

Chemische Gesellschaft Karlsruhe

am 26. Februar 1959

M. MOUSSERON, Montpellier: *Neue Reaktionen auf dem Gebiet der Dien-Synthese.*

Synthesen und sterische Untersuchungen einiger neuer Kondensationen, die zu halogenierten Pyridin-Derivaten oder zu Bicyclo-(2,2,1)-hepten, Aminosäuren und 2-Acetyl-carbäthoxy-cyclohexanen führen sowie Konstitutionsaufklärungen auf chemischem und spektroskopischem Wege wurden beschrieben.

Modellversuche mit Acetoxy-vinylcyclohexan und verschiedenen Dienophilen haben gezeigt, daß es möglich ist, auf diesem Wege polycyclische Gerüste mit einer Carbonyl-Gruppe in 11- oder 12-Stellung (Steroid-Bezeichnung) aufzubauen.

Mannich-Basen alicyclischer Ketone konnten durch gleichzeitige Pyrolyse und Kondensation mit geeigneten dienophilen Partnern in nicht kernständige alicyclische Ketone übergeführt werden, wie Spirolactone oder Indanon-Derivate.

Mit Myrcen als Dienkomponente wurden gut definierte neue Produkte synthetisiert, die durch intramolekularen Ringschluß gem. Dimethyl-1-oktalin-9-Derivate mit ausgezeichneten Geruchseigenschaften geben (1957).

Wasseranlagerung an Mono- und Di-ester führt zu Säure-Alkoholen oder Diolen. Lactonisationsvorgänge in der Reihe des Dekalins und Cyclohexans wurden beobachtet und mit Hilfe des IR-Spektrums einige Konstellationsprobleme bearbeitet.

Mit Myrcen-Homologen gelangt man zu gem-Dimethyl-1-methyl-8-oktalin-9, das auch aus Methyl-1-geraniol durch Wasserabspaltung und Allyl-Umlagerung erhalten wurde.

Die Kondensation von Citral mit Bromessigester nach Reformatsky und Wasserabspaltung führt durch Allyl-Umlagerung zu einem ungesättigten Ester. — Die Synthese von Benzo-1,2-cycloheptatrien-1,3,5 und -1,3,6 wurde vorgetragen. [VB 175]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 19. Februar 1959

G. PFLEIDERER, Frankfurt/M.: *Chemische und biochemische Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Enzymen.*

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Untersuchungsmöglichkeiten und bisherigen Erkenntnisse auf diesem Gebiet wurde über gemeinsame Arbeiten mit Th. Wieland über die Wasserstoff-Übertragung von Milchsäure und Äpfelsäure auf Diphosphopyridinnucleotid (DPN) unter dem Einfluß der spezifischen Dehydrogenasen berichtet. Mit Hilfe eines spektrophotometrisch beobachtbaren ternären Symplexes aus DPN-Sulfit-Enzym konnten weitere Aussagen über die Bindung des DPN an die Apoenzyme gemacht werden. So scheint die Blockierung von nur einer SH-Gruppe durch p-Chlormercuribenzoat das Coenzym von der Wirkgruppe zu verdrängen. Nach eigenen Daten und denen anderer Autoren ist das Mindestmolekulargewicht verschiedener Dehydrogenasen zur Bindung eines Coenzym-Moleküls 35–40000. Im obigen ternären Hemmsymplex ist die Wirkgruppe gegen Harnstoff- und Hitzeeinwirkung geschützt und damit sogar die Entfaltung der Peptidketten des gesamten Moleküls verhindert. In Gegenwart von Äpfelsäure-Dehydrogenase (MDH) wird das Maximum des DPNH-Absorptionsspektrums von 340 auf 351 mμ verschoben. Zur Erklärung dieser und anderer Spektralverschiebungen durch Proteine wurden am Amid-Stickstoff substituierte N-Methylnicotinamid-Abkömmlinge als Modellschubstanzen synthetisiert und die Lage der Maxima ihrer Dihydro-Produkte gemessen. Die

hauptsächlichsten Untersuchungen konzentrierten sich auf die radioaktive Markierung der essentiellen SH-Gruppen der Milchsäure-dehydrogenase (LDH), das sind 3 von insgesamt 14 pro Mol Protein. p-Benzochinon zeigte sich als irreversibel angreifendes SH-Reagenz, das sich sogar an argentometrisch nicht erfaßbare „verkappte“ Schwefel-Gruppen anlagerte. Mit $^{35}\text{SO}_3^{2-}$ konnten 6–7 SH-Gruppen der LDH, darunter die essentiellen, nach Swan als Thiosulfate markiert werden. Nach Proteolyse und anschließender Elektrophorese und Chromatographie wurden radioaktive Peptide erhalten, die nach einer von Th. Wieland und H. Merz ausgearbeiteten Ultramikroabbaumethode*) analysiert werden sollen. [VB 174]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 16. Februar 1959

H. SPANDAU, Braunschweig: *Neuere Ergebnisse der Arbeiten über Sulfid-Systeme.*

Das thermische Verhalten der Sulfid-Phasen in den Systemen Ga/S¹), In/S⁴), Tl/S²), Ge/S³) und Si/S⁴) wurde besprochen. Das System In/S ist besonders kompliziert. Nach der Literatur⁵) sind die Verbindungen In₂S (?), InS, In₃S₈, In₄S₉, In₅S₈ und In₂S₃ dargestellt bzw. durch thermische Analyse nachgewiesen und z.T. in ihrer Kristallstruktur aufgeklärt. Zum Unterschied gegenüber den übrigen In-S-Phasen ist In₄S weder auf nassem Wege noch durch Synthese aus den Elementen darstellbar, entsteht jedoch als flüchtiges und in der Gasphase beständiges Produkt, wenn man die Gemische InS + In bzw. In₂S₃ + 4 In im N₂-Strom über 1000 °C erhitzt. Die Reaktionsdrucke gehorchen der Gleichung: $\log p = -9350 \cdot T^{-1} + 7,94$. Daraus berechnet man für In₂S folgende thermodynamische Daten: Kp = 1575 °C, Verdampfungsenthalpie = 42,6 kcal/mol und Verdampfungsentropie = 23,1 Cl/mol.

In₂S₃ zerfällt in N₂-Atmosphäre oberhalb 900 °C infolge thermischer Dissoziation gemäß: $5 \text{ In}_2\text{S}_3 = 2 \text{ In}_4\text{S}_9 + 3/2 \text{ S}_2$. Im H₂S-Strom wird die Dissoziation von In₂S₃ zurückgedrängt, man erhält oberhalb 1200 °C zwei S-reiche Kondensate, β-In₂S₃ und InS_{1,40–1,43}, letztere Phase mit gleichem Debyeogramm wie β-In₂S₃. Das Teilgebiet In₂S₃–In₄S₉ ist offenbar ein Einphasengebiet, entsprechend den Befunden von Zachariasen⁶) im System Ce₂S₃–Ce₃S₄. InS wird in H₂S-Atmosphäre aufgeschwefelt und liefert oberhalb 1200 °C die gleichen Kondensate wie In₂S₃ in H₂S-Atmosphäre. In N₂ disproportioniert InS in In₂S und In₅S₈.

Die Phase In₄S₉ ist in N₂-Atmosphäre oberhalb 1000 °C ebenfalls unbeständig und geht unter S-Abspaltung in In₅S₈ über.

Die Zusammensetzung der verdampfenden und kondensierenden In-S-Phasen ist abhängig 1. von der In-Aktivität in der Schmelze, 2. vom S-Partialdruck im Gasraum. Bei großer In-Aktivität ($\geq \text{In}_2\text{S}$) verflüchtigt sich ausschließlich In₂S. Bei großem S-Partialdruck im Gasraum kondensieren die S-reichen Produkte In₂S₃ und InS_{1,40–1,43}. [VB 176]

*) Biochem. Z. 330, 521 [1958]; vgl. auch diese Ztschr. 71, 287 [1959].

¹) H. Spandau u. F. Klanberg, Z. anorg. allg. Chem. 295, 300 [1958].

²) H. Spandau u. F. Klanberg, Naturwissenschaften 45, 209 [1958].

³) H. Spandau u. F. Klanberg, Z. anorg. allg. Chem. 295, 291 [1958].

⁴) H. Spandau u. Mitarbeiter, unveröffentlicht.

⁵) A. Thiel u. H. Luckmann, Z. anorg. allg. Chem. 172, 353 [1928]; W. Klemm u. H. U. von Vogel, ebenda 219, 45 [1934]; M. F. Stubbs, J. A. Schufle, A. J. Thompson u. J. M. Duncan, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1441 [1952]; A. J. Thompson, M. F. Stubbs u. J. A. Schufle, ebenda 76, 341 [1954]; K. Schubert, E. Dörre u. E. Günzel, Naturwissenschaften 41, 448 [1954]; H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. allg. Chem. 260, 97 [1949]; E. Gättinger, Z. Naturforsch. 10b, 115 [1955].

⁶) W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. [London] 2, 57 [1949].

Rundschau

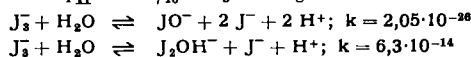
Blei-Partikel in Luft lassen sich nach Barbara J. Tufts auf folgende Weise bestimmen: Luft wird durch ein Stück Filtrierpapier gesaugt, dieses 1 h HF-Dämpfen ausgesetzt, anschließend 3 min mit NH₃-Dämpfen behandelt, dann mit einer gesättigten Lösung von Tetrahydroxychinon in 50-proz. wäßrigem Äthanol getränkt und schließlich im Exsiccator oder auf einer schwach erwärmten Heizplatte getrocknet. Mit Immersionsöl macht man das Papier sodann durchscheinend und zählt die rot gefärbten Pb-Partikel unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung aus. Lösliche Pb-Verbindungen geben die gleiche Reaktion ohne vorherige HF-Behandlung, können also getrennt nachgewiesen werden. — Es ergab sich, daß 1 m³ Chikagoer Straßenluft bei einer Verkehrsdichte von 20 Wagen/min 300000 Pb-Partikel enthält. (Analytic. Chem. 31, 238 [1959]). — Hg. (Rd 587)

Versuche zur radiationschemischen Ammoniak-Synthese am Stickstoff und Wasserstoff führten C. H. Cheek und V. J. Linnenborn mit ^{60}Co -γ-Strahlen durch. Die Absorption der Strahlung ist aber so gering (bei einer Dosis von ca. $8 \cdot 10^7$ 1,8 · 10²³ eV/l), daß nur kleine Ausbeuten erhalten werden ($2,9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Für das stöchiometrische Gemisch beträgt der G-Wert (Zahl der gebildeten NH₃-Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie) 0,7. Die Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks nimmt mit der Dosis und dem N₂-Partialdruck zu; bei konstantem Stickstoff-Druck wird mit zunehmendem H₂-Partialdruck ein Sättigungswert erreicht. Durch Zusatz von Edelgasen wird die Reaktion beschleunigt, durch Sauerstoff dagegen inhibiert; die Vergrößerung der Oberfläche durch Pyrexwolle hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus diesen und anderen Versuchen folgt, daß die Reaktion

nicht über Ionen, sondern über angeregten Stickstoff verläuft, dessen Anregungsenergie von ionisierten oder angeregten Edelgasatomen, nicht aber von Wasserstoff übertragen werden kann. (J. Physic. Chem. 62, 1475 [1958]). — Wo. (Rd 608)

Aromaten-chrom-tricarbonyl-Komplexe mit den verschiedensten funktionellen Gruppen am aromatischen Kern konnten G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo und E. Santambrogio durch Austauschreaktion zwischen einfachen Aromaten-chrom-tricarbonylen und aromatischen Verbindungen synthetisieren und somit die bereits von den gleichen Autoren beschriebene Synthese der Grundkörper dieser Verbindungsklasse (diese Ztschr. 70, 322 [1958]) erheblich ausbauen. Der neue Syntheseweg entspricht einer Gleichgewichtsreaktion und erlaubt die Synthese von: Chrom-tricarbonylmethylbenzoat, -phenol, -anilin, -dimethylanilin u. a. m. Das Pyridin nimmt eine Sonderstellung ein, da es mit drei Molekeln in die Substitutionsreaktion eingeht, wobei Tripyridin-chrom-tricarbonyl entsteht. Die genannten Verbindungen, die alle nullwertiges Chrom enthalten, besitzen erhebliche chemische und thermische Beständigkeit. Mit den funktionellen Gruppen lassen sich viele der normalen Reaktionen aromatischer Verbindungen durchführen, ohne dabei den Komplex zu zerstören. Die Verbindungen sind oxydationsempfindlich und gestatten daher die jodometrische Bestimmung. (Chim. e Ind. [Milano] 40, 1003 [1958]). — D'A. (Rd 604)

$[J_2OH]^-$, eine neue Jod-Verbindung, nimmt J. Sigalla zur Erklärung der Vorgänge an, die zum Verschwinden von J_3^- führen, wenn man das p_H einer $1/10$ m J_3^- -Lösung auf 12 erhöht:



Bei gleichem p_H sind die $[J_2OH^-]$ - und $[JO^-]$ -Konzentrationen nach $\frac{[J_2OH^-]}{[JO^-]} = 100 \cdot [J^-]$ nur von der $[J^-]$ -Konzentration abhängig. J_2OH^- ist den komplexen Anionen J_2Cl^- , J_2Br^- und J_3^- analog. (Nature [London] 183, 178 [1959]). — Hg. (Rd 596)

Zur Erkennung positiv anomal verlaufender van-Slyke-Bestimmungen schlagen G. Kainz und H. Huber die gaschromatographische Analyse des Azotometersgases vor. Sie fanden nämlich, daß zu hohe Aminostickstoff-Werte stets mit dem Auftreten von N_2O verbunden sind, das durch Reaktion der primären Produkte mit überschüssiger HNO_2 entsteht. Da sich noch 0,005 ml N_2O gaschromatographisch nachweisen lassen, gestattet die neue Methode eine sehr sichere Überprüfung der van-Slyke-Reaktion. (Mikrochim. Acta 1959, 51). — Hg. (Rd 591)

Eine Verbesserung der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung von Protein-Stickstoff beschreibt S. Jacobs. Die zu analysierende Verbindung wird mit H_2SO_4 in Gegenwart von $CuSO_4$, K_2SO_4 , HgO und Se aufgeschlossen, nach zweistündigem Erhitzen mit Na-Citrat-Puffer (p_H 5,0) versetzt und der NH_3 -Gehalt durch die Ninyhydrin-Reaktion photometrisch bestimmt. Vorteil des neuen Verfahrens: geringerer Substanzbedarf bei größerer Zuverlässigkeit der Ergebnisse. (Nature [London] 183, 262 [1959]). — Hg. (Rd 595)

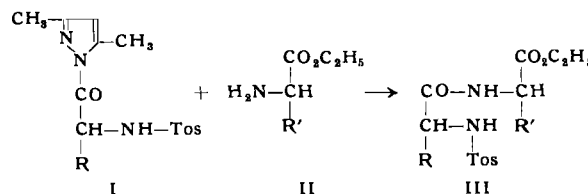
Die gas-chromatographische Formyl- und Acetyl-Bestimmung schlagen H. Springler und F. Markert vor. Man benötigt dabei nur $1/10$ der bisher erforderlichen Substanzmenge, spart Zeit und kann beide Gruppen in einer Einwaage bestimmen. Man estert die Substanz mit methanolischer HCl im zugeschmolzenen Röhrchen um und spritzt anschließend die gesamte Lösung in den Chromatographen ein. Nach 10–15 Analysen muß die Säule zur Entfernung von Verunreinigungen 20–30 min auf 130–160 °C erhitzt werden. (Mikrochim. Acta 1959, 122). — Hg. (Rd 592)

Eine Verbesserung der gaschromatographischen Trennung leichter Kohlenwasserstoffe (Propan, Propylen, Äthan, Äthylen) erreichten J. A. Barnard und H. W. D. Hughes durch Mischen zweier stationärer Phasen ($AgNO_3$ in Äthylenglykol auf Celite und Triisobutylen auf Celite) in einer Säule. Das bisherige Verfahren der Hintereinanderschaltung beider stationärer Phasen in zwei Säulen ergibt eine wesentlich schlechtere Trennwirkung. (Nature [London] 183, 250 [1959]). — Hg. (Rd 594)

Eine neue Farbreaktion für Pyridoxal beschreiben V. E. Levine und W. J. Hansen. Unter den vier mit Vitamin B_6 verwandten Verbindungen Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin und Pyridoxsäure reagiert nur Pyridoxal mit Thiophen in 80-proz. H_2SO_4 , wobei eine jade-grüne Farbe entsteht ($\lambda_{max} = 615 m\mu$). Das Lambert-Beersche Gesetz gilt für 1–100 $\mu g/ml$ Pyridoxal; kurzkettige, aliphatische Aldehyde und Ketone stören die Reaktion und müssen vorher chromatographisch abgetrennt werden. (Biochim. Biophys. Acta 31, 248 [1959]). — Hg. (Rd 590)

Ein Ultramikro-Verfahren zum Edmanschen Peptid-Abbau, bei dem 0,1 bis 0,01 mg Peptid eingesetzt werden, entwickelten Th. Wieland und H. Merz. Als Reaktionsgefäß dient ein Reagensglas von 2,5 cm Durchmesser, in das eine Glaselektrode zur p_H -Messung und eine Glaskapillare tauchen, durch die Stickstoff zum Durchmischen der Lösung eingeleitet werden kann. Die Lösung des Peptids in 6 ml wäßrigen Dioxan (1:1) wird auf 40 °C erwärmt, mit 0,01 n $NaOH$ auf p_H 9,0 eingestellt und mit 0,1 ml Phenylisothiocyanat (PTC) versetzt. Nach beendeter Reaktion extrahiert man mit Hilfe eines hochtourigen Rührers mit Benzol und spaltet das aus der wäßrigen Phase durch Gefriertrocknung isolierte PTC-Peptid mit 2,85 n HCl durch dreistündiges Stehen bei Raumtemperatur in Phenyl-thiohydantoin und Restpeptid, die durch Papierchromatographie mit Pyridin/Eisessig/Wasser (6:10:3) voneinander getrennt werden können. (Biochem. Z. 330, 521 [1958]). — Hg. (Rd 625)

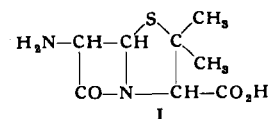
Über eine neue Peptid-Synthese berichten W. Ried und B. Schleimer: an der Amino-Gruppe geschützte Aminosäurehydrazide setzen sich mit 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen (am besten mit Acetyl-aceton) zu 1-(Aminoacyl)-pyrazolen (I) um. Diese reagieren mit Aminosäure-estern mit freier Amino-Gruppe (II) zu Di-peptid-estern (III), die sich über das Hydrazid wieder in Pyrazole



überführen und erneut umsetzen lassen. Bei einmaliger Umsetzung betragen die Ausbeuten 75–80 %. N-Tosyl-glycyl-DL-alanyl-DL-valin-äthylester wurde ausgehend von Glycin durch zweimalige Umsetzung in 56-proz. Ausbeute erhalten. (Liebigs Ann. Chem. 619, 43 [1959]). — Hg. (Rd 588)

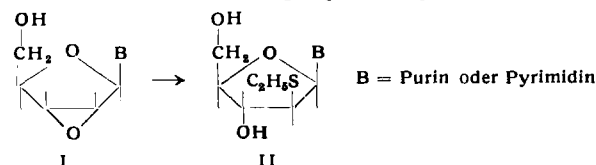
Einen neuen Weg zu aromatischen Fluor-Kohlenwasserstoffen fanden B. Gething, C. R. Patrick, M. Stacey und J. C. Tallow. Perfluor-cyclo-alkane werden im N_2 -Strom durch ein auf 400–600 °C erhitztes, mit kleinen Stücken Eisendraht gefülltes Nickelrohr geleitet und dabei zu den entspr. Perfluor-Aromaten entfluoriert (z. B. Perfluor-cyclohexan \rightarrow Perfluor-benzol, Perfluor-methylcyclohexan \rightarrow Perfluor-toluol). Die Reaktionsprodukte werden in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen. Durch Reaktion mit H_2 bei 300–600 °C kann die Rohrfüllung wieder entfluoriert werden. Die Perfluor-cyclo-alkane wurden in der Gasphase aus Cyclo-alkan und CoF_3 dargestellt. Der gleichen pyrolytischen Defluorierung sind auch unvollständig fluoriertes Cyclohexen und -hexadien zugänglich. (Nature [London] 183, 586, 588 [1959]). — Hg. (Rd 626)

6-Amino-penicillansäure (I), die Muttersubstanz aller Penicilline, konnten erstmals F. R. Batchelor und Mitarbeiter aus dem Kulturmedium von *Penicillium chrysogenum* W. 51.20 isolieren,



wenn dieses in Abwesenheit acylhaltiger Stoffe gezüchtet wurde. Da die Verbindung leicht zu acylieren ist, stellt sie ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Gewinnung neuer synthetischer Penicilline dar. Eigenschaften: F_p 208–209 °C (Zers.), mikrobiologisch schwach wirksam, durch starkes Alkali zersetzt, stabil in Säuren, isoelektrischer Punkt: 4,3. (Nature [London] 183, 257 [1959]). — Hg. (Rd 593)

Eine nicht-enzymatische 2'-Desoxy-ribonucleosid-Synthese gelang C. D. Anderson, L. Goodman und B. R. Baker. Ein Purin- oder Pyrimidin-2'.3'-epoxy-ribosid (I) wird mit C_2H_5SH in Methanol in ein 3'-Desoxy-3'-äthylthio-ribonucleotid überführt, das sich mit $SOCl_2$ zum 2'-Desoxy-2'-äthylthioribonucleotid (II) isomerisieren läßt. Desulfurierung ergibt das gesuchte 2'-Desoxy-



ribonucleosid. Mit Hilfe dieser neuen Synthese sollen in der Natur nicht vorkommende Desoxy-ribonucleoside hergestellt werden, von denen man sich eine krebshemmende Wirkung erhofft. (Chem. Engng. News 37, Nr. 7, 41 [1959]). — Hg. (Rd 585)