

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 6. Februar 1959 in Freiburg/Brsg.

J. METZGER, Marseille: Über metallorganische Verbindungen des Thiazol-Kernes.

Neben zahlreichen Reaktionen des Thiazols, die dem Pyridin analog sind, gibt es solche mit Li- und Mg-organischen Verbindungen, die sich vom Pyridin unterscheiden und ihre Ursache – im Gegensatz zum Pyridin – in der unsymmetrischen Elektronenverteilung des Thiazol-Ringes finden:

		
Dipolmoment	1,64 D	2,22 D
Resonanzenergie ber.	20 kcal	37 kcal
p_K -Wert etwa	2	5

Der Schwefel vermindert die Elektronendichte am Stickstoff und verhält sich in diesem Falle im aromatischen Ringsystem nicht entsprechend der häufig geltenden Regel wie eine $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe. Der Wasserstoff am C-Atom 2 ist besonders reaktionsfähig und reagiert daher leicht mit metallorganischen Verbindungen. Mit Grignard-Verbindungen wird der MgBr-Rest eingeführt, mit Butyl- oder Phenyl-Li entsteht in Äther bei -60°C 2-Li-Thiazol, in nachfolgender Reaktion mit CO_2 2-Thiazolecarbonsäure, mit Ketonen, Aldehyden oder Epoxyden werden die Alkohole gebildet. Analog reagieren 4-substituierte Thiazole, während im 2-Methylthiazol neben der 5-Stellung auch noch der Wasserstoff der Methyl-Gruppe am C-Atom 2 reagiert: Butyl-Li und anschließende Einwirkung von Benzonitril führt zu 2-Thiazolyl-acetophenon, Aldehyde zu verschiedenen substituierten Alkoholen. Im 2,4-Dimethyl-thiazol reagiert nur noch die 5-Stellung, bei trimethylierten Thiazolen lediglich der Wasserstoff der 2-Methyl-Gruppe. Das unterschiedliche Verhalten zwischen Thiazol und Pyridin ergibt sich

auch aus der Reaktion beider Verbindungen mit Butyl-Li in Benzol bei -60°C und anschließender Behandlung im Autoklaven bei 100°C . Aus Pyridin wird 2-Butyl-pyridin gebildet, aus Thiazol ein Harz. Da Thiazol zu schwach basisch ist, erfolgt die Bindung von Li nicht mehr am Stickstoff wie beim Pyridin sondern am C-Atom 2. 2-Li-Thiazol polymerisiert dann, während die Bindung des Li am Pyridin-stickstoff die Bildung des 2-Butyl-Pyridins ermöglicht. Zur präparativen Darstellung von 2-Thiazolaldehyd ist die Reaktion von Li-Thiazol mit N-Methyl-formanilid geeignet (Ausbeute 80%).

[VB 170]

am 20. Februar 1959 in Freiburg/Brsg.

R. J. WINZLER, Illinois und Freiburg/Brsg.: Chemie und Funktion biologisch aktiver Proteine.

Die im Blutplasma enthaltenen Kohlenhydrate sind zum größeren Teil fest an Proteine gebunden. Galactose, Mannose, Glucosamin, Galactosamin, Neuraminsäure und Fucose sind Bestandteile von mindestens 30 Glykoproteiden, unter denen vor allem Orosomucoid, Haptoglobin, Prothrombin, Coeruloplasmin, Transferrin, gonadotrope Hormone, thyrozin-bindendes Protein, Erythropoetin und Inhibitoren der Virus-Hämagglytination zu nennen sind. Viele dieser Proteine haben wichtige physiologische Funktionen, die von der Anwesenheit des Kohlenhydrates im Protein abhängen. Aus den Untersuchungen von Rosevear und Smith geht hervor, daß das Kohlenhydrat im γ -Globulin wahrscheinlich ein einziges Oligosaccharid ist, das aus 6 Mannose-, 3 Galactose-, 6 Glucosamin-, 2 Fucose- und 1 Neuraminsäure-Resten besteht und durch eine Ester- oder Amid-Bindung an die β -Carboxyl-Gruppe eines Asparagin-Restes in der Peptidkette gebunden ist. Neuraminsäure scheint endständig zu sein. Der Kohlenhydrat-Gehalt des Orosomucoids scheint auf etwa 16 Oligosaccharide verteilt zu sein, die über die Peptidkette verstreut sind und alle Neuraminsäure in glykosidischer Bindung als endständige Gruppe enthalten.

[VB 173]

Rundschau

Einen einfachen Mikrorührer für potentiometrische und colorimetrische Titrationen beschreibt R. Morris. Der Rührer besteht aus einer elektrischen Klingelanlage, die durch einen Klingeltrafo – einstellbar auf 3, 5 und 8 V – getrieben wird. An Stelle der Klinge ist ein harter Draht eingesetzt, der am Hammer mit einer Polyäthylenschlaufe befestigt wird. Der Draht ist am Hammerende flach geklopft damit er sich nicht drehen kann und wird dann im rechten Winkel nach unten gebogen. Die Spitze des Drahtes trägt die paddelförmige Elektrode. Der Hammerausschlag wird durch zwei (bewegliche) Einfassungen des Hammerarmes kontrolliert, um gleichmäßiges Röhren zu gewährleisten. Die Schwingungsamplitude wird durch Länge und Steifheit des Drahtes, die Frequenz durch Spannung und den Sitz der Unterbrecherschraube bestimmt. Für colorimetrische Titrationen empfiehlt der Autor kleine Glaspaddeln. (Nature [London] 183, 201 [1959]). – Gä. (Rd 574)

Eine vereinfachte Schwimmermethode zur D_2O -Bestimmung beschreibt P. Baertschi und M. Thürkau. Das Verfahren beruht auf einem Vergleich der Temperaturen, bei denen zwei Wasser-Proben gleiche Dichte haben. Aus der Temperatur-Differenz schließt man auf den Unterschied im D_2O -Gehalt. Reicht für die Bestimmung eine Genauigkeit von 0,01% D_2O aus, so sind apparative Vereinfachungen gegenüber der bisher gebräuchlichen Bestimmungsmethode möglich, insbes. bei der Reinigung der Proben durch vollständige Destillation. Man vergleicht die Temperaturen der größten Dichte miteinander, d. h. man läßt das Bad sich langsam ($0,1^\circ\text{C}/\text{min}$) erwärmen oder abkühlen und liest die Temperatur ab, bei der sich die Bewegungsrichtung des Schwimmers umkehrt. Diese Schwabebetempelatur läßt sich auf etwa $0,01^\circ\text{C}$ genau reproduzieren. Einem Gehaltsunterschied von 0,2% D entspricht eine Differenz in der Schwabebetempelatur von etwa 5°C . (Helv. chim. Acta 42, 282 [1959]). – Hg. (Rd 584)

Die Struktur des Uran-mononitrids bestimmten C. P. Kempler, J. C. McGuire und M. R. Nadler. Die Gitterkonstante des kubisch flächenzentrierten Würfels beträgt $4,889 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Raumgruppe $\text{O}_h^5\text{-Fm}\bar{3}\text{m}$ (Kochsalz-Typ) mit 4 UN in der Elementarzelle. Dichte $14,31 \text{ g/cm}^3$; Bindungslänge der U-N-Atome $2,4449 \text{ \AA}$, Koordinationszahl 6. Das UN wurde aus aktiviertem Uran durch Reaktion mit Reinst-N₂ bei 500°C gewonnen. Aktiviertes Uran entsteht durch Reaktion von U mit H₂ zu UH₃ (220°C) und Vakuumsersetzung des letzteren bei 600°C . (Analytic. Chem. 31, 156 [1959]). – Gä. (Rd 577)

Ruthenium-tetroxyd statt Osmlum-tetroxyd als starkes Oxydationsmittel für organische Alkohole und Aldehyde schlagen L. M. Berkowitz und P. N. Rylander vor. Wegen der starken Oxydationswirkung müssen CCl_4 , CHCl_3 , Paraffine, Ketone, Ester oder Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Mit Olefinen reagiert RuO_4 unter Spaltung der C-C-Bindung und Bildung zweier Carbonyl-Verbindungen. Äther werden zu Estern (Tetrahydrofuran \rightarrow γ -Butyrolacton), Amide zu Imiden (Butyrolactam \rightarrow Succinimid) oxydiert. Auch Benzol und Pyridin werden angegriffen, doch konnten Reaktionsprodukte noch nicht identifiziert werden. RuO_4 erhält man in 55-proz. Ausbeute durch Oxydation von RuCl_3 mit NaBrO_3 in siedender verd. Salzsäure. (J. Amer. chem. Soc. 80, 6682 [1958]). – Hg. (Rd 580)

Die erste Spaltung eines nicht-heterocyclischen Phosphonium-jodid-Racemates in optische Antipoden gelang K. F. Kumli, W. A. McEwen und C. A. VanderWerf. Behandlung racemischen Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-phosphonium-jodids in Methanol mit n -Silber-dibenzoyl-hydrogentartrat ergab ein Diastereomeres, das aus n -Propanol umkristallisiert mit NH_4J in Methanol rechts-drehendes Phosphoniumjodid ($[\alpha]_D^{25} = +24^\circ$) lieferte. Der optische Antipode wurde mit Hilfe des L-Tartrates isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 81, 248 [1959]). – Hg. (Rd 582)

Die mikroheterometrische Bestimmung von Wismut (als Jodid) durch Titration mit wässriger Pyramidon-Lösung beschreiben M. Bobbelsky und M. M. Cohen. Bei der Bi-Titration mit Pyramidon (in Gegenwart von KJ) liegt der Titrationsendpunkt bei einem Bi/Pyramidon-Verhältnis von 1:1. Größere Mengen Zn, Ni, Fe, Cd, Cu, Hg, MoO_4^{2-} und zahlreiche weitere Ionen stören die Bestimmung nicht. – Wird Pyramidon mit Bi-Nitrat titriert, so liegt der Endpunkt beim Verhältnis 3 Bi:1 Pyramidon. Man titriert in salpetersaurer Lösung; 1 mg Bi bzw. Pyramidon in 10 ml Testlösung lassen sich genau erfassen; Dauer einer Bestimmung etwa 10–15 min. (Analytic. Chim. Acta 20, 1 [1959]). – Gä. (Rd 524)

Größere Mengen organischer Substanzen aus Luftverunreinigungen trennen J. F. Thomas, E. N. Sanborn, M. Mukai und B. D. Tebbens. Die Methode beruht auf fraktionierter Sublimation. Die Sublimation wird in einem Glasrohr vorgenommen, das in einem Heizofen aus Kupfer ruht und mit einem Ende in einen Kühler mündet. Versuche wurden mit einer Mischung aus Anthracen, Pyren, 3,4-Benzpyren und 1,2,5,6-Dibenzanthracen von bekannter Zusammensetzung vorgenommen. Wesentlich für einen guten

Trenneffekt ist ein Temperaturabfall längs der Sublimationsröhre, der durch die besondere Konstruktion des Ofens erreicht wurde, sowie eine genaue Regulierung des Druckes im Arbeitsbereich 5 bis 0,01 mm Hg; bei noch höherem Vakuum läßt sich keine fraktionierte Sublimation erreichen. Die Fraktionierung selbst wird durch Regelung des Druckes, des Temperaturgradienten oder beider erreicht. Die einzelnen Fraktionen schlagen sich im gekühlten Teil des Rohres nieder; Trennung in einzelne Zonen wird dadurch erreicht, daß das Sublimationsrohr weiter in den Kühlern hineingeschoben werden kann. Bei Versuchen mit einer bekannten Mischung konnte quantitative Trennung erreicht werden. Organische Luftverunreinigungen konnten erst durch mehrfache Wiederholung der Operation getrennt werden, da harzige Bestandteile stören. (Analytic. Chem. 30, 1954 [1958]). — Ost. (Rd 525)

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Acetylen in Luft in Konzentrationen von 0,01–10 ppm wurde von E. E. Hughes und R. Gordon jr. vom National Bureau of Standards (USA) ausgearbeitet: Die Luftprobe wird über eine auf -78°C gekühlte 10 mm lange, 2 mm dicke Silicagel-Säule geleitet, wobei Acetylen adsorbiert wird. Das Silicagel wird anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt und mit ammoniakalischer Cu(I)-chlorid-Lösung behandelt, wobei sich mit vorhandenem Acetylen roter Cu-acetylid bildet. Die Acetylen-Konzentration kann sodann an der Farbintensität durch Vergleich mit Standardproben abgeschätzt werden. (Analytic. Chem. 31, 94 [1959]). — Gä. (Rd 575)

Eine neue Methode zur *cis*-Hydroxylierung von Olefinen beschreibt L. J. Morris. AgNO_3 und Jod geben in einem geeigneten Lösungsmittel AgJ und das stark elektrophile Pseudoalogen Jodiniumnitrat, das sich an Olefin unter Bildung von *trans*-Jodnitrat anlagert. Umsetzung der letzteren mit AgNO_3 führt zu *cis*-Dinitrat, die auf verschiedenen Wegen in die Alkohole umgewandelt werden können. In Zusammenfassung dieser 3 Stufen wurde Methyloleat in Acetonitril 25 Tg. bei Raumtemperatur mit J_2 und AgNO_3 geschüttelt und 24 h gekocht, das gebildete Dinitrat in Eisessig mit Zn-Fe-Pulver erhitzt und das Hydroxylierungsprodukt erythro-9,10-Dihydroxy-stearinsäure-dimethylester, $\text{Fp} = 101$ –102 °C, durch Äther-Extraktion isoliert (Ausbeute 68%). Elaidinsäure-methylester gab entspr. das *threo*-Isomere. (Chem. and Ind. 1958, 1291). — Ma. (Rd 566)

Die Oxydation organischer Verbindungen mit wässrigen Basen und Schwefel untersuchten W. G. Toland jr., D. L. Hagmann, J. B. Wilkes und F. J. Brutschy. Eine Anzahl organischer Verbindungen reagiert bei 200–350 °C unter Eigendruck mit S, Wasser und verschiedenen basischen Substanzen, z. B. NaOH , CaCO_3 , NH_4OH , Na_2S , KSH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, unter Bildung von Säuren und deren Derivaten. Aus Toluolsäuren und p-Toluolsulfinsäure werden nahezu quantitativ die Phthalsäuren und p-Sulfobenzoësäure erhalten. Xylole geben bis zu 96% Phthalsäuren. Aus Furan und Thiophan entstanden 30 bzw. 19,5% Bernsteinsäure. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5423 [1958]). — Ma. (Rd 568)

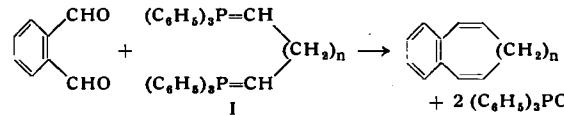
Die Eignung von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Lösungsmittel haben G. Jander und L. Fischer untersucht. Die gemessene Leitfähigkeit von $\chi_{20} = 2 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ entspricht der von Isolatoren. Die niedrige DK von $\epsilon_{20} = 2,5224 \pm 0,0005$ ist dadurch bedingt, daß $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unpolär und im flüssigen Zustand nicht assoziiert ist. Die meisten anorganischen Salze sollten also in $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unlöslich sein; tatsächlich zeigten auch Hein und Mitarb.¹⁾, daß NaH , NaJ und KJ unlöslich sind. Mit indifferenten organischen Lösungsmitteln kann $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ jedoch nicht verglichen werden, da es die Fähigkeit zur Bildung stabiler Koordinationskomplexe, die auch im Medium geringer DK zu dissoziieren vermögen, besitzt sowie chemisch zu reagieren vermag. Die experimentellen Befunde nach Lösungsversuchen mit $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ und AlBr_3 (Leitfähigkeitsmessungen) deuten darauf hin, daß $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ eine Mittelstellung zwischen indifferenten organischen Lösungsmitteln und ionisierenden Solventien einnimmt (Z. Elektrochem. 62, 965, 971 [1958]). — Ost. (Rd 527)

Die Perchlorylierung aromatischer Verbindungen untersuchten C. E. Inman, R. E. Oesterling und E. A. Tyczkowski. Perchlorylfluorid gibt in Gegenwart von AlCl_3 Reaktionen vom Friedel-Crafts-Typ unter Bildung von Perchlorylbenzol-Derivaten, einer neuen Verbindungsklasse, der wahrscheinlich Konstitution I zukommt. Nitrobenzol und andere negativ substituierte Verbindungen reagieren nicht. I-Deriv. sind im Vakuum oder mit Wasserdampf destillierbar, können durch hohe Temperaturen zur Detonation gebracht werden, sind in Wasser unlöslich, in organischen Solventien fast durchweg löslich, gegen Reduktion widerstandsfähig und

¹⁾ Z. anorg. Chem. 158, 153 [1926].

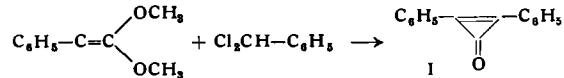
werden in stark alkalischen Lösungen rasch zu Phenol und Chlorat-Ion hydrolysiert. Beispiele: Perchloryl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_3$, $\text{Kp} = 232^{\circ}$, $\text{Fp} = -3^{\circ}\text{C}$; 4-Fluorperchloryl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCIO}_3$, $\text{Kp}_{0,25} = 53^{\circ}\text{C}$, $\text{Fp} = 28^{\circ}\text{C}$; 2,5-Dimethylperchloryl-benzol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_3$, $\text{Fp} = 30$ –31 °C. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5286 [1958]). — Ma. (Rd 567)

Benzo-cycloheptatrien, Benzo-cyclooctatrien und Benzo-cyclooctetraen stellten G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner aus o-Phthalodialdehyd und bifunktionellen Phosphylenen (I) dar:

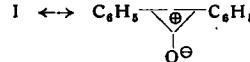


Die Phosphylenen erhält man durch Erhitzen von Triphenylphosphin in überschüssigem Tri- bzw. Tetramethylen-dibromid und Behandeln der dabei gebildeten Phosphonium-Salze mit Phenyllithium. Aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}_2$ war kein Phosphen zu erhalten, sondern es entstand Triphenylphosphin und Triphenyl-vinyl-phosphonium-bromid, das weiterreagierte. — Benzo-cyclooctetraen wurde aus Benzo-cyclooctatrien durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid, Umwandlung des Bromides ins Acetat und dessen Pyrolyse (500°C , N_2 -Strom) in 8-proz. Ausbeute dargestellt. (Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1959]). — Hg. (Rd 583)

Diphenyl-cyclopropenon (I) stellten R. Breslow, R. Haynie und J. Mirra aus Phenyl-keten-dimethylacetal und Benzalchlorid unter Einwirkung von Kalium-tert.-butylat dar:

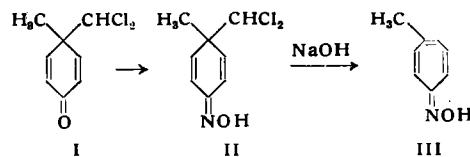


Das Vorhandensein einer Carbonyl-Gruppe geht aus dem IR-Spektrum hervor. Beim Erhitzen auf 130 – 140°C ($\text{Fp} = 121^{\circ}\text{C}$) zerfällt I zu CO und Diphenyl-acetylen. Die verhältnismäßig hohe Zersetzungstemperatur zeigt, daß die Ringspannung durch Resonanzstabilisierung ausgeglichen wird:



I ist damit dem Tropon (Cycloheptatrienon) analog. (J. Amer. chem. Soc. 81, 247 [1959]). — Hg. (Rd 579)

Über eine neue Bildungswweise des Tropon-Systems berichten J. Schreiber, M. Pesaro, W. Leimgruber und A. Eschenmoser. Aus dem nach Vorschriften von K. v. Auwers¹⁾ leicht zugänglichen 1-Dichlormethyl-1-methyl-2,5-cyclohexadien-4-on (I) wurde das Oxim (II) dargestellt. 10 g I wurden mit 10 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 100 ml Äthanol + 50 ml Pyridin 2 h auf dem Wasserbad erhitzt. 2 g II wurden in 50 ml 1 n Natronlauge 15 min unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Die nach Abkühlen mit konz. HCl auf $\text{pH} = 7$ gebrachte braunschwarze Lösung wurde mit



Methylenchlorid extrahiert, 0,875 g eines braunroten Öles erhalten und dieses an einer Silicagelsäule (15% H_2O) chromatographiert; zum Eluieren diente ein Benzol-Äther-Gemisch (6:1). Es wurden 340 mg braunrotes Öl gewonnen, aus dem bei der Kristallisation aus Cyclohexan-Petroläther das bei 64 – 66°C schmelzende, bisher nicht bekannte 4-Methyl-troponoxim (III) gewonnen werden konnte. (Helv. chim. Acta 41, 2103 [1958]). — Ost. (Rd 526)

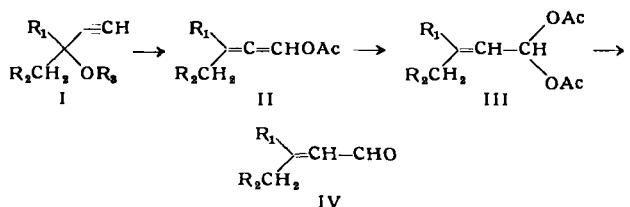
Die Reaktion des Schwefeldioxys mit Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von γ -Strahlen und von 2-MeV-Elektronen untersuchten A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister. Alle flüssigen Kohlenwasserstoffe reagieren mit SO_2 bei Zimmertemperatur. Am schnellsten verläuft die Reaktion mit Olefinen, die mit SO_2 zu hochmolekularen Polysulfonen copolymerisieren. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren mit einer Ausbeute von ca. 5 Molekülen pro 100 eV absorbierten Strahlenenergie, was auf eine einstufige Reaktion oder sehr kurze Kettenreaktion hinweist. Als Hauptprodukt entstehen Thiosulfinsäureester neben Sulfinsäuren, Sulfinsäuren und weiteren, nicht identifizierten schwefel-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4207 [1902].

haltigen Verbindungen. Am langsamsten ist die Reaktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Ausbeute: 0,5 bis 1 Molekel/100eV). Der primäre Schritt der Reaktion ist die Anregung des Kohlenwasserstoffs durch die Strahlung, während die des Schwefelkioxys keine Rolle spielt. Es wird angenommen, daß organische Sulfinsäuren primär entstehen, die im weiteren Verlauf der Reaktion zu den anderen Produkten umgesetzt werden. Die Zersetzung von Sulfinsäuren in Lösung durch γ -Strahlen ist eine Kettenreaktion ähnlich wie die Radiolyse gelöster Hydroperoxyde. Tatsächlich besteht weitgehende Analogie zwischen der kernstrahlen-chemischen Sulfinierung und Oxydation der Kohlenwasserstoffe. (Z. physik. Chemie, N. F. 18, 26 [1958]). — Hn. (Rd 605)

2-Methyl-8-cyano-pyridin läßt sich nach *Y. Sato* und *T. Nishimura* durch Kondensation von Acrolein mit β -Aminocrotonitril bei 40–50 °C und Oxydation des entstehenden Dihydro-pyridin-Derivates mit $\text{NaNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ darstellen. Die Gesamtausbeute beträgt 17%. (Ann. Takamine Lab. 10, 27 [1958]). — Hg. (Rd 581)

Eine neue Synthese für Citral und verwandte Verbindungen beschreiben *G. Saucy*, *R. Marbet*, *H. Lindlar* und *O. Isler*. Die aus tert. Acetylen-carbinolen (I, $\text{R}_3 = \text{H}$) leicht mit sehr guter Ausbeute erhältlichen Acetate (I, $\text{R}_3 = \text{Ac}$) werden beim Erhitzen in Essigsäure, in Gegenwart von Katalysatoren wie Cu-Pulver, Cu- und Ag-Salzen, primär in die Alken-acetate II umgelagert, die durch Essigsäure-Anlagerung sekundär in 1,1-Diacetate (III) übergehen. Aus II und III entstehen durch milde alkalische, aus III auch durch saure Hydrolyse die α, β -ungesättigten Aldehyde IV fast quantitativ. Aus Dehydrolinalool erhält man durch Veresterung und Verseifung Citral mit über 80% Ausbeute. Analog wurden Dihydro-citral, Methyl-citral, Farnesal, Phytal, β, β -Dimethyl-acrolein, Cyclopentyliden-acetaldehyd, Cyclohexyliden-acetaldehyd und $\Delta^{5,17,20}$ -3 β -Acetoxy-pregnadien-21-al hergestellt. (Chimia 12, 326 [1958]). — Ma. (Rd 569)



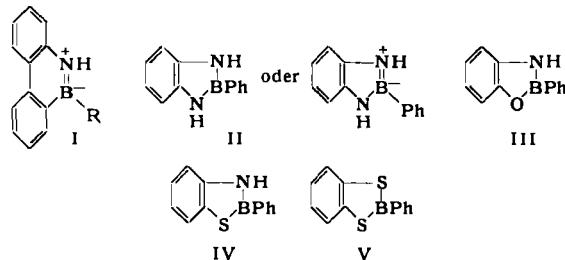
übergehen. Aus II und III entstehen durch milde alkalische, aus III auch durch saure Hydrolyse die α, β -ungesättigten Aldehyde IV fast quantitativ. Aus Dehydrolinalool erhält man durch Veresterung und Verseifung Citral mit über 80% Ausbeute. Analog wurden Dihydro-citral, Methyl-citral, Farnesal, Phytal, β, β -Dimethyl-acrolein, Cyclopentyliden-acetaldehyd, Cyclohexyliden-acetaldehyd und $\Delta^{5,17,20}$ -3 β -Acetoxy-pregnadien-21-al hergestellt. (Chimia 12, 326 [1958]). — Ma. (Rd 569)

Die Inhaltsstoffe von Bucheckern untersuchten *S. Beckmann* und *A. Manz*. Aus entfettetem Bucheckernpreßkuchen wurde durch Extraktion mit Sodalösung und Äther-Perkolation des angesäuerten Auszugs ein Säuregemisch erhalten, in dem Fumarsäure durch Isolierung und papierchromatographisch Feruläsäure, R_f -Wert 0,92 (Butanol-Eisessig-Wasser, 4:1:5, absteigend), 0,11 (Butanol-1,5% NH₃, 1:1, aufsteigend), p-Hydroxy-zimtsäure, R_f 0,95; 0,23, p-Hydroxy-benzoësäure, R_f 0,91; 0,12, und Vanillinsäure, R_f 0,90; 0,09, neu nachgewiesen werden konnten. Die Hydroxysäuren liegen wahrscheinlich z. T. glykosidisch gebunden vor. Im Heißwasserextrakt aus Preßkuchen wurden die Zucker Fructose, Saccharose, Glucose und Raffinose identifiziert. (Chem. Ber. 92, 161 [1959]). — Ma. (Rd 565)

Eine Schnellmethode zur Katalase-Bestimmung beschreiben *M. Gagnon*, *W. M. Hunting* und *W. B. Esselen*. Kleine Filterpapier-scheibchen (Durchmesser 1,6 cm) werden mit der Enzymlösung getränkt und in eine 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung geworfen. Das Papier sinkt zunächst unter, steigt dann aber auf Grund des durch das Enzym entwickelten Sauerstoffes wieder an die Flüssigkeitsoberfläche. Es wird die Zeit vom Auftreffen auf die Lösung bis zum Wiederaufstieg an die Oberfläche der Flüssigkeit gemessen (wenige Sekunden bis 1 min). Vergleich mit einer Standardkurve liefert sodann sofort die Enzymkonzentration. (Analytic. Chem. 31, 144 [1959]). — GÄ. (Rd 576)

Nene heteroaromatische Bor-haltige Verbindungen synthetisierten *M. J. S. Dewar*, *V. P. Kubba* und *R. Pettit*. Auf Grund theoretischer Überlegungen lassen sich zahlreiche neue heteroaromatische Systeme voraussehen, die sich von normalen aromatischen durch Ersatz von C-Atom-Paaren durch Bor einerseits und N, O oder S andererseits ableiten. Die UV-Spektren der neuen Verbindungen lassen unterschiedliche Grade aromatischen Charakters erkennen („Isokonjugation“ mit entsprechenden aromatischen Verbindungen). Beispiele: 9-Aza-10-bora-phenanthren (I), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BN}$, Fp 69–70 °C, aus der 10-Cl-Verb. (aus 2-Aminodiphenyl und BCl_3), Fp 93–94 °C, mit LiAlH_4 ; 2-Phenylbenzo-1,3-aza-2-borol (II), $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BN}_2$, Fp 204–206 °C, aus Phenylbor-di-

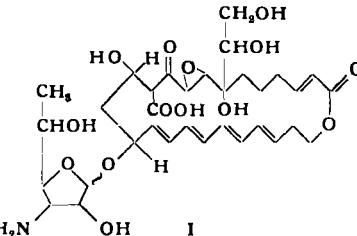
chlorid und o-Phenylendiamin; 2-Phenylbenzo-1-oxa-3-aza-2-borol (III), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BNO}$, Fp 105–106 °C, aus Phenylbor-dichlorid und o-Aminophenol; 2-Phenylbenzo-1-thia-3-aza-2-borol (IV),



$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BNS}$, Fp 154–156 °C, aus Phenylbor-dichlorid und o-Aminothiophenol; 2-Phenylbenzo-1,3-dithia-2-borol (V), $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BS}_2$, Fp 130–131 °C, aus Phenylbor-dichlorid und Dithiobenzkatechin. (J. chem. Soc. [London] 1958, 3073, 3076). — Ma. (Rd 571)

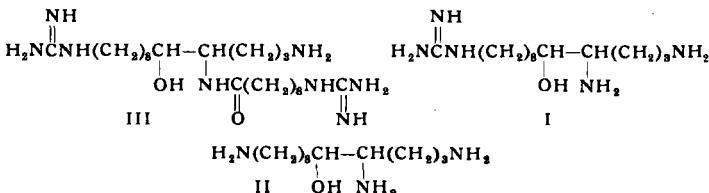
Die Konstitution von Pyoluteorin, einem neuen Antibioticum aus *Pseudomonas aeruginosa*, klärte *R. Takeda* auf. Pyoluteorin (I), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}_2$, Fp 174–175 °C (Zers.), λ_{max} 255, 310 mp (Alkohol), gibt ein O,O'-Diacetat, Fp 208 °C, ein Trimethyl-Derivat, Fp 135–136 °C, bei katalytischer Hydrierung des Diacetats mit Pd/C eine Cl-freie Verbindung, Fp 110 °C, die bei Hydrolyse in Dechloro-I, Fp 142–143 °C, übergeht. Das O,O'-Dimethyl-Derivat, Fp 187–188 °C, des letzteren liefert bei katalytischer Hydrierung Trimethyl-dechloro-I, Fp 137 °C, dessen Alkalischmelze 1,3-Dimethoxy-benzol und N-Methylpyrrol-2-carbonsäure, Fp 135 °C, die LiAlH_4 -Hydrierung 2,6-Dimethoxyphenyl-N-methyl-2-pyrrol-methanol. Hieraus ergibt sich für das in vitro stark antibakterielle Antibioticum Konstitution I. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4749 [1958]). — Ma. (Rd 572)

Die Konstitution von Pimaricin, einem antifungell wirksamen Antibioticum des Tetracen-Typs, klärten *J. B. Patrick*, *R. P. Williams* und *J. S. Webb* auf. Pimaricin, $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NO}_{11}$, ein Makrolid, hat auf Grund der Abspaltung des Methyl-glykosids des



Aminozuckers Mycosamin bei Einwirkung methanolischer HCl, sowie des Verhaltens bei Hydrierung und Hydrolyse die Konstitution I. (J. Amer. chem. Soc. 80, 6689 [1958]). — Ma. (Rd 573)

Die Konstitution des antifungell wirksamen Antibiotikums Eulicin klärten *R. E. Harmann*, *E. A. Ham*, *W. A. Bolhofer* und *N. G. Brink* auf. Die von einer *Streptomyces*-Spezies gebildete Verbindung, $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_2$, gibt bei alkalischer Spaltung NH₃ und 9-Amino-nonansäure, bei saurer Spaltung eine Base, Eulicinin (I), $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}$, und 9-Guanidino-nonansäure (Hydrochlorid), Fp 165–166 °C (Zers.); I gibt mit Alkali NH₃ und den Aminoalkohol



Eulamin (II), $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}$, Fp 57 °C. Für Eulicin läßt sich Konstitution III ableiten. Die stereochemischen Verhältnisse der schwach rechtsdrehenden Verbindungen I–III sind noch ungeklärt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5173 [1958]). — Ma. (Rd 570)

Eine neue Synthese α -substituierter Tropasäuren, die den Vorteil der Einfachheit und allgemeiner Anwendbarkeit hat, fanden *E. Testa* und Mitarb.: α -substituierte α -Phenyl- β -amino-propionsäure wird durch Diazotierung in ein β -Lacton überführt, das bei der alkalischen Hydrolyse glatt die entsprechende Tropasäure liefert. (Liebigs Ann. Chem. 619, 47 [1959]). — Hg. (Rd 589)