisches Institut der T. H. München

Kürzlich gelang uns die Reindarstellung des sehr luft- und temperatur-empfindlichen 4-Desoxy-humulons (I) (Fp 81–82 °C)<sup>2</sup>). I interessiert als Zwischenprodukt der Humulon-Synthese, vor allem aber als der, möglicherweise gemeinsame, biosynthetische Vorfänger<sup>2</sup>) der Hopfenbitterstoffe Humulon (II)<sup>3</sup>) und Lupulon (III). Nach genauer Kenntnis der Eigenschaften bzw. Abtrennmöglichkeiten<sup>2</sup>) konnten wir nun 4-Desoxy-humulon aus der Pflanze isolieren (Hallertauer Hopfen Ernte 1957; Ausb. 0,2%, d. h. ca. 0,5% des Humulon-Gehalts). Der Naturstoff (Fp 81–82 °C; C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>; Misch-Fp. mit synthet. I 81–83 °C) zeigt alle Eigenschaften des synthetischen 4-Desoxyhumulons, dürfte aber gewisse Mengen 4-Desoxy-co- und 4-Desoxy-ad-humulon enthalten



(Isobutyryl- bzw. Methyläthylacetyl an Stelle der Isovaleryl-Reste). I schmeckt bitter, im Laufe des Brauprozesses wird es aber die Oxydation zu II erleiden. Auch bei allen Brauwerts-Bestimmungen des Hopfens nach der Bleiacetat-Methode („Wöllmer-Verfahren“<sup>4</sup>) manifestiert sich I als Humulon (II). Diese Oxydationsempfindlichkeit ist der Grund für die späte Entdeckung.

Das Auftreten des 4-Desoxy-humulons im Hopfen macht es wahrscheinlich, daß in der Pflanze zuerst das Phloroglucin-System gebildet wird und nachträglich<sup>5</sup>) die Prenylierungen folgen.

Eingegangen am 17. April 1958 [Z 619]

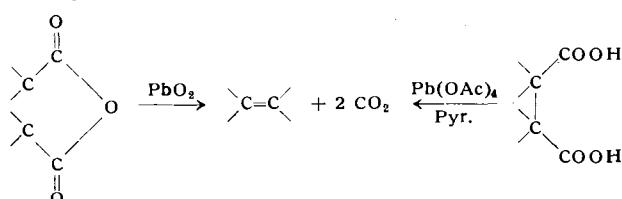
<sup>1)</sup> XIII. Mitt. Hopfenbitterstoffe; XII. Mitt. s. <sup>2)</sup>; vgl. diese Ztschr. 69, 723 [1957]. — <sup>2)</sup> W. Riedl u. H. Hübler, Chem. Ber. 90, 2870 [1957]. — <sup>3)</sup> Numerierung der Ring-C-Atome nach H. Wieland u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2352 [1926]. — <sup>4)</sup> W. Riedl, Chem. Ber. 85, 692 [1952]. — <sup>5)</sup> Vgl. A. J. Birch in: Perspectives in Organic Chemistry; Interscience Publ. Ltd., London 1956, S. 152.

### Oxydative Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren mit Bleitetraacetat

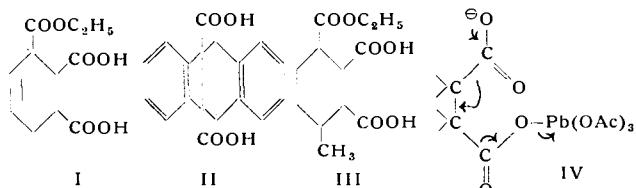
Von Prof. C. A. G R O B, Dr. M. O H T A  
und A N D R E A S W E I S S

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

Vor einiger Zeit haben Doering und Mitarbeiter eine Methode zur oxydative Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden zu Olefinen mittels Bleidioxyds gefunden<sup>1</sup>). Leider lassen die Ausbeuten (ca. 25%), welche noch von der Beschaffenheit des verwendeten Bleidioxyds abhängen<sup>2</sup>), zu wünschen übrig. Zudem stellen die erforderlichen Temperaturen von 150 °C und mehr die Brauchbarkeit des Verfahrens in vielen Fällen in Frage.



Wir haben deshalb Lösungen verschiedener 1,2-Dicarbonsäuren in Benzol oder Acetonitril mit einem Moläquivalent Bleitetraacetat behandelt und dabei festgestellt, daß Decarboxylierung bereits unterhalb 50 °C einsetzt, wenn ein bis zwei Moläquivalente einer Base zugesetzt werden. Als solche haben sich Pyridin und Trialkylamine bewährt. Unter diesen Bedingungen werden die gebildeten Olefine nicht in erheblichem Ausmaße durch Bleitetraacetat angegriffen und können im Falle der cis-Dicarbonsäuren I, II und III in Ausbeuten zwischen 50 und 70 % der Theorie isoliert werden. Die Reaktion gelingt ebenfalls bei der trans-Form von II, allerdings in etwas geringerer Ausbeute.



Die Auslösung der Reaktion durch Basen deutet darauf hin, daß sie durch nucleophile Verdrängung eines Acetat-Ions im Blei(IV)-acetat durch das Anion der Dicarbonsäure eingeleitet wird. Ob das gemischte Blei(IV)-salz IV direkt in einer Fragmentierungsreaktion<sup>3)</sup> zerfällt, bleibt noch abzuklären.

Eingegangen am 9. Mai 1958 [Z 620]

<sup>1)</sup> W. von E. Doering, M. Farber u. A. Sayigh, J. Amer. chem. Soc. 74, 4370 [1952]. — <sup>2)</sup> W. von E. Doering u. M. Finkelstein, J. org. Chemistry 23, 141 [1958]. — <sup>3)</sup> C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 126 [1957].

### Biheterocyclen aus Cyanessigsäurehydrazid und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen

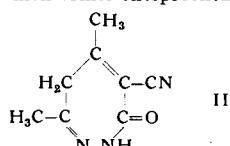
#### Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe, 21. Mitteilung<sup>1)</sup>

Von Dr. PAUL SCHMIDT, Dr. KONRAD MEIER und Dr. J. DRUEY

Forschungslaboratorien der Ciba AG., Basel  
Pharmazeutische Abteilung

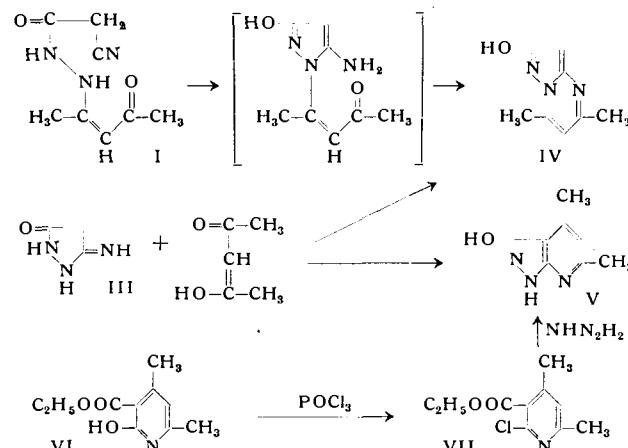
Cyanessigsäurehydrazid haben wir zur Bereitung von einfachen Heterocyclen verwendet<sup>2)</sup> und dabei auch Acetylacetone damit umgesetzt. Arbeiten von W. Ried und Mitarbeitern<sup>3,4)</sup> veranlassen uns, einige zusätzliche Resultate bekanntzugeben. Insbesondere können wir nachweisen, daß durch Ringschluß des Monocyan-acetylhydrazons und des Acetylacetons I nicht II<sup>3)</sup>, sondern IV entsteht.

Durch Behandlung von I mit verd. Natronlauge entsteht eine Verbindung der Summenformel entsprechend II, Fp 233–234 °C.



Ihre Unverseifbarkeit mit Säure und Lauge — auch nach längerem Kochen wird sie unverändert zurückhalten — ist mit Konstitu-

tion II wohl unvereinbar. Auch fehlt im IR-Spektrum eine Bande im Bereich der Cyano-Gruppe (4,5 μ).



Für die Verbindung  $C_8H_9ON_3$  kamen daher auch die Konstitutionen IV oder V in Frage. Die Umsetzung des aus Cyanessigsäurehydrazid in alkalischer Milieo erhaltenen 3-Imino-5-oxopyrazolidins III mit Acetylacetone ergab zwei Produkte, die nach der Summenformel isomer und chemisch sehr ähnlich sind. Das eine schmilzt bei 335–337 °C, das andere bei 233–234 °C. Nach Mischschmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum ist das tieferschmelzende mit der aus I erhaltenen Verbindung identisch. Zum Nachweis, welchem Produkt Formel IV bzw. V zuzuordnen ist, stellten wir das Pyrazolo-pyridin V durch Umsetzung von 2-Chlor-3-carboxy-4,6-dimethyl-pyridin VII mit Hydrazinhydrat her. Die erhaltene Verbindung ist identisch mit dem höherschmelzenden der beiden obigen Produkte, womit ihm die Konstitution V zugewiesen ist. Dem Ringschlußprodukt des Monocyan-acetylhydrazons des Acetylacetons I kommt daher die Formel des 2-Hydroxy-5,7-dimethyl-pyrazolo[2,3-a]pyrimidins IV<sup>5)</sup> zu.

Eingegangen am 24. April 1958 [Z 618]

<sup>1)</sup> 20. Mitt., s. P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 41, 306 [1958]. — <sup>2)</sup> P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 37, 134 [1954]; 37, 1467 [1954]; 37, 1829 [1954]; diese Ztschr. 66, 747 [1954]. — <sup>3)</sup> W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — <sup>4)</sup> W. Ried u. E. U. Köcher, diese Ztschr. 70, 164 [1958]. — <sup>5)</sup> Diese Verbindung wurde auch von P. Papini u. Mitarb., Gazz. chim. ital. 84, 769 [1954], bei der Kondensation von 3-Imino-5-oxo-pyrazolidin mit Acetylacetone erhalten und wurde fälschlicherweise als Pyrazolo-pyridin V beschrieben.

## Versammlungsberichte

### Quantometertagung

Bad Godesberg, 6. bis 8. März 1958

Die klassische, auf Bunsen und Kirchhoff zurückgehende und 1959 auf ein hundertjähriges Bestehen zurückblickende Emissionspektralanalyse hat sich über mehrere Jahrzehnte nur spektroskopischer und spektrographischer Methoden bedient. Lundegårdh<sup>1)</sup> verdankt seinen Ruf als Begründer der modernen Flammenphotometrie der Tatsache, daß er aus der noch recht schwerfälligen spektrographischen Flammenanalyse außer durch organisatorische Maßnahmen durch Verwendung von Photozellen als lichtelektrische Empfänger an Stelle von Photoplatten ein elegantes Schnellverfahren für Reihenuntersuchungen von Bodenproben mache. Diese Abkehr von der Photoplatte mußte zwangsläufig zuerst bei der Flammenanalyse der Alkalien eintreten, da deren linienarme Spektren wenige, sehr intensive Spektrallinien aufwiesen. Häufig genügen Farbfilter zum Ausblenden des gewünschten Flammenspektralbereiches, wodurch lichtstarke Anordnungen mit geringen Anforderungen an die Lichtempfindlichkeit der Photozellen erreicht werden. Ebenso bedeutsam ist die Konstanz der Linienemission in den Flammen, die es gestattet, aus der Messung nur einer Linienintensität auf die Elementkonzentration in der versprühten Lösung zu schließen, wenn man nur alle anderen äußeren Bedingungen konstant hält.

Alle diese Bedingungen sind für die Spektralanalyse der Schwermetalle nicht erfüllt. Je größer der Linienreichtum in den Spektren, desto größer sind die Anforderungen an das Auflösungsver-

<sup>1)</sup> H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Verlag G. Fischer, Jena 1934.

mögen und die Dispersion der Spektralapparate. Die Lichtstärke der Nachweilspektren wird gleichzeitig so schwach, daß Photozellen und Photoelemente als Empfänger nicht mehr geeignet sind. Erst mit dem Auftauchen industriell hergestellter Photo-sekundärelektronenvervielfacher (photomultiplier) um 1935 konnte sich hier eine analoge Entwicklung wie bei der Flammenanalyse anbahnen.

Diese Entwicklung begann kurz vor dem 2. Weltkrieg im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, wo Thanheiser und Heyes<sup>2)</sup> eine Spektralanalyse von Stahl auf Chrom und Mangan durch lichtelektrische Messungen an Funkenspektren ausführten; sie luden mit den erhaltenen Photoströmen Elektrometer auf. Die Bedeutung dieser Arbeiten wurde damals in Deutschland nicht erkannt, ihre folgerichtige Weiterführung durch den Ausbruch des Krieges verhindert. In den Vereinigten Staaten führte dagegen eine enge Zusammenarbeit der optischen Industrie (Herstellung leistungsfähiger optischer Gitter) und der modernen Verstärkertechnik zum Bau von Großgeräten, gern als „Analysenautomaten“ bezeichnet, die dann kurz nach dem Kriege auf dem europäischen Markt erschienen und in Deutschland unter dem Sammelnamen „Quantometer“ bekannt wurden, obwohl diese Bezeichnung nur einer bestimmten Herstellerfirma geschützt war.

Die Benutzung solcher direkt registrierenden Spektralapparate für die laufende Überwachung der industriellen Produktion be-

<sup>2)</sup> A. Thanheiser u. I. Heyes, Arch. Eisenhüttenwes. 11, 31 [1937].