

Ge_5H_{10} in Monogerman und höher polymeres, festes, gelbes Polygermen:



Thermischer Zerfall in Germanium und Wasserstoff erfolgt erst bei der Zersetzungstemperatur von Monogerman (etwa 350 °C).

Das bei einer Badtemperatur von + 20 °C erhaltene Penta-german wurde zweimal fraktioniert destilliert. Zur Kennzeichnung der Reinheit wurde es durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt und deren Identität durch Dampfdruckmessungen bewiesen. Aus den Dampfdrucken bei + 7 °C und + 47 °C ergibt sich die Dampfdruckgleichung: $\lg p [\text{Torr}] = -(1805,8/T) + 6,449$ und als molare Verdampfungswärme 8260 cal. Der extrapolierte Siedepunkt von 234 °C liegt 1 % niedriger als der nach der Egloffschen Siedepunktsgleichung für Germaniumwasserstoffe (für Ge_5H_{12} : $T_s^{20} [^{\circ}\text{K}] = 446,1 \cdot \ln 8,0 - 416,31$)²⁾ berechnete Wert 238 °C (bezogen auf absolut. Temperaturen).

Ge_5H_{12} ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von widerlichem, dumpfem Geruch. Es ist im Hochvakuum bei 20 °C und einem Fremdgasdruck < 10⁻⁵ Torr destillierbar. Pentagerman kann wie Tetragerman bei -20 °C in abgeschmolzenen Ampullen unzersetzt aufbewahrt werden. Es disproportioniert bei 100 °C in Monogerman und festes, gelbes Polygermen, oberhalb 350 °C in Germanium und Wasserstoff.

Eingegangen am 23. April 1959 [Z 776]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 657 [1924].

²⁾ W. D. English u. R.V. v. Nicholls, ebenda 72, 2764 [1950].

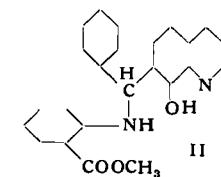
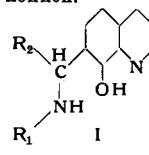
Verteilung der Metall(II)-chelate von in 7-Stellung substituiertem 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform

Von Priv.-Doz. Dr. F. UMLAND
und Dipl.-Chem. K.-U. MECKENSTOCK

Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Untersuchungen über die Extrahierbarkeit der Metall(II)-8-hydroxychinolin-Komplexe zeigten, daß man in organischen Lösungsmitteln gut lösliche und stabile Komplexe erhält, wenn sich außer den beiden Oxin-Molekülen noch zwei weitere polare Gruppen, Alkohole, Amine¹⁾, oder ein zusätzliches Oxinmolekül^{2, 3)}, an das Kation unter Bildung oktaedrischer Komplexe anlagern können. Es lag nahe, diese zusätzlichen Liganden als Substituenten des Oxin-Moleküls anzubieten. Durch Mannich-Reaktion erhält man aus einem Amin, einem Aldehyd und Oxin⁴⁾ in 7-Stellung substituierte Oxin-Derivate vom Typ I, die fähig sein sollten, mit der NH-Gruppe eine dritte Koordinationsstelle zu besetzen und okta-

edrische Komplexe mit zweiwertigen Metallen zu bilden. Ausreichend große Gruppen R_1 und R_2 sollten ferner die Bildung extrahierbarer Komplexe mit drei- und höherwertigen Metallen verhindern können.



Eine Verbindung mit solchen Eigenschaften ist das 7-(α -(o-Carboxymyloxyanilino)-benzyl)-8-hydroxychinolin (II), das durch Kondensation aus Anthranilsäure-methylester, Benzaldehyd und Oxin erhalten werden kann. Mit einer Lösung von II in CHCl_3 werden drei- und vierwertige Metalle nicht mehr, zweiwertige Metalle dagegen gut extrahiert: Kupfer, Zink, Cadmium und Quecksilber (10^{-4} m) können bereits mit einer $< 10^{-3}$ m II-Lösung in Chloroform in einem Arbeitsgang quantitativ extrahiert werden. Die Chloroform-Lösungen bleiben über mehrere Stunden stabil. Trübungen in der organischen Phase – wie bei Extraktion der einfachen Metall(II)-Oxinate – treten mit II nicht auf.

Im übrigen ähneln die Metallkomplexe von II den Oxinaten: Die pH -Bereiche der quantitativen Extraktion sind etwa die gleichen. Die Absorptionsmaxima (λ_{max}) haben annähernd die gleiche Lage ($\sim 380 \text{ m}\mu$) wie bei den Oxinaten, und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ϵ_{max}) haben

Element	λ_{max} m μ	ϵ_{max}
Mg	390	6400
Cu	380	6400
	420	5650
Zn	380	7300
Cd	380	6950
Hg(II)	385	4600

gleichen oder einen höheren Wert (Zn, Cd) als bei den Oxinaten. Der Cu-Komplex des II hat im Gegensatz zum Kupferoxinat zwei Absorptionsmaxima. Magnesium (10^{-4} m) kann mit einer 0,01 bis 0,02 m II-Lösung in CHCl_3 bei einmaligem Schütteln quantitativ extrahiert werden. Mit den anderen Erdalkalimetallen werden unter diesen Bedingungen keine Chelate gebildet. Da ferner die meisten anderen zweiwertigen Metalle mit KCN getarnt werden können, erweist sich II als nahezu spezifisches Reagenz für Magnesium.

Eingegangen am 29. April 1959 [Z 775]

¹⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, diese Ztschr. 68, 704 [1956]; Z. analyt. Chem., im Druck (5. Mitt.). – ²⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, Analyt. chim. Acta 17, 234 [1957]. – ³⁾ F. Umland u. K.-U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 165, 161 [1959]. – ⁴⁾ J. P. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 75, 4306 [1953]; 77, 5504 [1955].

Versammlungsberichte

Naturhistorisch-Medizinischer Verein zu Heidelberg

am 13. Mai 1959

E. W. BAADER, Hamm: Moderne Ergebnisse der Silicose-Forschung.

Vortr. besprach vor allem Erkrankungen, die Begleit- oder Folgeerscheinungen der Silicose sind. Die früher fest als Folge einer Silicose angesehene Bronchitis ist nach heutiger Auffassung vielmehr eine selbständige Abwehrreaktion des Körpers gegen Staub, der in die Lunge dringt. Dafür spricht vor allem die Häufigkeit der Bronchitis bei Neubergleuten des Ruhrgebietes, die noch keinerlei Anzeichen einer Silicose aufweisen. Es ist wichtig, daß diesem Charakter der Bronchitis als einer Krankheit sui generis durch entsprechende Maßnahmen (Befreiung des Patienten von staubiger Arbeit) Rechnung getragen wird.

Eine ebenfalls von der Silicose unabhängige Krankheit ist die Emphysem-Bronchitis, die eine weit häufigere (28 %) Ursache für die Invalidität von Bergarbeitern ist als die Silicose selbst (13 %).

Es ergibt sich daraus auch, daß die frühere Unterscheidung zwischen pathogenem SiO_2 -Staub und apathogenem Kohlenstaub sinnlos ist. Beide sind in gleicher Weise schädlich und offenbar ermöglicht erst ihr Zusammenwirken die Entstehung schwerer Silicosen: injiziert man einem Meerschweinchen 5–10 mg reine Kieselsäure, so tritt nur eine geringfügige Silicose (meist in den Lymphknoten) auf. Setzt man der Injektionslösung 90–95 mg Kohle hinzu, so entwickelt sich eine kräftige Silicose, was wohl so zu erklären ist, daß der Kohlenstaub die Lymphwege versperrt, wodurch das SiO_2 nicht mehr aus dem Körper entfernt werden kann.

70 % aller an Silicose erkrankten Ruhrbergleute leiden auch an einer aktiven Tuberkulose. Die Gefahr für das Hinzutreten einer TB-Infektion ist im Anfangsstadium der Silicose am größten.

Eine fortgeschritten Silicose scheint zu gleichzeitiger Arthritis zu prädestinieren. Von 51 an chronischer Arthritis leidenden Walliser Bergleuten haben 90 % auch eine schwere Silicose. Welcher Art die Zusammenhänge zwischen den beiden Erkrankungen sind, ist ungeklärt. Beide sind Erkrankungen des Bindegewebes, beide führen zu einer Verminderung der Serum-Albumine mit gleichzeitiger Vermehrung der γ -Globuline (Immunreaktion). Die Arthritis kann zu Abmagerung und schwerer Verkrüppelung führen.

Eine besonders merkwürdige Form der Silicose ist die „Erbsenkrankheit“, bei der mit dem Sputum Steine ausgeworfen werden, die aus Hydroxylapatit bestehen, bis zu 150 mg wiegen und fast 1 cm lang sein können und dicht aneinanderliegende silicotische Knötchen darstellen.

In der Diskussion berichtete W. Ulmer, Bochum, daß trotz vieler Bemühungen die Entstehung der Silicose noch immer ungeklärt sei. Keine der bestehenden Theorien vermag eine befriedigende Erklärung zu geben: 1. Die Löslichkeitstheorie (Quarz löst sich im Blut und die gelöste Kieselsäure ist schädlich) ist unhaltbar, weil – abgesehen von der äußerst geringen Löslichkeit des Quarzes – das Blut sowieso 1 mg % Kieselsäure enthält, und diese Konzentration auch nach Infusion von Kieselsäure erstaunlich konstant bleibt (Ausscheidung übermäßiger Kieselsäure mit dem Urin). Nach einer Variante dieser Theorie soll Quarz in die Zellen eindringen, dort etwas Kieselsäure bilden, die dann z. B. Mitochondrien-Enzyme hemmt. – 2. Nach der Oberflächen-Theorie soll eine Quarz-Oberfläche als Matrize für ein gerichtetes Aufwachsen von Aminosäuren dienen können. Implantiert man aber Tieren kleine Quarzquader, so geschieht gar nichts. – 3. Eine dritte Theorie sieht die Bildung der Silicose-Knoten als Immunitätsreaktion an. Tatsächlich findet man in der Umgebung junger Knötchen Plasmazellen (Antikörper-Bildungsstätten), doch fehlt auch dieser Theorie die Bestätigung. [VB 193]

Südwestdeutsche Chemie-Dozententagung

Tübingen, 22. bis 25. April 1959

Aus den Vorträgen:

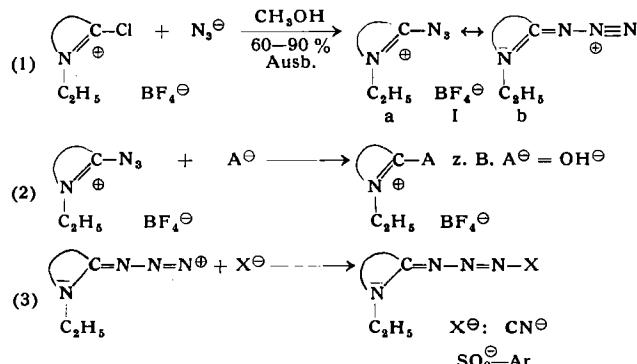
R. APPEL, Heidelberg: Neue Imin-Verbindungen der Phosphine und Sulfide.

Bei der Reaktion zwischen Phosphinen und Hydroxylamin-O-sulfonsäure in methanolischer Lösung werden Phosphinimin-hydrogensulfate, $[R_3PNH_2]HSO_4$, gebildet. Chloramin reagiert ähnlich und liefert mit aromatischen und aliphatischen Phosphinen in guter Ausbeute die entspr. Phosphinimin-hydrochloride, $[R_3PNH_2]Cl$. Die salzartigen Verbindungen sind wasserlöslich und in neutraler Lösung einige Zeit beständig.

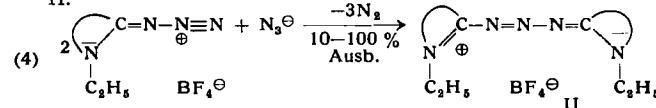
Läßt man Hydroxylamin-O-sulfonsäure in alkalischer Lösung mit Thioäthern reagieren, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt die mit den Sulfoxiden isosteren Sulfimine, $R_2SNH(R=CH_3-$ und $C_2H_5-)$, gewinnen. Die Bildung dieser Stoffklasse wird als eine Abfangreaktion des beim Alkalisieren der Hydroxylamin-O-sulfonsäure gebildeten Imin-Radikals, NH , aufgefaßt. Von den basisch reagierenden Sulfiminen konnten mehrere Salze, wie Pikrate, Sulfate und Chloride hergestellt werden.

H. BALLI, Marburg-L.: Triaza-cyanine aus heterocyclischen Azidiniumsalzen.

Heterocyclische Azidiniumsalze (Ia, b), eine neue Verbindungs-klasse, sind nach (1) darstellbar und zeigen neben der normalen Reaktion 2 als heterocyclische Quartärsalze auch das Verhalten der N-Diazoniumsalze gemäß der Grenzstruktur Ib nach (3):

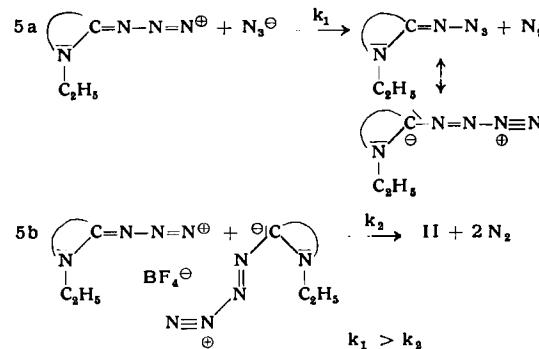


Von den Kupplungsreaktionen nach 3 führt nun die Umsetzung der Azidiniumsalze mit dem Azid-Ion unter bestimmten Bedingungen nach Gleichung 4 zur Farbstoffklasse der Triaza-carbocyanine II.



Auf diese Weise konnten Farbstoffe mit den in der Cyanin-Chemie üblichen Heterocyclen Thiazol, Benzothiazol, Chinolin und Pyridin dargestellt werden.

Der Chemismus der Farbstoffsynthese wurde an Hand der Teil-stufen 5a, b diskutiert:



HELMUT BAUER, Karlsruhe: Über eine apatit-artige Verbindung der Formel $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{BO}_4)$.

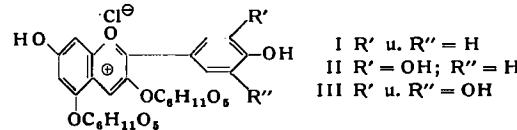
Thermische Versuche in der BaO -reichen Ecke des ternären Systems $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ ergaben u. a., daß eine homogene Phase der Zusammensetzung $12\text{BaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ existiert, die man aus Bariumorthophosphat, $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, und Bariumorthoborat,

$3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, im Verhältnis 3:1 bei 1200°C als Sinterprodukt erhält. Es wurde gezeigt, daß der neuen Phase eine Verbindung der Summenformel $12\text{BaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$, oder entsprechend $10\text{BaO} \cdot 2.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ zugrunde liegt, die wechselnde Mengen B_2O_3 in fester Lösung aufzunehmen vermag. Die Verbindung besitzt Apatitstruktur und kann von Bariumhydroxylapatit, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, abgeleitet werden, indem man die Substitution einer der sechs PO_4^{3-} -Baugruppen der Formeleinheit durch BO_4^{5-} annimmt, wobei gleichzeitig die beiden OH^- -Ionen verschwinden („offene Apatitstruktur“: $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{BO}_4)$). An isotopen Verbindungen wurden bisher dargestellt: $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{BO}_4)$, $\text{Sr}_{10}(\text{AsO}_4)_5(\text{BO}_4)$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{BO}_4)$, $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_5(\text{BO}_4)$ und $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_5(\text{BO}_4)$. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeiten zwei neue binäre Verbindungen aufgefunden, nämlich Bariumoxyapatit, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_8\text{O}$, und Tetrabariumphosphat, $4\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

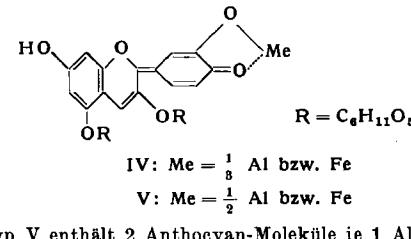
ERNST BAYER, Karlsruhe: Natürliche und synthetische Anthocyan-Komplexe.

Am Beispiel des blauen Farbstoffes der Kornblume wurde gezeigt¹⁾, daß die blauen Blütenfarben Aluminium- und Eisenkomplexe des Anthocyan, welche an makromolekulare Träger-substanzen geknüpft sind, darstellen können. Diese Protoanthocyane genannten Komplexverbindungen konnten inzwischen auch aus anderen Blüten (Lupine, Rittersporn) isoliert werden²⁾.

Im sauren Medium stabile Metallkomplexe werden nur von Anthocyanaen erhalten, welche in dem in 2-Stellung an dem Benzopyrylium-System befindlichen Benzol-Kern zwei benachbarte, zur Komplexbildung befähigte funktionelle Gruppierungen enthalten. Pelargonin (I) ergibt demnach keine Aluminium- und Eisen-Komplexe bei $\text{pH} < 6$.



Mit Cyanin (II) und Delphinin (III) hingegen werden stabile, blaue Metallkomplexe gebildet. Die Bindung von Aluminium und Eisen ist an III stabiler als an II. Die Komplexbildung der verschiedenen Anthocyane mit Metallionen wurde untersucht und erkannt, daß sich verschiedene Verbindungstypen unterscheiden lassen, welche präparativ isolierbar sind. Die nach Analysen und Reaktionen aufgeklärte Grundstruktur dieser Metallkomplexe ist für das Cyanin in IV und V angegeben. Typ IV enthält 1 Al je 3 Anthocyan-Moleküle unter Ausbildung koordinativ gesättigten



Aluminiums. Typ V enthält 2 Anthocyan-Moleküle je 1 Al bzw. Fe. An fünfter Koordinationsstelle ist hier ein Molekül Wasser und an sechster Koordinationsstelle ein Anion gebunden. Bei den synthetisch dargestellten Komplexverbindungen ist ein Chlor-Ion angelagert.

Die bisher isolierten natürlichen Protoanthocyane sind gemäß Typ V gebaut. Die höhermolekulare Trägersubstanz ist an die freie sechste Koordinationsstelle des Metalls geknüpft. Denn das Polysaccharid läßt sich durch verd. Mineralsäuren unter Bedingungen, bei denen normalerweise keine Glykosidspaltung eintritt, zusammen mit den Metallen aus dem Komplex abspalten.

H. J. BECHER, Stuttgart: Einige Untersuchungen über Aluminiumdiborid.

Bei der Darstellung von AlB_2 aus Al und B bei $750-850^\circ\text{C}$ nach Feltens³⁾ bleibt stets ein Teil der Ausgangselemente unumgesetzt. Ein Al-Überschuß kann durch Behandlung mit einer Lösung von HCl in Äther entfernt werden. Verd. HCl greift AlB_2 ebenso rasch an wie das überschüssige Al. Oberhalb 900°C zerfällt AlB_2 in Al und AlB_5 bzw. AlB_6 von bisher unbekannter Struktur. Durch

¹⁾ E. Bayer, Chem. Ber. 91, 1115 [1958].

²⁾ E. Bayer, unveröffentl., teilweise im Druck, Chem. Ber.

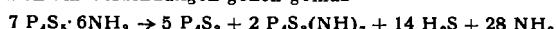
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 5977 [1956].

Überleiten von HCl (Gas) über AlB_2 bei 450 bis 500 °C wird Al als $AlCl_3$ absublimiert. Zurück bleibt nahezu reines Bor, das sehr reaktionsfähig ist und oberhalb 500 °C mit HCl BCl_3 bildet. Das Produkt ist röntgenamorph und kristallisiert auch beim Tempern auf 1200 °C nicht. AlB_2 ist gegen NH_3 bis 900 °C beständig. Temperaturen darüber führen zu Al_2N_2 und AlB_6 . Mit einer Lösung von NH_4Cl in flüss. NH_3 tritt bis 100 °C keine Reaktion ein. Die Umsetzung mit O_2 beginnt erst oberhalb 600 °C und führt zu B_2O_3 und einem bisher nicht beschriebenen ternären Oxyd der Zusammensetzung 2 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$.

H. BEHRENS, K. KINZEL und L. HUBER, München: Zur Kenntnis des Verhaltens der Phosphorhalkogenide gegenüber flüssigem Ammoniak.

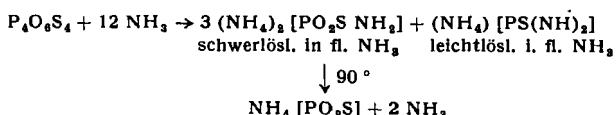
Ausgehend von den Strukturen der verschiedenen Phosphorhalkide wurde zunächst über die Reaktion des P_4S_7 mit flüssigem NH_3 berichtet, die unter Disproportionierung zu $(NH_4)_3[PS_4]$, $(NH_4)_2[PS_3NH_2]$ und zwei Verbindungen mit niedrigeren Oxydationsstufen im Phosphor führt, von denen der einen, nämlich dem $[P_3S_2(NH_3)]^3-$, ringförmiger Bau zugeschrieben wird. Die Trennung der verschiedenen Verbindungen und der Gesamtablauf der Reaktion des P_4S_7 mit flüssigem Ammoniak wurden näher dargelegt⁴⁾.

Im Gegensatz hierzu bilden P_4S_3 ⁵⁾ und P_4S_5 ⁵⁾ mit flüssigem Ammoniak Ammonium-Verbindungen mit vier P-Atomen in der Molekel, die erst bei höherer Temperatur der Disproportionierung unterliegen. So erhält man im Falle des P_4S_3 , wenn man das mit flüssigem Ammoniak erhalten Reaktionsprodukt auf 170 °C erwärmt, teils P_4S_3 zurück, teils entsteht bei ca. 300 °C $P_4(NH)_3$, das bei 700 °C vollständig in P_3N_5 und P_4 disproportioniert. Die bei der Umsetzung von P_4S_5 mit flüssigem Ammoniak erhaltenen Ammonium-Verbindungen gehen gemäß



in P_4S_3 und $P_4S_5(NH_3)$, über. Außerdem erhält man kleinere Anteile von P_4S_7 , P_4S_{10} und evtl. $P_4S_7(NH_3)$.

Abschließend wurde die Reaktion von $P_4O_6S_4$ ⁵⁾ mit flüssigem Ammoniak abgehandelt, die im Einschlußrohr bei Zimmertemperatur gemäß



verläuft.

H. J. BERTHOLD, Mainz: Über die Kristallstruktur, Konstitution und Konfiguration des Perchlor-dimethyltrisulfids $Cl_3CS_3CCl_3$.

Konstitution und Konfiguration des Perchlor-dimethyltrisulfids sind durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt worden. Die monokline Struktur wurde unter Zuhilfenahme der *Zachariasenschen* statistischen Methode zur Bestimmung der Vorzeichen von Strukturamplituden und durch anschließende zweidimensionale Fourier-Synthesen und verallgemeinerte Fourier-Synthesen aufgeklärt. Die benötigten Intensitätswerte wurden vom Vortr. mit einem Proportionalzählrohr im Laboratorium von Prof. *Zachariasen*, Chicago, ermittelt. Die Strukturanalyse zeigt, daß die drei Schwefelatome kettenförmig miteinander verbunden sind. Der S-S-Bindungsabstand ist im Vergleich zum Dimethyl-trisulfid und zu anderen organischen Sulfan-Derivaten verkürzt, während der C-S-Abstand etwa dem anderer organischer Schwefel-Verbindungen entspricht. Einer Verkürzung dieses Abstandes stehen sterische Gründe entgegen.

Molekülspektroskopische Untersuchungen am Perchlor-dimethyltrisulfid zeigen eine starke Erhöhung der C-S-Frequenzen, aber keine Erhöhung der S-S-Valenzfrequenzen¹⁾. Auf Grund der nun vorliegenden Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Einführung der Chloratome zu einer Erhöhung der Bindungskraftkonstanten sowohl der C-S- als auch der S-S-Bindung führt.

Die beiden CCl_3 -Gruppen stellen sich so ein, daß die an den Spitzen der Tetraeder angesetzten S-S-Bindungen winkelhalbierend zu den gegenüberliegenden beiden Chloratomen liegen. Hierdurch wird die potentielle Energie der Molekel ein Minimum. Die Winkelverhältnisse innerhalb der leicht verzerrten $SCCl_3$ -Tetraeder lassen deutlich erkennen, daß die Rotation der CCl_3 -Gruppen um die CS-Bindungen erheblich behindert ist. Über das Auftreten einer Torsionsfrequenz im Raman-Spektrum wurde bereits früher berichtet⁶⁾.

⁴⁾ H. Behrens u. K. Kinzel, Z. anorg. allg. Chem. 299, [1959], im Erscheinen.

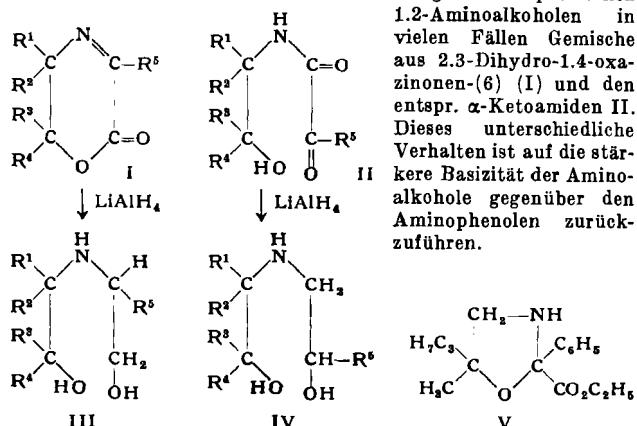
⁵⁾ Die Umsetzungen von P_4S_3 , P_4S_5 und $P_4O_6S_4$ mit flüssigem Ammoniak werden in Kürze in den Chem. Ber. veröffentlicht (zusammen mit L. Huber).

⁶⁾ Vgl. F. Fehér u. H. J. Berthold, Chem. Ber. 88, 1634 [1955].

Raumgruppe: C_{2h}^5 -P 2₁/c. Z = 4; a = 9,338; b = 5,890; c = 20,069 Å; $\beta = 91^\circ 59'$; S-S = 2,02 ± 0,01 Å; C-S = 1,80 ± 0,02 Å; C-Cl = 1,75 ± 0,02 Å; $\angle SSS = 105,5^\circ \pm 1^\circ$; $\angle CSS = 104^\circ \pm 2^\circ$; $\angle CSCl = 104^\circ \pm 2^\circ$; $\angle CSSS = 95^\circ \pm 1^\circ$.

E. BIEKERT, München: Über Dihydro-oxazinone (mit J. Sonnenbichler⁷⁾).

Im Gegensatz zu den Kondensationen von o-Aminophenolen mit α -Ketocarbonsäureestern, die einheitlich zu Benzo-1,4-oxazinonen-(2) führen, liefern die Umsetzungen mit aliphatischen



Werden die Kondensationen bei p_H -Werten von 6 bis 8 durchgeführt, so entstehen vorwiegend die 2,3-Dihydro-1,4-oxazinone-(6) (I), deren Reduktion einen bequemen Zugang zu substituierten Di-alkanolaminen III eröffnet. Diese wiederum lassen sich durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Morpholine überführen. Reduktion der α -Keto-amide II führt zu isomeren Di-alkanolaminen IV und Morpholinen.

Diese Umsetzungen wurden ausführlich an alkylsubstituierten 2,3-Dihydro-5-phenyl-oxazinonen (I, $R^5 = C_6H_5$) und den entsprechenden Phenylglyoxylsäure-amiden der Aminoalkohole (II, $R^5 = C_6H_5$) studiert. Eine Ausnahme macht das 2-Methyl-2-hydroxy-1-pentylamin, das mit Phenylglyoxylsäure-ester einheitlich das völlig stabile 2-Phenyl-2-carbäthoxy-5-methyl-5-propyl-oxazolidin (V) bildet.

Die Dihydrooxazinone lassen sich alkalisch spalten und so die eingesetzten Aminoalkohole in guten Ausbeuten regenerieren. Synthese und Spaltung verlaufen bei optisch aktiven Aminoalkoholen ohne Änderung der Konfiguration.

H.-P. BOEHM und G. KÄMPF, Darmstadt: Oberflächenstruktur und Wasseradsorption an Aerosil (vorgetr. von H.-P. Boehm).

Aerosil ist ein feinteiliges, amorphes Siliciumdioxyd, das durch Hochtemperaturhydrolyse von Siliciumtetrachlorid hergestellt wird. An der Oberfläche des Aerosils sind Hydroxyl-Gruppen (Silanol-Gruppen) gebunden. Durch chemische Umsetzungen, wie z. B. Neutralisation, Reaktion mit Thionylchlorid, Veresterung, konnte die Menge der oberflächen-ständigen Hydroxyl-Gruppen bestimmt werden. Sie ist kleiner als bei einer vollständig mit Hydroxyl-Gruppen besetzten Siliciumdioxyd-Oberfläche, z. B. bei Silicagel.

Eine Bestimmung der Oberflächenkonzentration der Hydroxyl-Gruppen aus dem Glühverlust war nicht möglich. Es liegen Hinweise dafür vor, daß im Inneren des amorphen Siliciumdioxyd-Gerüsts noch Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind.

Der Einfluß, den die Belegung der Oberfläche des Aerosils mit Hydroxyl-Gruppen auf die Adsorption von Wasserdampf ausübt, wurde untersucht. Die Auswertung der Adsorptionsisothermen ergab, daß von Aerosil bis zur Ausbildung der ersten physikalisch adsorbierten Schicht weniger Wasser pro Flächeneinheit adsorbiert wird als von Silicagel. Aus den Zahlenwerten folgt, daß bei Aerosil das Wasser in den Lücken zwischen den Silanol-Gruppen adsorbiert wird, bis die Packungsdichte von Hydroxyl-Gruppen plus Wassermolekülen ähnlich der der Hydroxyl-Gruppen am Silicagel ist.

H. H. BOSSHARD und H. H. ZOLLINGER, Basel: Herstellung und Verwendung von Amidchloriden der Ameisensäure und verwandter Verbindungen (vorgetr. von H. H. Zollinger).

Es wurde gefunden, daß schwer oder nicht mit Thionylchlorid in Säurechlorid überführbare Carbonsäuren sowie aromatische Sulfosäuren dann mit diesem Reaktionsmittel umgesetzt werden können, wenn Dimethylformamid zugesetzt wird. Die Untersuchung dieser Katalyse ergibt, daß dies auf der Bildung von

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 168 [1958].

Dimethylamino-dichlormethan, dem bisher unbekannten Amidechlorid von Dimethylformamid beruht. Diese Verbindung läßt sich in verschiedener Weise in analysesreiner Form herstellen; sie ist relativ thermostabil, aber außerordentlich hydrolysenempfindlich. Sie läßt sich nicht nur für die Synthese von Carbon- und Sulfosäurechloriden verwenden, sondern kann auch als Reaktionsmittel für die Aldehyd-Synthese nach *Vilsmeier* benutzt werden. In diesem Zusammenhang wurde die Möglichkeit der Übertragung der *Vilsmeier*-Methode auf Amide höherer aliphatischer sowie aromatischer Carbonsäuren zur Herstellung von Ketonen eingehend studiert. Diese Reaktion ist nur möglich, wenn das Säureamid gleichzeitig mit POCl_3 und einer nucleophilen Komponente (Dimethylanilin) zur Reaktion gebracht wird. Isolierte Amidechloride ergeben jedoch dann Ketone, wenn sie durch Überführung in die entspr. Chlorhydrate aktiviert werden (Ersatz der Amino- durch die Ammoniumgruppe).

Der Mechanismus dieser Reaktionen wurde diskutiert und gezeigt, daß für die POCl_3 -Reaktionen ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Prozeß wahrscheinlich ist (in Analogie zu *Jutz*⁸). Die Konstitution des *Vilsmeier*-Reagens läßt sich aus den Ergebnissen der analogen Keton-Synthesen sowie auf Grund der IR-Spektren (Nachweis von C—O—P-Bindungen) klären.

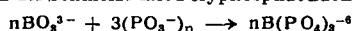
*G. BRAUNITZER, B. LIEBOLD, K. HILSE und V. RUDOLFF, München: Zur Primärstruktur des Human-Hämoglobins-A**.

Zur Untersuchung der Primärstruktur des Human-Hämoglobins-A wurde das Globin nach Denaturierung mit Harnstoff tryp- tisch gespalten. Die präparative Isolierung der Spaltprodukte erfolgte auf vier unabhängigen Wegen. Nach dem Dowex 52X2-Verfahren konnten nur $\frac{2}{3}$ der zu erwartenden Peptide isoliert werden⁹. Es wurde ein neues Säulenverfahren zur Isolierung von Peptiden entwickelt. Verwendet wurden Dowex 1X2 im Acet- Cyclo- und flüchtige ninhydrin-negative Puffer (Collidin-, Lutidin-, Picolin-, Pyridin-acetat). Die Entwicklung des Gradienten erfolgt mit 0,1 und 2,0 n Essigsäure, wobei die theoretisch zu erwartende Anzahl (29–30) Peptide in 18 Gipfel aufgetrennt werden konnte¹⁰. Eine Entsalzung der Fraktionen ist nicht nötig: nach Rotationsverdampfen können die eingeengten Lösungen der Peptide direkt durch Hochspannungselektrophorese aufgetrennt, gereinigt und in einheitlicher Form isoliert werden. Nach Einwirkung von Trypsin (2 bis 24 h) konnten nur 2 Peptide ohne Lysin und Arginin nachgewiesen werden: Tyr-His, dessen C-terminale Position durch Carboxypeptidase und Hydrazinolyse gesichert ist, ferner ein Peptid der Bruttoformel (Glu-Gly-Ala). Die aus Hämoglobin und Globin dargestellten „Core“ sind identisch, jedoch nicht einheitlich. In beiden werden Valin und Leucin als N-terminale Aminosäuren nachgewiesen. Das Core besteht aus zwei Peptiden, die je einer der beiden Peptidketten des Human-Hämoglobins-A zuzuordnen sind. Die Trennung der Core-Peptide gelang über Dowex 1X2.

W. BUES, Stuttgart: Ramanspektroskopische Untersuchungen über Reaktionen in Salzschmelzen.

Die Raman-Spektren geschmolzener Alkalipolyphosphate zeigen, daß in den Schmelzen unverzweigte Polyanionenketten vorliegen. Anscheinend sind in den Schmelzen in geringer Konzentration PO_3 -Radikale enthalten, die über einen Donor-Acceptor-Mechanismus bevorzugt mit den endständigen PO_3 -Gruppen der Ketten im Gleichgewicht stehen. Die Anlagerung von PO_3 -Radikalen an die mittelständigen PO_3 -Gruppen würde zu Kettenverzweigungen Anlaß geben. Die Sauerstoffe der mittelständigen PO_3 -Gruppen sind durch ihren Bindungsgrad von 1,50 weniger als Donatoren geeignet als die der endständigen PO_3 -Gruppen, deren Bindungsgrad 1,33 beträgt.

Bietet man den PO_3 -Radikalen Anionen mit einfach gebundem Sauerstoff an, so werden die PO_3 -Radikale von diesen eingefangen, wodurch die Polyphosphat-Kette abgebaut wird. Dagegen zeigen Anionen, deren Sauerstoffe einen Bindungsgrad von 1,50 haben, keine Reaktionen mit Polyphosphaten. So reagieren Orthoborate in der Schmelze mit Polyphosphat nach der Gleichung:



Sulfate und Polyphosphat geben dagegen keine Heteropolyanionen.

Da in Polysilicaten der Formel $(\text{SiO}_3)_n$ sowohl die endständige SiO_3 -Gruppe wie auch die mittelständige SiO_3 -Gruppe der Kette gleichen Bindungsgrad haben, kann ein SiO_3 -Radikal zwischen ihnen nicht mehr unterscheiden, was zu Verzweigungen in der Polysilicat-Kette führt.

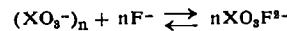
⁸) C. Jutz, *Chem. Ber.* 91, 850 [1958].

⁹) Haemoglobin IV.

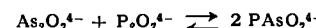
¹⁰) K. Hilsen G. Braunitzer, demnächst in Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., vgl. K. Hilsen, Dipl.-Arbeit Univers. München 1959.

¹¹) V. Rudolff u. G. Braunitzer, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., demnächst.

Polyphosphat und Polyarsenat reagieren mit Fluorionen unter Bildung von Monofluorophosphaten bzw. Monofluorarsenaten



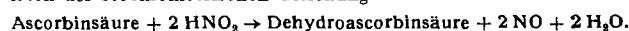
Dieses Gleichgewicht ist für Polyphosphat weitgehend nach rechts verschoben, während es für Polyarsenat mehr auf der linken Seite liegt. Erst bei fünffachem Überschuß von Fluorid-Ionen läßt sich im Raman-Spektrum nur noch das $\text{AsO}_3\text{F}^{\oplus}$ -Ion nachweisen. Dies zeigt, daß die Donorstärke des Sauerstoffs der endständigen AsO_3 -Gruppe größer ist als die des Fluor-Ions, während die der endständigen PO_3 -Gruppe kleiner ist. Deshalb ist auch das Gleichgewicht



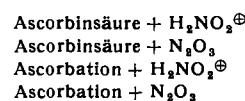
in der Schmelze über die statistische Wahrscheinlichkeit hinaus nach rechts verschoben.

H. DAHN und LOTTTE LOEWE, Basel: Kinetik und Mechanismus der Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure.

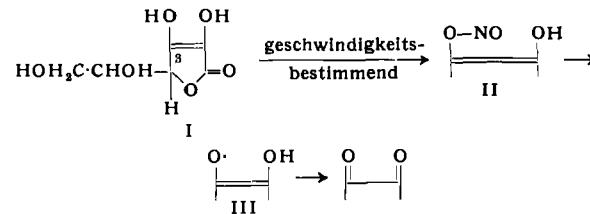
Die Reaktion zwischen Ascorbinsäure (I) und HNO_2 verläuft nach der stöchiometrischen Gleichung



Bei Abwesenheit katalytisch wirkender Anionen (Chlorid, Acetat usw.) wurden als wirksame Partikel N_2O_3 und $\text{H}_2\text{NO}_2^{\oplus}$ eruiert und die folgenden Reaktionen gefunden:



Jede dieser Reaktionen konnte durch eine individuelle Geschwindigkeitskonstante charakterisiert werden. Ferner wurde bei pH ca. 5 die Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_3 gemessen, in guter Übereinstimmung mit früher bei der aromatischen Diazotierung¹¹) und dem Austausch $\text{HNO}_2 - \text{H}_2^{18}\text{O}$ ¹²) gefundenen Werten. Das Ascorbat-Ion erwies sich als viel reaktionsfähiger als Ascorbinsäure; hieraus wird geschlossen, daß die Nitrosierung der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe am 3-ständigen Sauerstoff abläuft. Der Salpetrigsäureester II zerfällt hierauf rasch in NO und ein Radikal III, das rasch weiteroxydiert wird.



H.-J. EICHHOFF, Mainz: Spektrochemische Untersuchungen zur geologischen Altersbestimmung nach der Rubidium-Strontium-Methode.

Durch Aufschluß von rubidiumreichen Mineralen mit Flußsäure und Perchlorsäure und Abtrennung einer rubidium- bzw. strontium-haltigen Fraktion unter Verwendung von Harzaustauschersäulen sowie von Glykolsäure als Komplexbildner läßt sich eine flammenspektrometrische Bestimmung von Rubidium und Strontium durchführen, welche für das Rb/Sr-Verhältnis Werte mit einem mittleren Fehler der Einzellmessung von $\pm 6-8\%$ liefert. Hierbei wird mit Indium als Vergleichselement und den Linienpaaren Rb 4201,8 Å/In 4101,8 Å und Sr 4607,3 Å/In 4511,3 Å bei einer Konzentration von ca. 100 μg Rb bzw. 10 μg Sr/ml gearbeitet. Die Häufigkeit des radioaktiven ^{87}Sr wird durch Auswertung der mittels eines *Fabry-Perot*-Etolon aufgelösten Hyperfeinstruktur der Sr-Linie 4077,7 Å mit einer Genauigkeit von $\pm 5-10\%$ bestimmt. Unter Ansatz einer Zerfallskonstante für ^{87}Rb von 1,39 ($\pm 0,06$) $\cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ und einer Häufigkeit des ^{87}Rb von 27,85 % wird das geologische Alter eines Mikroklin und eines Lepidoliths aus Varuträsk zu 2520 (± 420) und 2600 (± 300) $\cdot 10^6$ Jahren und das eines Lepidoliths aus Südafrika zu 3200 (± 250) $\cdot 10^6$ Jahren bestimmt.

HANS-GEORG ELIAS, München: Osmotische Messungen an permeablen Membranen.

Bei permeablen Membranen ist die Abweichung des gemessenen osmotischen Druckes π vom theoretisch zu erwartenden bei Kurzzeitversuchen praktisch nur auf die Nichtgültigkeit der Thermodynamik reversibler Prozesse im Sinne der *Stavermanschen* Ab-

¹¹) E. D. Hughes, C. K. Ingold u. J. H. Ridd, *J. chem. Soc. [London]* 1958, 58.

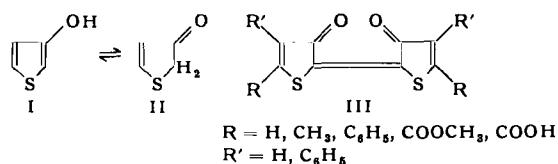
¹²) C. A. Bunton, D. R. Llewellyn u. G. Stedman, *Nature [London]* 175, 83 [1955].

leitungen¹³) zurückzuführen. Der Einfluß der Konzentrationsverschiebung durch Permeation ist dagegen vernachlässigbar gering. Als Testsubstanzen wurden praktisch molekulareinheitliche Polyäthylenglykole verschiedenen Molekulargewichtes, Tristearin, Rohrzucker und Laevulose verwendet. Der Gültigkeitsbereich der klassischen Thermodynamik wird bei Glasmembranen¹⁴) bis herab zu Molekulargewichtes von etwa 2000, bei Cellophane 600¹⁵ zu etwa 3000 gefunden¹⁶).

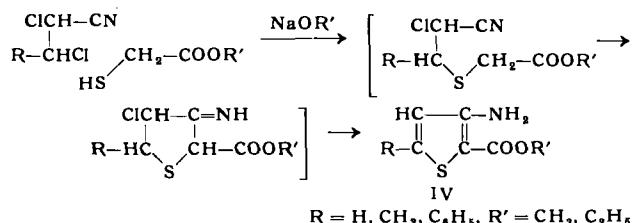
Im einzelnen wurde gezeigt, daß in mittleren Molekulargewichtsbereichen die π/c -Werte bei höheren Konzentrationen c die von der Thermodynamik reversibler Prozesse geforderten erreichen, mit abnehmenden Konzentrationen jedoch immer stärkere Abweichungen auftreten. Die Extrapolation der Asymptoten der $(\pi/c = f(c))$ -Funktion zu $c \rightarrow \infty$ auf $c = 0$ ergibt selbst dann richtige Molekulargewichte und 2. Virialkoeffizienten, wenn schon präparativ Permeation gefunden wird. Bei sehr niedrigen Molekulargewichten entspricht auch die Asymptote nicht mehr den zu erwartenden Werten. Es wird darauf hingewiesen, daß die klassischen Messungen von Rohrzucker an Kupferferrocyanid-Membranen wahrscheinlich nur deshalb die „richtigen“ Werte ergaben, weil die Konzentrationen verhältnismäßig hoch waren.

H. FIESSELMANN, Erlangen: Über Hydroxy- und Amino-thiophene.

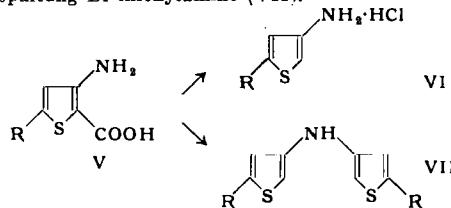
3-Hydroxy-thiophencarbonsäure-2-ester lassen sich ausgehend von β -Ketosäureestern oder α,β -Dihalogen-carbonsäureestern und Thioglykolsäureester herstellen. Die Verseifung gelingt in einer Natriumacetat-Atzalkali-Schmelze. Die 3-Hydroxy-thiophencarbonsäuren decarboxylieren leicht unter Bildung der 3-Hydroxy-Verbindungen. Diese können in tautomeren Formen I und II reagieren. Mit substituierten Benzaldehyden entstehen Benzyliden-Verbindungen, bei der Oxydation gehen sie in Bis-(thiophen)-indigo (III) über.



Aus α, β -Dihalogen-nitrilen und Thioglykolsäure-ester entstehen mit Natriumalkoholat 3-Amino-thiophencarbonsäure-2-ester (IV):



Diese lassen sich diazotieren, kuppeln und der Reaktion nach Sandmeyer unterwerfen. Beim Verseitern werden die 3-Aminothiophencarbonsäuren (V) erhalten, die beim Erhitzen zu den 3-Aminothiophenen (VI) decarboxylieren. Diese sind nur als Salze und als Derivate beständig. In Eisessig entstehen unter Ammoniak-Abspaltung Di-thienylamine (VII).



E. F L U C K, Heidelberg: *Über den Ligandenaustausch zwischen dreibindigen Phosphor-Verbindungen.*

Der Ligandenaustausch dreifach koordinierter Phosphor-Verbindungen wurde mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie qualitativ und quantitativ untersucht. Die Untersuchung der Systeme $\text{PCl}_3\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PBr}_3\text{-P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{PCl}_3\text{-PBr}_3$ zeigte, daß die fraglichen Stoffe verhältnismäßig rasch miteinander unter Ligandenaustausch reagieren. In allen Systemen werden die beiden zu erwartenden Verbindungen mit verschiedenen Liganden, z. B. $\text{PCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{PCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, gebildet. Die

¹³⁾ A. J. Staverman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 344 [1951].

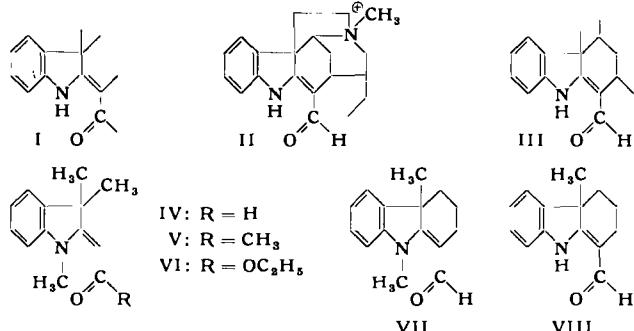
14) H.-G. Elias u. T. A. Ritscher, J. Polymer Sci. 28, 648 [1958]; Rev. gén. Caoutchouc 35, 1073 [1958].

¹⁵⁾ T. A. Ritscher u. H.-G. Elias, *Makromolekulare Chemie* 30, 48 [1959].

Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte sind nicht durch eine rein statistische Verteilung der Liganden bedingt, sondern die Verbindungen mit verschiedenen Liganden, wie z. B. $\text{PCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, sind in größerer Menge am Gleichgewicht beteiligt. Analoge Systeme mit koordinativ vierbindigem Phosphor zeigen bei kleinerer Austauschgeschwindigkeit viel geringere Abweichungen von der statistischen Ligandenverteilung. Bei den dreifach koordinierten Phosphor-Verbindungen verläuft der Ligandenaustausch wahrscheinlich über einen Aktivierungskomplex mit sp^2 -Funktion, während der Aktivierungskomplex bei der Austauschreaktion vierfach koordinierter Verbindungen vermutlich einen sp^3d -Hybrid des Phosphors darstellt.

HELMUT FRITZ, Frankfurt/M.: Modellsubstanzen für das Curare-Alkaloid C-Curarin-III.

Für das Alkaloid C-Curarin-III aus *Calebassencurare*¹⁶⁾ ließ sich auf Grund chemischer und spektroskopischer Untersuchungen die Partialstruktur I wahrscheinlich machen^{17, 18)}, die von P. Karrer und Mitarbb. hypothetisch zu der vollständigen Formel II erweitert wurde¹⁷⁾.



Um die Partialstruktur I bzw. III weiter zu sichern, wurden die UV- und IR-Spektren u. a. der Verbindungen IV, V, VI, VII und VIII mit den Spektren von C-Curarin-III verglichen. Dabei zeigte das aus 11-Methyl-carbazolenin durch Einführung der Aldehydgruppe nach Vilsmeier neu synthetisierte VIII im UV-Spektrum mit dem Alkaloid, auch hinsichtlich der Rotverschiebung in alkalischer Lösung, praktisch vollständige Übereinstimmung. Das IR-Spektrum von VIII (in KBr) stimmt ebenfalls mit dem von C-Curarin-III im Bereich von 6 bis 8 μ sehr gut überein, so daß man die Banden, welche das Alkaloid in dieser Region zeigt, fast ausschließlich dem 11-Alkyl-carbazolenin-System zuschreiben kann. Von den untersuchten Modellverbindungen geben, wie C-Curarin-III, nur diejenigen eine Farbreaktion mit FeCl_3 in Methanol, die eine endständige Aldehyd-Gruppe tragen. Diese Ergebnisse sprachen ebenfalls für die diskutierte Partialformel. Schließlich konnten *H. Fritz, E. Besch und Th. Wieland*¹⁹ Formel II durch Synthese erstmals beweisen.

WERNER FRITZ, Karlsruhe: *Über den Wärmetransport durch Hautwerke in senkrecht schwingenden Behältern.*

Befindet sich ein Haufwerk in einem Behälter, der in lineare vertikale Schwingungen versetzt wird, so treten oberhalb bestimmter Frequenzen außer senkrechten Wurfbewegungen Umlaufbewegungen der Haufwerkteilchen auf; z. B. wandern in einem vertikal schwingenden zylindrischen Gefäß die Haufwerkteilchen an den Wänden nach unten, in der Zylinderachse dagegen nach oben. Dieselbe Form der Umlaufbewegung kann auch bei der stetig arbeitenden Wirhelschicht beobachtet werden.

Es zeigte sich, daß auch unter dem Einfluß von Schwingungen infolge der Umlaufbewegungen der Haufwerkteilchen sowohl die Wärmeübergangszahlen zwischen Haufwerk und Heiz- bzw. Kühl-elementen als auch die Wärmeleitzahlen im Haufwerk höhere Werte annehmen, als dies bei ruhenden Haufwerken der Fall ist.

Die Messungen wurden in einem doppelwandigen, wassergekühlten zylindrischen Gefäß (Höhe 128 mm, Durchmesser 60 mm), in dessen Achse ein Heizstab (Durchmesser 22 mm) angebracht war, durchgeführt. Im Ringraum zwischen Heizstab und Kühlmantel befand sich das Haufwerk (Aluminiumgröß, Korngröße 0,42 bis 0,84 mm).

¹⁰) *H. Wieland, H. J. Pistor u. K. Bähr, Liebigs Ann. Chem. 547, 140 [1941].*

140 [1941].
17) *W. v. Philipsborn, H. Meyer*,
1957 [1958].

¹⁸ H. Fritz, E. Besch u. Th. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 617, 166 [1958].

¹⁹⁾ *H. Fritz, E. Besch u. Th. Wieland, diese Ztschr. 71, 126 [1959].*

zentriert ist. In diesen Zonen bewegen sich die Teilchen in einer mehr oder weniger laminaren Grenzschicht vertikal abwärts ohne nennenswerten Austausch mit dem Hauptstrom in radialer Richtung.

Mit der oben erwähnten Apparatur ergab sich ein Maximum der Wärmeübergangszahl α bei einer Frequenz von 37,5 Hz unabhängig von der Amplitude der Schwingung. Die Höhe des Maximums ist jedoch abhängig von der Amplitude a (bei $a = 0,45$ mm: $\alpha = 110$ kcal/m²·h·Grad; bei $a = 0,92$ mm: $\alpha = 160$ kcal/m²·h·Grad).

Für die effektive Wärmeleitfähigkeit λ des Haufwerks ist der konektive Wärmetransport infolge der Umlaufbewegung der Haufwerksteilchen verantwortlich. Die Umlaufbewegung wurde charakterisiert durch den Mischungskoeffizienten $D = L^2/2 \cdot t$ (L = Schichthöhe des Haufwerks [m]; t = Durchmischungszeit [h]), gemessen durch Überschichten des ruhenden Haufwerks mit angefärbten Teilchen desselben Materials und Beobachten bis zur gleichmäßigen Durchmischung der Teilchen). Es zeigte sich, daß D gleich der Temperaturleitzahl $a = \lambda/\rho \cdot c$ des Haufwerks ist (λ [kcal/m·h·Grad] = effektive Wärmeleitfähigkeit, ρ [kg/m³] = Dichte, c [kcal/kg·Grad] = spez. Wärme des Haufwerks). D ist also auch proportional der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Haufwerks; diese hatte bei einer Frequenz von 37,5 Hz wiederum ein Maximum mit Werten von einigen Hundert kcal/m·h·Grad (bei Amplituden von 0,75–0,95 mm), gegenüber Werten von 0,3 bis 0,5 kcal/m·h·Grad des ruhenden Haufwerks.

R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, Stuttgart:
Reduktive Umsetzungen heterocyclischer Carbonyl- und Thiocarbonyl-Verbindungen.

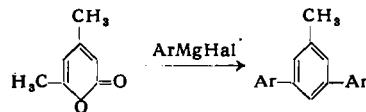
α -Pyrane entstehen aus α -Pyronen durch Umsetzung mit Grignard-Verbindungen in Ausbeuten zwischen 40 und 90%:



Ihre Struktur wird u. a. dadurch gestützt, daß sie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nicht reagieren und das 4,6-Dimethyl-2,2-di-n-butyl- α -pyran zum entspr. Tetrahydropyran reduziert werden kann.

Analog lassen sich γ -Pyrane aus γ -Pyronen gewinnen (Ausbeuten zwischen 20 und 50%).

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen setzen sich α -Pyrone mit Grignard-Verbindungen zu 1,3,5-trisubstituierten Benzol-Derivaten um, z. B.:



Es steht damit eine neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Verfügung; die Ausbeuten liegen bei 50%. Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen auch aus 2,6-Dimethyl-pyrylium-perchlorat und Grignard-Verbindungen (Ausbeuten 30–90%); analog reagieren CH-acide Verbindungen (z. B. Malodinitril oder Methyl-phenyl-pyrazolon) in Gegenwart von Triäthylamin.

Die Entschwefelung heterocyclischer Thiocarbonyl-Verbindungen mit H_2O_3 in Eisessig führt zu quartären Salzen der zugrundeliegenden Heterocyclen.

G. GUNDLACH, Würzburg: Über die Inaktivierung der Ribonuclease durch Jodessigsäure²⁰⁾.

Die Inaktivierung der Ribonuclease durch Jodessigsäure²¹⁾ wurde bei verschiedenen p_H -Werten untersucht.

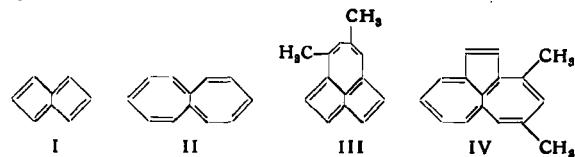
Die enzymatische Aktivität wurde bei p_H 7 gegen cyclische Cytidylsäure als Substrat gemessen. Reagierte eine 1 proz. Ribonuclease-A-Lösung mit dem gleichen Gewicht an Jodessigsäure bei 40 °C, so wurde das Enzym bei p_H 5,5 oder 6,0 nach 30 min zu 50% inaktiviert. Das Reaktionsprodukt, das von Jodessigsäure befreit wurde, konnte an IRC-50 chromatographiert werden, und ein chromatographisch einheitliches inaktives Protein wurde erhalten, das auf Grund der Aminosäure-Analyse nur durch die Carboxymethylierung eines Histidin-Restes von der nativen Ribonuclease unterschieden ist.

Die Inaktivierung bei p_H 8,5 erfolgte durch die Carboxymethylierung von ϵ -Amino-Gruppen des Lysins. Histidin reagierte hierbei nicht. Bei p_H 2,8 verlief die Inaktivierung der Ribonuclease parallel der Bildung von Carboxymethyl-sulfonumsalzen der Methionin-Reste. Die Jodessigsäure-Reaktion mit Ribonuclease konnte wahlweise auf die drei genannten Aminosäure-Reste angewandt werden. Die entspr. Carboxymethyl-Derivate wurden chromatographisch bestimmt.

Daß ein großer Überschuß an Bromessigsäure einen Histidin-Rest der Ribonuclease alkyliert, teilten W. D. Stein und E. A. Barnard auf dem 4. Internationalen Kongreß für Biochemie, Wien (1958) mit.

K. HAFNER, Marburg/L.: Neue quasi-aromatische Verbindungen²²⁾.

Von den beiden bisher noch unbekannten und vermutlich nicht sehr stabilen bicyclischen Kohlenwasserstoffen Pentalen (I) und Heptalen (II) konnten zwei Derivate, das Cycloheptatrieno-pentalen III und das Cyclopentadieno-heptalen IV in einfacher Weise dargestellt werden.



Ihrer Synthese liegt die Beobachtung zugrunde, daß Methyl-Gruppen an positiv geladenen bzw. positiv polarisierten 7-Ringen aktiviert sind und sich u. a. mit Carbonyl-Verbindungen kondensieren lassen.

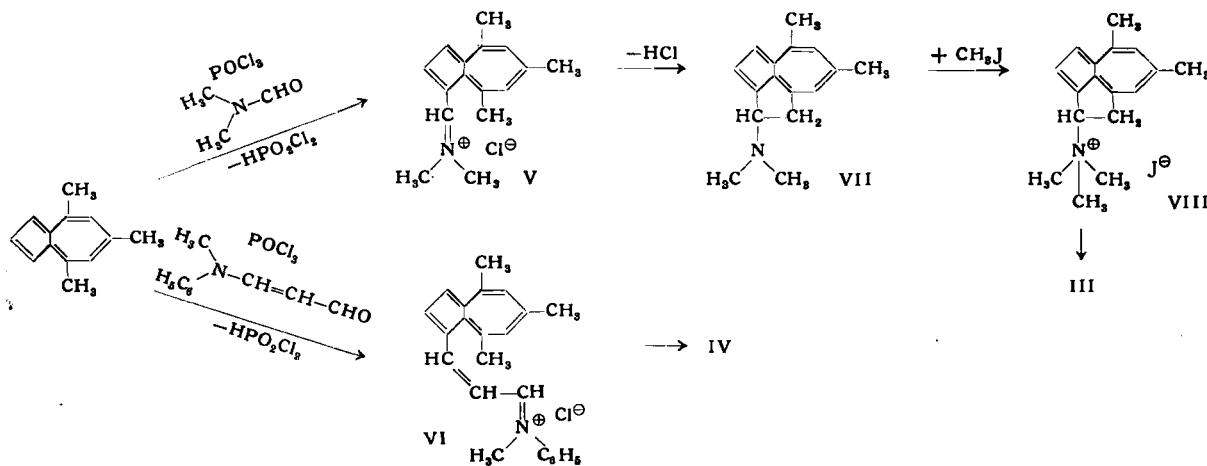
Durch Umsetzung des 4,6,8-Trimethyl-azulens mit Phosphor-oxychlorid und Dimethylformamid bzw. N-Methylanilino-acrolein erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute die Immoniumsalze V und VI. In Gegenwart von Alkalialkoholat liefert VI unmittelbar das Heptalen-Derivat IV, während V zunächst in die triacyclische Mannich-Base VII übergeht, aus deren bei 0 °C mit Methyljodid erhaltenem quartären Ammoniumsalz VIII durch Einwirkung von Alkali bei Raumtemperatur das Pentalen-Derivat III gewonnen werden kann.

Der triacyclische Kohlenwasserstoff III gleicht in seinen Eigenschaften mehr den Cyclopolyolefinen als anderen quasi-aromatischen Verbindungen. In Gegenwart von Säuren polymerisiert III.

²⁰⁾ G. Gundlach, W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry, im Druck.

²¹⁾ J. biol. Chemistry 163, 111 [1946].

²²⁾ K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, im Druck.



Mit Maleinsäureanhydrid liefert das Pentalen-Derivat kein Dienaddukt und reagiert nicht mit Phenylazid oder Diazomethan. Nur mit Tetracyanoäthylen konnte ein violettes, kristallisiertes Additionsprodukt isoliert werden.

Das Heptalen-Derivat IV ist dagegen sehr stabil und besitzt wie die Azulene eine ausgeprägte Basizität. Durch elektrophile Substitution lassen sich Substituenten in den 5-Ring einführen. Mit Maleinsäureanhydrid bildet es ein blaues Dien-Addukt, dessen Konstitution aufgeklärt werden konnte. Seine chemischen Eigenschaften sowie sein Absorptions- und Kernresonanzspektrum deuten darauf hin, daß der Kohlenwasserstoff IV als Azulen aufzufassen ist, bei dem die π -Elektronen der zweifach methylierten Dien-Brücke in 1,8-Stellung mehr oder weniger an der Resonanz des „aromatischen“ 5,7-Ringsystems teilnehmen.

ILSE HAGEDORN und U. EHOLZER, Freiburg/Br.: Beiträge zur Konstitutionsermittlung des Antibioticums Xanthocillin (vorgetragen von I. Hagedorn).

Zur Sicherung der bisher nur analytisch abgeleiteten Struktur des Lokalanalgetikums Xanthocillin als 1,4-Di-(p-hydroxyphenyl)-1,3-butadien-2,3-di-isonitril wurden einige der erhaltenen Abbauprodukte synthetisiert.

Das dazu als Ausgangssubstanz benötigte 1,4-Di-(p-methoxy-phenyl)-2-hydroxy-butan-3-on ließ sich durch Acyloinkondensation des entspr. Esters gewinnen. Die daraus hergestellten Umwandlungsprodukte – das 2,3-Dion und von diesem abgeleitete Imidazol- und Pyridazin-Derivate – erwiesen sich mit den Abbauprodukten als identisch.

Das mit Xanthocillin isomere 1,4-Di-(p-hydroxyphenyl)-1,3-butadien-2,3-dinitril konnte durch Kondensation von p-Methoxybenzaldehyd mit Bernsteinsäure-dinitril synthetisiert werden; die Methoxy-Gruppen ließen – unter Erhaltung der Cyan-Gruppen – sich mit HBr-Eisessig spalten. Sein IR-Spektrum stimmt mit dem des Xanthocillins – dessen Konstitution beweisend – genau überein, bis auf die Banden der Dreifachbindungen.

H. D. HARDT, Saarbrücken: Die Fällung von wasserfreien Kupferhalogeniden im System Essigsäure-Essigsäure-anhydrid.

Die Einwirkung von Acetylchlorid oder Chlorwasserstoff auf Cu(II)-Ionen in wasserfreier Essigsäure führt mit mehr als 97proz. Ausbeute zum senfgelben, wasserfreien Kupfer(II)-chlorid. Dieses ist als frische Fällung befähigt, die zum Auswaschen benutzten organischen Lösungsmittel einzuschließen und kann nach deren Desorption als die reine, von basischen Anteilen freie Form des CuCl₂ angesehen werden.

Analog ist das schwarze wasserfreie Kupfer(II)-bromid zugänglich, während mit Acetyljodid nur Kupfer(I)-jodid resultiert.

Die thermische Zersetzung der hydratisierten und wasserfreien Halogenide wurde im Zusammenhang mit der Beobachtung diskutiert, daß CuCl_2 und CuBr_2 in der Siedehitze bei Anwesenheit von mehr als 50 Vol-% Essigsäureanhydrid schnell zu den entspr. Kupfer-(I)-halogeniden abgebaut werden.

K. HARTL und A.R. WEISS, Darmstadt: Zur innerkristallinen Quellung von Phosphorsäure-estern.

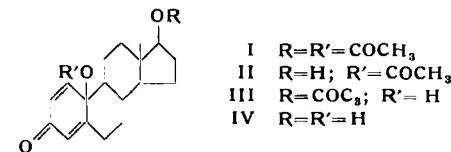
Es wurde beobachtet, daß Salze prim. Phosphorsäureester vom Typ MePO_4R mit Me z. B. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und R z. B. n-Alkyl-, Glyceryl- oder Phenyl-Rest zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung unter den verschiedensten Flüssigkeiten, z. B. Wasser, Alkoholen oder Aminen, befähigt sind. Die Quellungsflüssigkeiten sind im allgem. gegeneinander austauschbar. Diese Beobachtung erscheint im Hinblick auf die weite Verbreitung und die Bedeutung prim. Phosphorsäureester in lebenden Organismen von allgemeinem Interesse.

Als Modell für den Schichtaufbau dieser Estersalze wurde das rhombische Barium-Salz des Phosphorsäure-mono-methylesters röntgenographisch untersucht. Die Lage der Barium-Atome konnte genau, die der Phosphor-Atome annähernd festgelegt werden. Aus der Lage dieser Atome in der Elementarzelle lässt sich das allgemeine Aufbauschema dieser quellungsfähigen Verbindungs-klasse erkennen.

E. HECKER, München: Über Oestra-*p*-chinol.

Oestradiol-17-monoacetat lässt sich mit Bleitetraacetat in Eisessig zu 17β -Acetoxy-oestra-p-chinol-(10 ξ)-acetat (I) oxydieren. Durch Umesterung mit p-Toluolsulfinsäure in Methanol unter Bedingungen, die noch nicht zu Umlagerungen führen, entsteht aus I 17β -Hydroxy-oestra-p-chinol-(10 ξ)-acetat (II). Basenkatalysierte Umesterung mit Kaliumcarbonat in Methanol liefert dagegen als Reaktionsprodukte 73 % 17β -Acetoxy-oestra-p-chinol-(10 ξ) (III) und 16 % 17β -Hydroxy-oestra-p-chinol-(10 ξ) (IV). Wie auch am Beispiel des Tetralin-p-chinols gezeigt wird, ist dieses

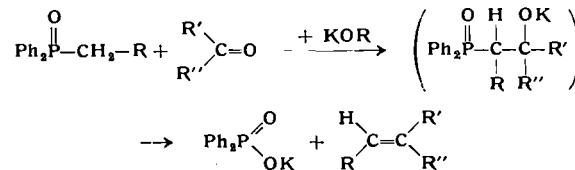
neue Weg zur Darstellung von Chinolen aus Phenolen allgemein anwendbar. Schwerer als die Chinolacetate werden die entspr. Benzoate umgeestert, saure 3-Nitro-phthalsäureester von Chinolen werden auch mit Alkali nicht mehr gespalten. Die Reaktionsfähigkeit der tertiären Hydroxyl-Gruppe der Chinole zeigt sich auch bei der Acylierung, die mit Säureanhydrid und Pyridin bei 80 °C und mit Benzoylchlorid und Pyridin bereits bei 20 °C gelingt.



Die dargestellten p-Chinole und p-Chinolester reagieren mit Hydrazin-Abkömmlingen, z. B. 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, unter Austritt von 2 Mol Wasser bzw. 1 Mol Wasser und 1 Mol Säure und unter Aromatisierung quantitativ zu Derivaten des Benzol-1-azo-2-tetralins, die sich in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Amino-Verbindungen spalten lassen. Damit ist der Austausch einer phenolischen Hydroxyl-Gruppe am Benzolkern gegen eine Aminogruppe möglich geworden. Diese Reaktion galt bisher als praktisch nicht durchführbar; sie wird in der angegebenen Reaktionsfolge möglich, ohne daß die Reaktionstemperatur 25 °C zu überschreiten braucht.

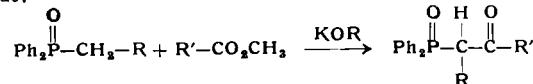
HELLMUT HOFFMANN, Mainz: *Kondensations- und Abbaureaktionen von Phosphinoxyden.*

Phosphinoxyde mit phosphor-ständigen CH_2 -Gruppen sind zu Kondensationsreaktionen mit Carbonyl-Verbindungen befähigt. Bei der Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat werden hierbei nicht die erwarteten β -Hydroxy-phosphinoxyde erhalten, sondern Olefine und Phosphinsäuren:



K-Salze der Hydroxy-phosphinoxyde sind wahrscheinlich Zwischenprodukte der Reaktion.

Bei der Kondensation von Phosphinoxyden mit Carbonsäure-estern unter ähnlichen Bedingungen entstehen β -Ketophosphinoxyde:



Diese Reaktion kann auf Dicarbonester und Phosphinoxide mit zwei P-ständigen Methylen-Gruppen ausgedehnt werden. Hierbei werden heterocyclische Ketophosphinoxide mit Tendenz zur Enolisation der Carbonyl-Gruppe gebildet. Z. B. entsteht bei der Kondensation von Phthalsäureester mit Dibenzyl-phenylphosphinoxid ein 7-gliedriger Heterocyclus, der in Derivate der Enol-Form überführt werden kann.

Bei der Umsetzung von Phosphinoxyden mit basischen Agentien (Alkoholaten, Alkalihydroxyden, Natriumhydrid) in Abwesenheit von Carbonyl-Verbindungen treten Abbaureaktionen ein, die für die Darstellung von Phosphinsäuren wesentlich sind.

S. HÜNING, Marburg-L.: Ein weiterer neuer Weg in die Azochemie.

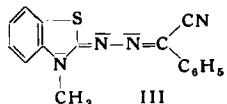
Nach bisherigen Untersuchungen kuppeln heterocyclische Hydrazone des Typs I oder II ($X=H$) oxydativ mit Phenolen, reaktiven Methylen-Verbindungen und aromatischen Aminen zu Azofarbstoffen^{28).}



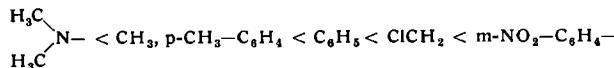
Die Sulfonyl-Derivate dieser Hydrazone ($X = SO_2R$) kuppeln ebenfalls, wobei unter Abspaltung von Sulfinsäure nur zwei Oxydationsäquivalente verbraucht werden. Insbesondere an Stelle der sehr empfindlichen stark basischen Hydrazone bieten die stabilen Sulfonyl-Derivate Vorteile. Im Gegensatz zu den freien

²³⁾ S. Hünig u. Mitarbb., diese Ztschr. 70, 215 [1958].

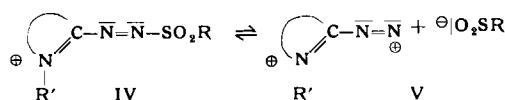
Hydrazonen kuppeln die Sulfonyl-Verbindungen auch im stark alkalischen Bereich glatt. Dadurch lassen sich auch schwach acide Komponenten wie z. B. Benzyleyanid in Farbstoffe (z. B. III) verwandeln.



Mit steigender acidifizierender Wirkung des Restes R an der Sulfonyl-Gruppe steigt die Farbstoffausbeute:



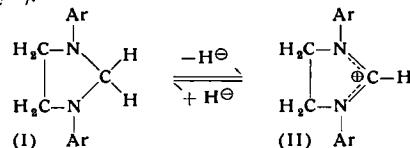
Aus diesen Befunden lassen sich Rückschlüsse auf den Chemismus ziehen. Die kupplnde Verbindung befindet sich — im Gegensatz zu den freien Hydrazonen²³) — auf der Oxydationsstufe des



Diazoniumsalzes. Ob jedoch das kationische Diazosulfon IV oder das Diazoniumsalz V in Reaktion tritt, muß noch geklärt werden.

LOTHAR JAENICKE, München: *Modelle der aktivierten Ameisensäure.*

Modelle der Tetrahydrofolsäure (THFS), des Cofaktors der Ein-kohlenstoff-(Formiat-, Formaldehyd-)Aktivierung, lassen die chemischen Eigenschaften der als Zwischenprodukte dieser Reaktionen auftretenden Verbindungen studieren²⁴). Da die Äthylen-diamin-Struktur des natürlichen Cofaktors die für die Anlagerung und Aktivierung der C₁-Körper spezifische Molekül-Gruppierung ist, wurden einfach substituierte Aryl-äthylendiamine dargestellt. Aus ihren Kondensationsprodukten mit Formaldehyd, 1,3-Diaryl-imidazolidinen (I), bilden sich unter Hydridionen-Abspaltung leicht 1,3-Diaryl-imidazolinium-salze (II), in gewissem Sinn etwa analog der Oxydation von Formazanen zu Tetrazoliumsalzen (Entzug eines Elektronenpaares vom Stickstoff)²⁵) oder von Dioxolanen zu Dioxoleniumsalzen (Entzug eines Elektronenpaares vom Sauerstoff)²⁶).



Diese Carbimonium-salze (II) gleichen in ihren spektralen Eigenschaften und chemischen Reaktionen dem aktiven Formiat. Sie können auch durch direkte Formylierung der Modelle erhalten werden. Die Oxydations-potentiale der 1,3-Diaryl-imidazolidine wurden titrimetrisch und polarographisch bestimmt. Das der unsubstituierten Verbindung liegt bei + 350 mV (pH 7; Formiat = -700 mV). Es kann durch geeignete basische Substitution bis auf + 200 mV gesenkt werden, erreicht aber doch nicht den Wert des cyclo-Methylen-THFS von ca. -300 mV, so daß im natürlichen System die Reduktion durch den Tetrahydropyrazin-ring zusätzlich erleichtert erscheint.

Diese leicht zugänglichen vollsynthetischen Modelle, die nur ein spezifisches Bauelement des komplexen Cofaktors enthalten, sind auch befähigt, Übertragungsreaktionen auszuführen. Sie geben mit Hydroxylamin Formhydroxamsäure, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender basischer Substitution steigt. Mit 2,5,6-Triamino-pyrimidon-4 entsteht Guanin. Übertragung der CH_2 -Gruppe von einem Imidazolidin auf ein Diaryl-äthylendiamin ist möglich, nicht dagegen die Bildung von $\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ -Bindungen, etwa auf das Azomethin des Glykokolls mit Pyridoxal. In der umgekehrten Spaltungs-Reaktion jedoch wirken die Diaryl-äthylendiamine als Hydroxymethyl-Acceptoren. Die Phosphorylierung dieser Substanzen, die wegen des Mechanismus der Formiat-Aktivierungs-Reaktion in der Zelle von Interesse ist, wurde untersucht. Die Tetrahydrofolsäure-Modelle können die natürlichen, sehr labilen THFS-Derivate auch bei den Enzymen des C_1 -Stoffwechsels ersetzen. Die Enzym-proteine haben zwar eine um 2 bis 3 Zehnerpotenzen geringere Affinität zu den Modellsubstanzen, katalysieren aber mit ihrer Hilfe die gleichen Umsetzungen wie mit THFS. Durch diese einfachen Verbindungen kann daher die Formiat-

24) L. Jaenicke u. E. Brode, Liebigs Ann. Chem. 622, im Druck [1959].
 25) D. Jerchel u. W. Möhle, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 591 [1944].
 26) H. Meerwein, diese Ztschr. 70, 630 [1958].

25) D. Jerchel u. W. Möhle, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 591 [1944].
 26) H. Meerwein, diese Ztschr. 70, 630 [1958].

⁷ M. Metzger, *Arch. Zool. exp. comp.* 76, 688 (1938).

und Formaldehyd-Aktivierung, sowie die Serin-Glycin-Umwandlung und die Formiat-Übertragung bewirkt und gleichzeitig auch Aufschluß über den Mechanismus dieser Enzym-Reaktionen²⁷⁾ erhalten werden.

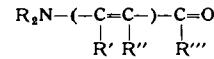
WALTHER JAENICKE, Karlsruhe: *Modellversuche zur Kinetik der photographischen Entwicklung.*

Der Keim des latenten Bildes wird als kurzgeschlossene Elektrode betrachtet, an der anodisch der Entwickler oxydiert, kathodisch das Silberhalogenid reduziert wird. Als Modell dient eine Kette aus blanker Silberanode und silberhalogenid-bedeckter Silberkathode in luftfreier Entwicklerlösung. Mit Hilfe von Kurzschluß-Strom und Mischpotential wurde die Kinetik der Entwicklung durch Hydrochinon, Metol und Paraphenyldiamin untersucht. Für die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion von Entwicklerkonzentration c_E und p_H -Wert ergibt sich: $v = k \cdot c_E^{a} \cdot c_{OH}^b$. Die Exponenten liegen zwischen 0 und 1 und hängen vom p_H -Wert und der Pufferung des Systems ab. Diese Gleichung ist identisch mit den für photographische Schichten gefundenen Beziehungen. Ihre Erfüllung durch das verwendete Modell schließt jedoch eine Reihe früherer Deutungen aus. Die Resultate lassen sich vielmehr quantitativ unter der Voraussetzung ableiten, daß der anodische Vorgang im wesentlichen diffusionsbestimmt ist und damit einer reversiblen polarographischen Kurve folgt, während der kathodische eine zusätzliche Durchtrittshemmung besitzt. Mit der gleichen Vorstellung sind die photographisch und im Modellversuch gefundenen Aktivierungsenergien und ihre Abhängigkeit vom p_H -Wert und vom Halogenid-Gehalt der Lösung sowie die verschiedene Reduktionsgeschwindigkeit der einzelnen Silberhalogenide zu deuten. Hinsichtlich der Wirkung von Sulfit stimmt das Modell nicht in allen Fällen mit der Praxis überein.

J. JANDER und EHRENFRIED SCHMID \dagger , Freiburg/Brsgr.: *Das System Jodstickstoff-Ammoniak²⁸*).

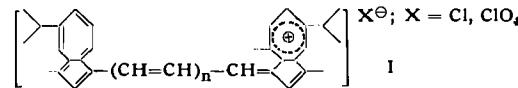
C. H. JUTZ, München: Zwei neue Synthesen von Polyenalen und ungesättigten Ketonen durch Reaktion vinyloger Acylamide (Darstellung des cis-Nonadien-(2,6)als, Veilchenblätteraldehyds).

Die Reaktion von Aryl- und Alkyl-Magnesium-Halogeniden mit vinylogen Acylamiden²⁹⁾ der allg. Formel



erlaubt die Synthese der entspr. α, β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen. Auch substituierte Cyclohexenone und ähnl. sind so darstellbar. Eine Synthese des Veilchenblätteraldehyds [cis-Nonadien-(2.6)-al-(1)] verlief über die Stufen: Hexin-(3)-ol-(1) \rightarrow cis-Hexen-(3)-ol-(1) \rightarrow 1-Chlor-cis-hexen-(3). Grignardierung des letzteren in Tetrahydrofuran und Umsetzen mit 1-N-Methyl-anilino-propen-(1)-al-(3); (Ausb. 75 % d. Th. in der letzten Stufe).

Die Azulenpolyenale, durch Reaktion von vinylogen Formamiden mit Azulen dargestellt³⁰), kondensieren unter den Bedingungen der *Vilsmeier*-Reaktion, wie unabhängig von *K. Hafner*³¹ gefunden wurde, mit weiterem Azulen zu Farbstoff-Salzen. Dargestellt wurde die homologe Reihe der Bis-guajazulenyl-polymerin-Salze I.



$n = 0, \lambda_{\max} 680 \text{ m}\mu; lg\epsilon = 4,8$ $n = 2, \lambda_{\max} 870 \text{ m}\mu; lg\epsilon = 5,4$
 $n = 1, \lambda_{\max} 765 \text{ m}\mu; lg\epsilon = 5,25$ ($n = 0 \text{ u. 1 in Methanol, 2 in Aceton}$)

Ähnlich verhalten sich nach dem gleichen Verfahren dargestellte Polyenale von Heterocyclen, z. B. 1-Methyl-2-phenyl-indol-3-propenal.

Eine Ergänzung zu Befunden von *P. Pfeiffer* und *E. Endres* sowie *M. Strell*, *W. B. Braunbrück* und *L. Reithmayr*³²) stellt die Kondensation vinyl-homologer Formamide (Methyl-anilinopropenal, Zincke-Aldehyd) und verwandter Verbindungen mit C—H-aciden Substanzen (z. B. 2,4,6-Trinitrotoluol, Phenylnitromethan, Cyanessigester, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolone-(5), Anthron, Dime-don usw.) in wasserfreiem Medium in Gegenwart eines Protonen-

- 27) *G. R. Greenberg u. L. Jaenicke, The Chemistry and Biology of Purines, CIBA-Sympos., London 1957, S. 204. F. M. Huennekens, M. J. Osborn u. H. R. Whiteley, Science [Washington] 128, 120 [1958].*

28) Vgl. diese Ztschr. 71, 31 [1959].

29) *C. Jutz, Chem. Ber. 91, 850 [1958].*

30) Diese Ztschr. 70, 270 [1958].

31) *K. Hafner, ebenda 70, 413, 419 [1958].*

32) *P. Pfeiffer u. E. Endres, Chem. Ber. 84, 313 [1951]; M. Strell, W. B. Braunbruck u. L. Reithmayer, Liebigs Ann. Chem. 587, 195 [1954].*

Acceptors (Na-Acetat, Pyridin) mittels Acetanhydrid oder POCl_3 dar. Es entstehen in oft ausgezeichneten Ausbeuten intensiv farbige Verbindungen von Merocyanin-Struktur, formal Derivate des Butadiens-(1.3) und Hexatriens-(1.3.5).

H. KÄMMERER und **H. SCHWEIKERT**, Mainz: *Umsetzungen an höhermolekularen, molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehydkondensaten³³⁾.*

Bei der Reaktion von Phenolen mit Aldehyden entstehen gewöhnlich Harze. Aus diesen Harzen lassen sich meistens nur sehr mühsam kristallisierte Verbindungen abtrennen, die oft nur einen geringen Anteil ausmachen.

Um die Konstitution der nicht auftrennbaren Gemische sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften insbes. in Abhängigkeit vom Molekulargewicht besser und eindeutiger ermitteln zu können, begann **M. Koebner** schon 1933 eine polymerhomologe Reihe aufzubauen. Diese Reihe wurde zum Teil revidiert und bis zu einer Zwölfkernverbindung weitergeführt. An der **Koebner**-Reihe und verwandten Reihen wurden insbes. eine polymeranaloge 100 proz. Acetylierung und Umsetzung mit Diphenyl-harnstoffchlorid sowie eine kettenanaloge Umsetzung zu **Mannich**-Verbindungen untersucht.

Die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt bzw. Löslichkeit, Kristallinität, IR-Spektren) zeigen ein teils erwartetes und teils unerwartetes Verhalten. Die quantitative Auswertung der Versuche ergibt eine Bestätigung bzw. eine Sicherung der angegebenen Konstitution. Bei Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von 1500 lassen sich die phenolischen Hydroxy-Gruppen noch 100 proz. umsetzen.

G. KARAGOUNIS und **G. LIPPOLD**, Freiburg/Brsg.: *Gas-Chromatographische Spaltung racemischer Verbindungen (vorgetr. von G. Karagounis)³⁴⁾.*

P. KARLSON, München: *Zum Tyrosinstoffwechsel der Insekten (mit I. Raecke und A. Schweiger).*

Eines der verbreitetsten Insektenpigmente ist das Melanin, das aus Tyrosin auf bekanntem Wege entsteht. Daneben werden unter der Wirkung der Phenoloxidase Chinone gebildet, die in die Cuticula einwandern und dort im Sinne einer Chinon-Gerbung mit den Proteinen reagieren. Dieser Prozeß wird Sklerotisierung genannt (vgl. *Pryor, Hackman, Dennell* u. a.). Um zu klären, in welchem Umfang Melanin-Bildung und Sklerotisierung am Tyrosinstoffwechsel beteiligt sind, wurde radioaktives Tyrosin in Heuschrecken eines Wild- und eines Albinostammes injiziert und die Radioaktivität in der Cuticula gemessen. Es ergaben sich keine Unterschiede, obwohl 50–60 % der Radioaktivität in der Cuticula lokalisiert waren. Die Chinon-Gerbung der Cuticula spielt offenbar die größte Rolle für den Tyrosin-Stoffwechsel; dies wurde auch für die Pupariumbildung der Fliegenmaden gefunden (75–80 % der Aktivität in der Cuticula). Dieser Prozeß läßt sich durch Schnürung unterbinden, durch Injektion des Insektenhormons Ecdyson hervorrufen; er stellt die wichtigste Testreaktion auf das Hormon dar. Die Einlagerung der Tyrosin-Stoffwechselprodukte erfolgt 16–18 h nach der Hormoninjektion; Kontrolltiere bauten praktisch kein Tyrosin ein. Es war zu vermuten, daß an dieser Reaktion die Tyrosinase (Phenoloxidase) beteiligt war, daß Veränderungen in der Tyrosinase-Aktivität dem Einbau vorausgehen und daß sie vielleicht vom Hormon Ecdyson kontrolliert werden. Die Tyrosinase der Calliphora-Larven wurde deshalb näher untersucht. Sie liegt in den Larven in einer inaktiven Form als Protyrosinase vor; unter der Mitwirkung eines Aktivators wird sie in einem autokatalytischen Prozeß aktiviert. Im Verlauf des letzten Larvenstadiums steigt die erreichbare Endaktivität, während die zur Aktivierung des Systems benötigte Zeit sinkt. Mit der Vorbereitung zur Verpuppung steigt also zumindest die potentielle Aktivität der Tyrosinase. Die Vermutung, daß es sich hierbei um eine frühe Wirkung des Ecdysons handelt, hat sich bisher nicht bestätigen lassen; Schnürungsversuche sprechen eher gegen diese Hypothese des biochemischen Mechanismus der Hormonwirkung.

TH. KAUFFMANN, Darmstadt: *Über eine verbesserte Hydrazinolyse-Methode zur Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren von Proteinen und einige Anwendungen (mit F.-P. Boettcher).*

Bei der von **S. Akabori** und Mitarbb. eingeführten Hydrazinolyse-Methode ist die Trennung der Protein-Hydrazinolysate in Aminosäurehydrazide und die freien, ehemals C-terminalen Aminosäuren mit den bisher angewandten, niedermolekularen Aldehyden erfahrungsgemäß nur unvollkommen möglich.

Die Aminosäuren lassen sich aber vollständig von den Hydrazinen abtrennen, wenn man die Protein-Hydrazinolysate statt mit

³³⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 390 [1958].

³⁴⁾ Vgl. Naturwissenschaften 46, 145 [1959].

einem niedermolekularen Aldehyd mit einer Suspension des nach **R. C. Schulz** und Mitarbb. dargestellten Polyacroleins B3 umsetzt. Die Hydrazide reagieren nämlich schon unter milden Bedingungen (Raumtemp.; $\text{pH} \sim 7$), bei denen noch keine Hydrolyse in Aminosäuren und Hydrazin eintritt, quantitativ mit überschüssigem Polyacrolein B3 unter Bildung wasserlöslicher Hydrazone, aus denen die Aminosäuren mit Wasser leicht ausgewaschen werden können. Die Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren wird dadurch einfach und sicher.

Die verbesserte Hydrazinolyse-Methode wurde auf mehrere Proteine angewandt. Beim Lysozym, das als Testsubstanz diente, wurden in ausgezeichneter Übereinstimmung mit **A. R. Thompson** und anderen Autoren 0,96 Mole C-terminaler Leucin/Mol Protein gefunden. Beim Ovalbumin wurden 0,63 Mole C-terminaler Alanin/Mol Protein nachgewiesen. Bei den Hämoglobinen und Globinen von Pferd und Rind, über deren Carboxyl-Endgruppen nichts bekannt war, ergaben die Bestimmungen innerhalb einer Fehlergrenze von 15 % je 2 Mole C-terminaler Histidin/Mol Protein. Das gleiche wurde beim Menschen-Hämoglobin gefunden, dem **T. H. J. Huisman** und **A. Dozy** auf Grund von Untersuchungen mit der Carboxypeptidase-Methode je einen C-terminalen Histidin- und Tyrosinrest zuschreiben³⁵⁾. Erstmalig wurden Carboxylendgruppen-Bestimmungen an Chloroplastin-Präparaten ausgeführt. Nach den Ergebnissen dieser Bestimmungen enthalten amorphe und kristalline, nach **A. Stoll** und **E. Wiedemann** bzw. nach **S. Takashima** aus Dikotyledonen dargestellte Chloroplastin-Präparate C-terminalale Aminosäuren höchstens in so geringen Konzentrationen, daß sie mit der relativ unempfindlichen Hydrazinolyse-Methode nicht sicher nachweisbar sind.

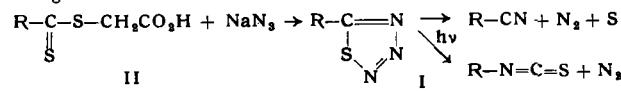
R. KERBER, München: *Die Bildung von polymeren Peroxyden als Copolymerisationsreaktion.*

Bei der radikal-initiierten Polymerisation bilden sich in Anwesenheit von Sauerstoff aus den verschiedensten Monomeren polymere Peroxyde, die alternierend aufgebaut sind. Die Reaktionsfähigkeiten der Monomeren und der entspr. Radikale (Sauerstoff ist in diesem Sinn auch ein Monomeres) lassen sich in das für die Beschreibung von Copolymerisationsreaktionen übliche e- und Q-Schema einordnen.

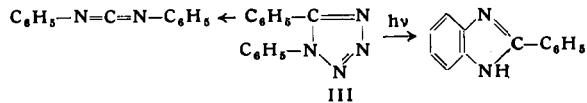
Während an allen anderen bisher untersuchten Copolymerisationssystemen keinerlei Abhängigkeit der Mischpolymerisationsparameter (r_1 und r_2) von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels festgestellt werden konnte, erweist sich die Bildungsgeschwindigkeit der Polyperoxyde als durch die DK des Lösungsmittels beeinflußbar. Die Geschwindigkeitsänderungen, die durch Variation des Lösungsmittels erreicht werden können, sind zwar – verlässlich mit den Unterschieden in den Reaktionsfähigkeiten verschiedener Monomerer – klein, jedoch experimentell eindeutig erfassbar. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Ansätze von **T. Alfrey jr.** und **C. C. Price³⁶⁾), die Wechselwirkungen zwischen effektiven Ladungen im Monomeren und im Radikal als maßgeblich für die Reaktionsfähigkeit annehmen, deuten und stellen damit die erste experimentelle Bestätigung der erwähnten theoretischen Formulierung dar.**

W. KIRMSE, Mainz: *Zur photochemischen und thermischen Stickstoff-Abspaltung aus Heterocyclen.*

Im Anschluß an Arbeiten über 1,2,3-Thiodiazole³⁷⁾ wurden Thiotriazole und Tetrazole untersucht. Sie können als S- und N-Analoga der Carbonsäureazide aufgefaßt werden. Neue Thiotriazole (I) mit $R = \text{Aryl}$ und Benzyl wurden aus aktiven Dithiosäureestern (II) mit NaN_3 erhalten. Sie zerfallen thermisch in Nitrile, N_2 und S; photochemisch entstehen daneben kleine Mengen Senföl.



5-Phenyl-tetrazol liefert (Abspaltung von N_2) 3,6-Diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin und (Abspaltung von $\text{N}_2 + \text{HN}_2$) 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol. 1,5-Diphenyl-tetrazol (III) geht thermisch in Diphenyl-carbodiimid über, photochemisch in 2-Phenylbenzimidazol. Pyrido-tetrazol verhält sich ähnlich dem Phenylazid.

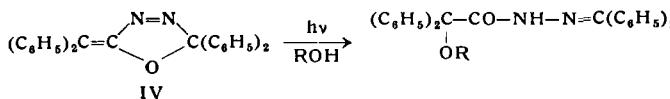


³⁵⁾ Vgl. *Th. Kauffmann* u. *F.-P. Boettcher*, Z. Naturforsch. 13b, 467 [1958].

³⁶⁾ J. Polymer Sci. 2, 101 [1947].

³⁷⁾ *W. Kirmse* u. *L. Horner*, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 [1958].

Tetraphenyl-1,3,4-oxadiazolin³⁸⁾ ist in Wirklichkeit Benzophenonazin-oxyd (Synthese aus Azin + Persäure, IR-Spektrum). Azinoxyde zerfallen im Licht in Carbonyl-Verbindungen und Diazo-Verbindungen. Das Oxadiazolin IV zeigt im Licht neben Zerfall in Diphenyl-keten und Diphenyl-diazomethan Photoaddition von ROH-Verbindungen unter gleichzeitiger Ringöffnung.



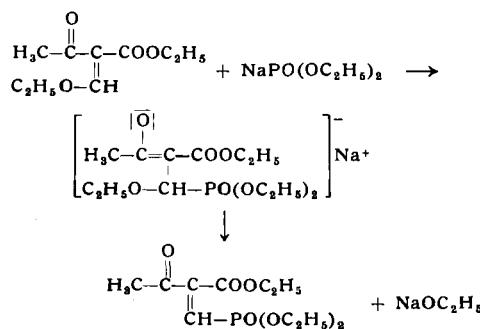
H. L. KRAUSS, München: *Synthese und Reaktionen neuer Chromyl-Verbindungen*.

Aus Fettsäureanhydriden und CrO₃ lassen sich gemischte Anhydride herstellen, die ihrem Verhalten nach den bekannten Chromyl-Verbindungen an die Seite gestellt werden können. Als Prototyp dieser Verbindungen wurde das verhältnismäßig beständige Chromylacetat näher untersucht – eine monomere, lichtempfindliche und an feuchter Luft rauchende Substanz vom Fp 30 °C.

Führt man die zur Etardschen Reaktion analogen Umsetzungen mit Kohlenwasserstoffen aus, so zeigt sich, daß Chromylacetat hier nicht mit dem Chromylechlorid und -fluorid, sondern mit dem tert.-Butylchromat verglichen werden muß: es wird zwar beispielsweise Toluol zu Benzaldehyd oxydiert, aber die Etard-analogen Zwischenprodukte zerfallen offenbar sofort unter Bildung von Gemischen verschiedener Chrom-Komplexe. Diese enthalten, wie magnetische Untersuchungen ergaben, das Metall in der 4-wertigen Stufe; zusammen mit der Analyse konnten sie dadurch als Acyl-Derivate der CrIV-Säure in ortho- und meta-Form identifiziert werden. Die analoge Reaktion mit Chromyl-tert.-Butylat führt zu teilweise veresterten Derivaten der gleichen meta-Säure.

N. KREUTZKAMP, Marburg-L.: *Einige neue Additionsreaktionen des Diäthylphosphits*.

Bei Arbeiten über Carbonyl- und Cyan-phosphonester fand Votr., daß Natrium-diäthylphosphit sehr leicht mit Äthoxymethylen-acetessigester unter 1,4-Addition reagiert und das Anlagerungsprodukt beim Erwärmen oder beim Neutralisieren des Reaktionsgemisches unter Abspaltung von Natriumäthylat in Diäthyl-phosphonmethylen-acetessigester übergeht:



Die Äthoxymethylen-Derivate anderer β-Dicarbonyl-Verbindungen, sowie des Cyanessigesters und des Malodinitrils setzten sich in gleicher Weise mit Diäthylphosphit um, so daß die neue Reaktion die Synthese einer größeren Zahl α,β-ungesättigter Phosphonester gestattet, die alle in β-Stellung durch zwei elektronenanziehende Gruppen substituiert sind. Da die Doppelbindung durch diese Gruppen stark aktiviert ist und infolge dessen nucleophile Reaktionspartner leicht addiert werden, sind die dargestellten Phosphonester wichtige Ausgangsstoffe zur Synthese weiterer, insbes. cyclischer und heterocyclischer Phosphonester. Einige Synthesen dieser Art werden beschrieben.

Ähnlich wie die Äthoxymethylen-Derivate reagieren andere Verbindungen, die Diäthylphosphit zu addieren vermögen und gleichzeitig über eine abspaltbare Äthoxy-Gruppe verfügen. Als Beispiele werden die Umsetzungen mit Iminoäthern und S-Alkylthioharnstoffen beschrieben.

K. KÜHN, Darmstadt: *Veränderung der Intensität der Querstreifen des Kollagens durch Einlagerung von Phosphorwolframsäure und basischen Chrom(III)-Komplexen*.

Durch Behandeln von Kollagenfibrillen mit Phosphorwolframsäure (PWS) und basischen Chrom(III)-salz-Lösungen erhält man eine hochunterteilte Querstreifung. Die wesentliche Wirkung der „Anfärbemittel“ beruht dabei auf einem In-Register-bringen der

³⁸⁾ A. Schönberg u. M. Z. Barakat, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 995 [1938].

Polypeptid-Ketten. Wie Versuche an Kollagen mit systematisch veränderten basischen und sauren Seitenketten zeigen, geschieht das Ordnen bei Phosphorwolframsäure durch Quervernetzung der basischen Seitenketten des Arginins und bei Chrom durch Quervernetzung der sauren Seitenketten der Asparagin- und Glutaminsäure.

Die Masseneinlagerung ist bei Phosphorwolframsäure etwa 10 mal größer als bei Chrom. Dies macht sich bei der photometrischen Ausmessung von Phosphorwolframsäure und Chromfibrillen mit hochunterteilter Querstreifung durch verschiedene Intensitäten einzelner Querstreifen bemerkbar. Durch systematische Untersuchung von Kollagenfibrillen mit verschiedener Masseneinlagerung gelang es, erste Rückschlüsse auf die Aminosäure-Verteilung längs der Querstreifungsperiode zu ziehen. Die Anhäufung von polaren Aminosäuren an bestimmter Stelle der Periode konnte nachgewiesen werden.

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Darmstadt: *Die Teilvorgänge einer Fällungsreaktion (Ergebnisse radiochemischer Untersuchungen der Bariumsulfat-Fällung)* (vorgetr. von K. H. Lieser).

Keimbildung und Kristallwachstum überschneiden sich zeitlich. Während des Kristallwachstums wird unterschieden zwischen einer Periode des Wachstums (Gesamtoberfläche der Kristalle nimmt zu) und einer Periode der Reifung (Gesamtoberfläche der Kristalle nimmt ab). Die Reifung verläuft nach dem von Ostwald diskutierten Mechanismus. Sie prägt sich in einem steilen Abfall der Gesamtoberfläche des Bodenkörpers aus. Zahlenwerte über den Bruchteil des Bodenkörpers, der bei der Reifung wieder in Lösung gelangt, geben ein anschauliches Bild vom Umfang des Reifungsprozesses. Im Anschluß an die Reifung finden nur noch ein Isotopenaustausch an der Oberfläche der Bariumsulfat-Kristalle und eine langsame Rekrystallisation des Bariumsulfats statt.

Die Geschwindigkeiten des Reifungsprozesses und des Isotopenaustausches werden in gleicher Weise durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung (nicht durch Diffusionsvorgänge in der Lösung) bestimmt.

Leitfähigkeitsmessungen erlauben eine Entscheidung zugunsten eines bestimmten Mechanismus für das Kristallwachstum.

Das Verhalten der Mikrokomponente Lanthan während der Bariumsulfat-Fällung wurde getrennt untersucht. Es wird unterschieden zwischen adsorbiertem und eingeschlossenem Lanthan; letzteres wird während der Reifung zum Teil wieder aus dem Bodenkörper ausgeschieden.

E. LIPPERT und H. PRIGGE, Stuttgart: *Tautomerie und Mesomerie einiger N-heterocyclischer Oxy-Verbindungen*.

Ausgehend von Arbeiten von Pfeiderer, Mason u. a. über das Verhalten von Pteidin-Derivaten sowie von früheren eigenen Arbeiten über die Elektronenstruktur vinyloger Amide wurde das Tautomerie-Verhältnis K_t = (Lactam-Form)/(Lactim-Form) einiger Oxypteridine UV-spektroskopisch in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Aus der p_H-Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Lumazin-Derivaten wurden die sehr kleinen basischen Ionisationskonstanten und daraus die K_t-Werte des Lumazins und des 3-Methyl-lumazins berechnet. Diese Verbindungen liegen danach vorwiegend in der Lactam-Form (Amid-Form) vor.

Bei den Methyl-Derivaten des 2,4-Dioxo-7-oxy-1,2,3,4-tetrahydropteridins ist die 7,8-Tautomerie von der Stellung der Methyl-Gruppen abhängig. Methylierung in 1- und/oder 3-Stellung begünstigt die Lactim-Form, in 6-Stellung die Lactam-Form.

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Elektronenspektren und der in amid-artigen Systemen möglichen Resonanzstrukturen gedeutet.

Es wurde auch gezeigt, daß das Mono-Anion aus dem Di-Anion durch Protonierung am N-Atom 3 und das Kation durch Protonierung am 2-ständigen O-Atom des Lumazins gebildet wird. Im Mono-Anion und im Kation tritt eine Ladungsresonanz auf, die gegenüber dem Lumazin eine langwellige Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bewirkt.

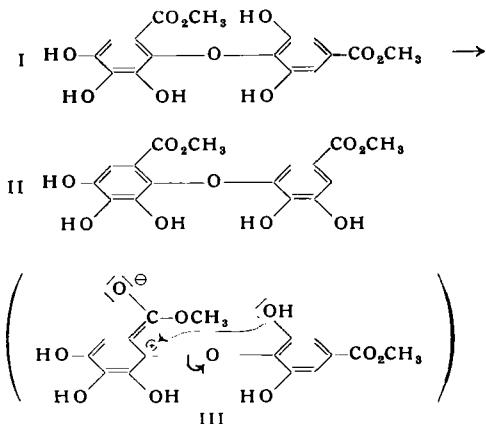
W. LÜTTKE und R. KÜBLER, Freiburg/Br.: *Infrarotsuchungen an isotopen Stickstoff-Verbindungen*³⁹⁾.

WALTER MAYER und H. SCHEUERMANN, Heidelberg: *Über eine Diphenyläther-Umlagerung*.

Synthetisch dargestellter iso-Dehydro-digallussäure-dimethyl-ester (I) lagert sich beim Erwärmen in wässriger Lösung in den Dimethylester der natürlichen Dehydro-digallussäure (II) um.

Es wurde die Bedeutung dieser Umlagerung für die Biogenese der Dehydro-digallussäure dargelegt. Als Reaktionsmechanismus

³⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 576 [1958].



wurde eine durch Mesomeriestabilisierung ermöglichte, vinyloge Acyl-Wanderung (gemäß Formel III) vorgeschlagen und begründet.

J. NICKL, München: *Versuche zur Synthese der β-Tubasäure.*

Eine neue Synthese der β-Tubasäure (5-Hydroxy-2,2-dimethyl-[1,2-chromen]-carbonsäure-(6)), einem Spaltprodukt des Lonchocarpins, gelang ausgehend von der 5-Hydroxy-2,2-dimethylchromanonecarbonsäure-(6). Zur Darstellung dieser letzteren Verbindung wurde die Friedel-Crafts-Reaktion von Resorcin-carbonsäure-(4)-methylester mit β,β-Dimethyl-acrylsäurechlorid untersucht. Hierbei entsteht im wesentlichen, wie bewiesen werden konnte, der 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-chromanonecarbonsäure-(6)-methyl-ester (Ausb. ca. 10 % d. Th.) neben der isomeren 7-Hydroxy-Verbindung (Ausb. ca. 30 % d. Th.). Reduktion der daraus erhaltenen 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-chromanonecarbonsäure-(6) mit Natriumborhydrid und Wasserspaltung lieferte in guter Ausbeute die β-Tubasäure. Auf analoge Weise wurde aus der isomeren 7-Hydroxy-Verbindung die 7-Hydroxy-2,2-dimethyl-[1,2-chromen]-carbonsäure-(6) erhalten.

H. NÖTH und H. BEYER, München: *Beitrag zur Chemie der N-Alkyl-borazane.*

Bei 0 °C reagieren die Alkyl-ammoniumhalogenide mit den Alkali- oder Erdalkaliboranaten in Gegenwart eines Äthers unter Bildung von N-Alkyl-borazanen nach



Nach dieser Methode wurden die Verbindungen des Typs

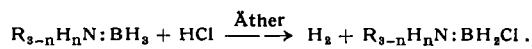
$\text{RH}_2\text{N: BH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{i}-\text{C}_3\text{H}_7, \text{t}-\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ u. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), $\text{R}_2\text{HN: BH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{i}-\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ u. $\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$), sowie

$\text{R}_3\text{N: BH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ u. C_4H_9)

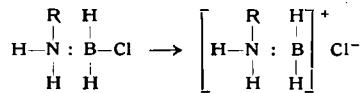
dargestellt und untersucht.

Die in reinem Zustand sehr stabilen, häufig schön kristallisierten Verbindungen lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Dioxan, Äther und Nitrobenzol monomer. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, assoziieren sie. Diese Assoziation wird auf das Dipolmoment der N-Alkylborazane, das an einigen Verbindungen zu 4,4 bis 5,2 Debye gemessen wurde, zurückgeführt, wobei sterische Faktoren der Assoziation entgegenwirken. Die Assoziationsneigung geht von den N-Monoalkyl-borazanen (etwa dimer) über die N-Dialkyl-borazanen zu den N-Trialkyl-borazanen (praktisch monomer) zurück.

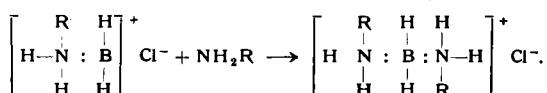
Mit Halogen-Wasserstoff reagieren die Borazane unter Entwicklung von 1 Mol H_2 und Bildung von N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen, z. B. bei Raumtemperatur:



Diese feuchtigkeitsempfindlichen Borazane befinden sich offenbar mit den Borazen-hydrohalogeniden in einem Gleichgewicht



da sie z. B. mit Aminen unter Bildung von „Borazyl“-ammonium-halogeniden reagieren können:



Diese Strukturauffassung wird durch Halogenaustrauschreaktionen und durch Komplexierung des Chlorid-Anions zum Tetrachloroferrat, bzw. Tetrachloroaluminat, sowie durch IR- und Röntgenuntersuchungen belegt. Die Darstellung von Borazylammonium-boranaten- $[(\text{RNH}_2)_2\text{BH}_2]$ $[\text{BH}_4^-]$ – durch Umsetzung von Borazylammonium-chloriden mit Lithiumboranat – gelang nicht. In diesem Falle bildet sich das entsprechende Borazan.

H. PLIENINGER, ROLFF FISCHER, W. LWOWSKI, A. BRACK, H. KOBEL und A. HOFMANN, Heidelberg und Basel⁴⁰: *Beitrag zur Biosynthese der Mutterkorn-Alkaloide.*

Nach einer Bemerkung von Geib⁴¹) soll es möglich sein, Heterocyclen wie Pyrrol und Indol durch Erhitzen in schwerem Wasser auf hohe Temperaturen unter Zusatz von Alkali zu deuterieren.

Beim Erhitzen von 10 g Indol mit 25 g 97,98-proz. D_2O und 200 mg NaOH auf 300 °C entsteht ein deuteriertes Indol (45 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, Ausb.: 90 %), aus dem über Gramin durch Umsatz mit Formylaminomalonester⁴²) ein Tryptophan mit 22,5 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ gewonnen wurde.

Zur Messung des Deuterium-Gehaltes wurden die Proben (ca. 50 mg) im Quarzrohr wie bei der CH-Bestimmung verbrannt, das Wasser auf ausgeglühtem Natriumcarbonat ausgefroren und wieder aufgetaut, um noch darin enthaltene Salpetersäure und salpetrige Säure zu binden. Beim Abdampfen im Hochvakuum und erneutem Ausfrieren erhält man 95 % des entstandenen Wassers in einer für die IR-Auswertung⁴³) bei 3,98 μ genügend reinen Qualität. Die Auswertung im Leitz-Spektrometer in der Arsensulfid-Zelle ergab die besten Werte bei etwa 2 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (ca. 5–10 % Meßfehler).

Aus dem Fehlen der Absorption bei 13,3–13,6 μ im IR-Spektrum des deuterierten Tryptophans kann man erkennen, daß der überwiegende Teil des Tryptophans in mindestens einer Kernstellung deuteriert ist.

Zwei Experimentalarbeiten befassen sich mit dem Versuch, markiertes Tryptophan in Mutterkorn-(Ergot-)alkaloide einzubauen. K. Mothes, F. Weygand und Mitarb.⁴⁴) verwendeten DL-Tryptophan-[β -¹⁴C], welches sie in die Internodien von Roggenpflanzen nach vorheriger Beimpfung mit *Claviceps purpurea* einspritzten. Eine allerdings sehr geringe Aktivität in den isolierten Alkaloiden machte den Einbau von Tryptophan wahrscheinlich.

Eine amerikanische Arbeitsgruppe⁴⁵) konnte diese Ergebnisse unter Benutzung von $[\alpha$ -¹⁴C]-markiertem, $[\gamma\alpha$ -¹⁴C]-markiertem und $[\beta\gamma$ -¹⁴C]-markiertem Tryptophan trotz ähnlicher Versuchsbedingungen nicht bestätigen.

Wir haben ähnliche Versuche mit deuteriertem DL-Tryptophan durchgeführt (22,5 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$), das wir der saprophytischen Kultur des Mutterkornpilzes von *Pennisetum typhoideum* Rich. zugesetzt haben.

Die aus zwei Versuchen isolierten Rohalkaloide enthielten 2,7 bzw. 3,9 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$. Tryptophan war papierchromatographisch nicht nachweisbar. Das aus der zweiten Probe des Rohalkaloids isolierte Elymoclavin hatte einen Gehalt von 3,5 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, das Agroclavin 4,3 % $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$.

Die Versuche zeigen eindeutig, daß der Indolkern des Tryptophans in die Mutterkornalkaloide von *Pennisetum typhoideum* Rich. eingebaut wird. Die Rate der Aufnahme ist ungewöhnlich hoch.

Die Untersuchung wird mit spezifisch markiertem Tryptophan fortgesetzt.

Diskussion: F. Weygand, München: Wir haben die Versuche über die Biosynthese der Mutterkornalkaloide⁴⁶) fortgesetzt. Es hat sich u. a. ergeben, daß in saprophytischen Kulturen mit DL-Tryptophan-[β -¹⁴C] Einbauraten bis etwa 50 % in Elymoclavin erzielt wurden⁴⁷), während mit carboxyl-¹⁴C-markiertem Tryptophan die Clavine praktisch nicht radioaktiv waren⁴⁸). Die Carboxyl-Gruppe wird also eliminiert. Wir hatten ferner in Erwägung gezogen, daß die noch fehlenden 5-C-Atome durch die Mevalonsäure geliefert werden könnten⁴⁹). Ein erster Versuch mit Mevalonsäure-[2 -¹⁴C] ergab für Elymoclavin eine spez. Einbaurate von 16 %⁴⁸). Abbauversuche mit dem isolierten ¹⁴C-markierten Elymoclavin sind im Gange.

⁴⁰) Chemisches Institut der Universität Heidelberg und pharmazeutisch-chemisches Laboratorium der Sandoz AG., Basel. (Der Inhalt dieses Vortrages war am 19. März 1959 der Redaktion dieser Zeitschrift zunächst als Zuschrift eingereicht worden.)

⁴¹) Z. Elektrochem. 44, 13 [1938].

⁴²) H. Hellmann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 284, 163 [1948].

⁴³) V. Thornton u. S. E. Condon, Analytic. Chem. 22, 690 [1950]; N. R. Brenner u. R. W. Walter, The Perkin-Elmer Instruments News for Science and Industry 6, 1 [1952].

⁴⁴) K. Mothes, F. Weygand, D. Gröger u. H. Grisebach, Z. Naturforsch. 13b, 41 [1958].

⁴⁵) R. J. Suhadolnik, L. M. Henderson, J. B. Hanson u. Y. H. Loo, J. Amer. chem. Soc. 80, 3153 [1958].

⁴⁶) K. Mothes, F. Weygand, D. Gröger u. H. Grisebach, Z. Naturforsch. 13b, 41 [1958].

⁴⁷) D. Gröger, K. Mothes, H. Wendt u. F. Weygand, ebenda, im Druck.

⁴⁸) Unveröffentlicht.

F.R. R. PREUSS und J. JANSHEN, Freiburg: Zum Criegeeschen Zwischenprodukt $R-Pb(OAc)_3$ der Bleitetraacetat-*Oxydation*.

Nach R. Criegee sollen bei der Reaktion organischer Verbindungen mit Bleitetraacetat blei-organische Zwischenprodukte der Art $R-Pb\equiv(OAc)_3$ auftreten.

Bei der Umsetzung von Resorcin-dimethyläther mit Bleitetraacetat in benzolischer Lösung bei 80 °C konnte nunmehr eine derartige Verbindung, das 2,4-Dimethoxyphenyl-bleitriacetat (I), gefaßt werden.

Verbindung I liefert beim Erhitzen in Eisessig neben der berechneten Menge Blei(II)-acetat rund 30% Resorcin-dimethyläther, ferner CO_2 , $HCHO$, einen blauroten Farbstoff, sowie 1-Acetoxy-2,4-dimethoxybenzol, 1-Acetoxy-2,6-dimethoxybenzol, 1-Acetoxy-3-methoxybenzol, 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2,4-Dimethoxy-benzosäure.

Alle diese Verbindungen weiden auch bei der direkten Umsetzung von Resorcin-dimethyläther mit Bleitetraacetat in Eisessig bei erhöhter Temperatur erhalten.

H.-L. SCHERFF und GÜNTER HERRMANN, Mainz: Reinigung wägbarer Mengen Protactinium-231 durch Lösungsmittelextraktion (vorgetr. von G. Herrmann).

Bei der erstmaligen Darstellung einer größeren Menge des Elements Protactinium benutzten Graue und Käding⁴⁹ ein auf von Grosse⁵⁰ zurückgehendes Verfahren: Das Protactinium wurde aus stark saurer Lösung an Zirkonphosphat ausgefällt und dadurch von den begleitenden Elementen abgetrennt. Zur Protactinium-Zirkon-Trennung wurde Zirkon als $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ fraktioniert kristallisiert; Protactinium bleibt dabei in Lösung. Neben 500 mg reinem Pa erhielten Graue und Käding 200 mg unreines Pa, von dem uns ein Teil zur Verfügung stand. Nach der Röntgenfluoreszenzanalyse handelt es sich um praktisch reines Zirkonphosphat mit etwa 10% Pa. Zur Reinigung dieses Präparates wurde eine Lösungsmittelextraktion aus stark saurer Lösung benutzt. Dazu wurde die Extraktion von Protactinium, Zirkon, Niob und Tantal aus Salzsäure, Salzsäure-Flußsäure und Salzsäure-Oxalsäure mit Tri-n-butyl-phosphat, Tri-n-octylphosphinoxyd und Diisobutylcarbinol untersucht. Letzteres – von Moore⁵¹ zur Isolierung von kurzlebigem ^{233}Pa aus bestrahltem Thorium empfohlen – ergab die besten Resultate; in 6 n HCl wurde ein Verteilungskoeffizient von ca. 10³ für Pa und <10⁻⁴ für Zr gefunden. Nb und Ta werden in geringer Menge extrahiert, sie können durch Extraktion mit Diisobutylcarbinol aus 6 n HCl, 0,3 bis 1,0 m an HF, entfernt werden. Der Verteilungskoeffizient für Pa beträgt in diesem Falle ca. 10⁻³. Danach wird zur Herstellung von wägbaren Mengen ^{231}Pa folgendes Verfahren vorgeschlagen: 1. Mitfällung an Zirkonphosphat, Aufschluß mit NaOH und $KHSO_4$, 2. Extraktion von Nb und Ta mit Diisobutylcarbinol aus 6 n HCl – 0,3 bis 1,0 m HF, 3. Sättigung der wässrigen Phase mit $AlCl_3$, Extraktion des Pa mit Diisobutylcarbinol. Auf diesem Wege in Milligramm-Mengen hergestelltes ^{231}Pa ist frei von Elementen oberhalb des Titans (Röntgenfluoreszenzanalyse) und radiochemischen Verunreinigungen durch Folgeprodukte. Versuche, die etwas unbequeme Anreicherung an Zirkon-phosphat durch leichter lösliche Zirkon-Niederschläge – etwa Zirkonmandelat⁵² – zu ersetzen, sind im Gange.

H. SCHILDKN ECHT und H. VETTER, Erlangen: Die Trennung organischer Mischkristalle durch Mikro-Zonenschmelzen.

Das Zonenschmelzen ist eine Art kontinuierlich verlaufendes, fraktioniertes Umkristallisieren aus der Schmelze. Es muß demnach auch für die Trennung von Stoffgemischen verwendet werden können, wenn sich die Komponenten im Schmelzpunkt unterscheiden und nicht als Eutektikum vorliegen. Bislang hat man in der Hauptsache organische, kristallisierbare Stoffe extrem gereinigt⁵³; eine eigentliche Stofftrennung aber ist noch nicht versucht worden. Vortr. haben nun mit einer neuen, 20-stufigen Mikro-Zonenschmelzapparatur systematisch – und vor allem unter Berücksichtigung des für das Zonenschmelzen wichtigen Zustandsdiagramms – das „Zonentrennen“ von Mischkristallsystemen homologer Fettalkohole studiert. Es gelang die präparative Trennung eines Gemisches von 20% Eikosanol und 80% Hexakosanol. Die anfänglich mit einer bereits beschriebenen Ringzonenschmelzapparatur⁵⁴) durchgeführte Zonenschmelze zeigte besonders gut

⁴⁹ G. Graue u. H. Käding, Naturwissenschaften 22, 386 [1934]; diese Ztschr. 47, 650 [1934].

⁵⁰ A. von Grosse, Naturwissenschaften 15, 766 [1927]; Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 235 [1928].

⁵¹ F. L. Moore, Analytic. Chem. 29, 1956 [1957].

⁵² J. E. Starik u. L. D. Scheidina, Zh. neorgan. Khimii 3, 139 [1958].

⁵³ W. G. Pfann: „Zone melting“, John Wiley & Sons, Inc., New York 1958. H. Schildknecht, Habilitationsschrift, Erlangen 1958. Vgl. auch H. Schildknecht u. Mitarb., „Eis-Zonenschmelzen“, diese Ztschr. 69, 634 [1957].

⁵⁴ H. Schildknecht, Z. Naturforsch. 12b, 23 [1957].

den starken Einfluß des Temperaturgradienten zwischen Kühlung und Heizung auf den Trenneffekt organischer Substanzmischungen. Der Fortgang der Trennung in der Mikro-Apparatur wurde an Hand des mit Hilfe der Mikro-Thermoanalyse aufgestellten Zustandsdiagrammes der beiden Alkohole verfolgt. Damit wurde zugleich begonnen, die Grundlagen für eine ungefähre Vorhersage des Verhaltens von Stoffgemischen beim Zonenschmelzen zu schaffen. Weiterhin war es möglich, durch die Mikrozonenschmelze die sonst schwer zugängliche Soliduskurve in Ergänzung zur Liquiduskurve des genannten Systems $C_{20}H_{41}OH/C_{26}H_{53}OH$ exakt zu bestimmen.

MAX SCHMIDT und H. SCHMIDBAUER, München: Über Alkylsilyl-Verbindungen verschiedener Schwefelsäuren.

Folgende neue Silanolester der Schwefelsäure und ihrer Derivate wurden dargestellt: Dimethyl-silylsulfat $[(CH_3)_3SiSO_4]_2$, bis-Trimeethylsilyl-dimethylsilyl-disulfat $(CH_3)_3SiSO_4[(CH_3)_3SiSO_4]_2Si(CH_3)_3$, Methyl-silylsulfat $[(CH_3)_3Si]_2(SO_4)_2$, Trimethyl-silyl-methylsulfat $(CH_3)_3SiOSO_3CH_3$, Dimethyl-silyl-bis-methylsulfat $(CH_3)_2Si(OSO_3CH_3)_2$, Dimethyl-chlorsilyl-methylsulfat $(CH_3)_2SiCl(OSO_3CH_3)_2$, Methyl-silyl-tris-methylsulfat $CH_3Si(OSO_3CH_3)_3$, Trimethyl-silylbenzolsulfonat $(CH_3)_3Si(O_3SC_6H_5)_2$, Dimethyl-silyldibenzolsulfonat $(CH_3)_2Si(O_3SC_6H_5)_2$, Methyl-silyltribenzol-sulfonat $CH_3Si(O_3SC_6H_5)_3$, Trimethyl-silyl-diäthyl-amidosulfat $(CH_3)_3SiO_3SN(C_2H_5)_2$, Trimethyl-silylchlorosulfonat $(CH_3)_3SiO_3SCl$, Dimethyl-silyldichlersulfonat $(CH_3)_2Si(O_3SCl)_2$, Dimethyl-chlorsilylchlorosulfonat $(CH_3)_2SiCl(O_3SCl)$ und Trimethyl-silylfluorsulfonat $(CH_3)_3Si(O_3SF)$. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich nach verschiedenen Verfahren in präparativen Mengen gewinnen. Häufig führt die Umsetzung der Alkylhalogenosilane mit den entsprechenden freien Säuren unter Wasserausschluß zum Ziel. Genau so allgemein anwendbar ist die Anlagerung von SO_3 an die Gruppierungen Si–O–Si, Si–OR, Si–NR₂ und Si–Hal, wobei sich die Addukte zu den Estern umlagern.

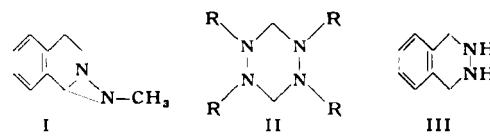
Die größtenteils unzersetzte destillierbaren Verbindungen sind äußerst hydrolyseempfindlich. Ihre Reaktionen mit Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Chlorwasserstoff wurden untersucht. Die neuen Verbindungen zerfallen bei höheren Temperaturen unter Bildung von SO_3 und hochmolekularen Siliconen, woraus sich eine Darstellungsmethode für Polysiloxane ohne Hydrolyse ergibt. Die Zusammenhänge zwischen den neuen Estern werden an Hand einiger Reaktionsschemen diskutiert.

ULRICH SCHMIDT und P. GRAFEN, Freiburg/Br.: Neue Synthesen der α -Liponsäure (vorgetr. von U. Schmidt).

Anlagerung von Adipinsäureäthylester-chlorid an Acetylen, Umsetzung mit alkoholischer Lauge und Hydrieren des β -Dicarbonyl-Derivates lieferte 8-Methoxy-6-hydroxy-octansäure-äthylester (I). – Umsetzung von Vinyl-äthyl-äther mit dem Acetal des Adipinaldehyd-säureesters und folgende Hydrierung führte zu 6,8-Dihydroxy-octansäure-äthylester (II). – I und II sowie verschiedene andere Äther und Ester der 6,8-Dihydroxy-octansäure wurden über das Bis-isothiuronium-salz in α -Liponsäure umgewandelt. – Die besonders guten Ausbeuten bei der Umsetzung der in 6-Stellung acetylierten 6,8-Dihydroxy-octansäure-Derivate gestatteten Rückschlüsse auf den Chemismus der Solvolyse sekundärer Ester in konzentrierter Jodwasserstoffsäure.

ERNST SCHMITZ, Berlin-Adlershof: Neues über heterocyclische Verbindungen des Hydrazins.

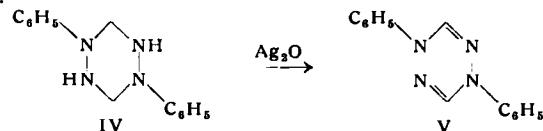
Eine neue Synthese des C–N–N-Dreirings gelingt durch Umsetzung von 3,4-Dihydro-isochinolin mit N-Chlor-methylamin⁵⁵). Es entsteht das cyclische Hydrazin-Derivat I, dessen Bildungsmechanismus diskutiert wurde.



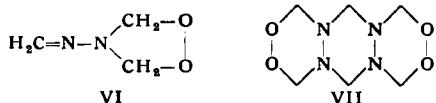
Derivate des Hexahydro-tetrazins II bilden sich leicht aus N,N'-Dialkylhydrazinen und Formaldehyd in alkalischer Lösung ($R = CH_3; C_2H_5; i-C_3H_7$). Entsprechend reagiert Tetrahydrophthalazin III mit Formaldehyd zum Bis-(o-xylylen)-hexahydro-tetrazin, dessen quantitative Abscheidung zu einer selektiven Formaldehyd-Bestimmung dienen kann, da andere Aldehyde nicht mit III reagieren.

⁵⁵ E. Schmitz, diese Ztschr. 71, 127 [1959].

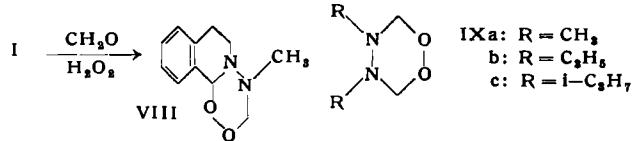
Das sog. dimere Formaldehyd-phenylhydrazone (Walker, 1888) wurde als 1,4-Diphenyl-hexahydro-tetrazin IV erkannt. IV läßt sich zum bereits bekannten Dihydro-tetrazin-Derivat V dehydrieren.



Ein von *v. Girselwald* und *Siegens* 1921 beschriebenes Peroxyd aus Hydrazin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd, von den Autoren gemäß VI formuliert, hat doppeltes Molgewicht und die Konstitution VII. VII enthält zweimal einen bisher unbekannten Heterocyclus mit zwei O- und zwei N-Atomen. Als Derivat des



neuen Ringsystems wird die Verbindung VIII aus I mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd bei p_H 5 erhalten. Aus Dialkylhydrazinen entstehen bei p_H 5 mit CH_3O/H_2O_2 in einer Art



Mannich-Reaktion die cyclischen Peroxyde IXa-c als bei tiefer Temperatur kristalline Verbindungen

ROLF C. SCHULZ, Mainz: Die Cannizzaro-Reaktion bei Polyacroleinen.

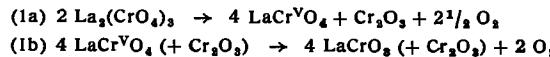
Es wurde auf einige Besonderheiten hingewiesen, die bei Reaktionen mit Polymeren zu berücksichtigen sind (Kettenabbau, Vernetzung, Löslichkeitseigenschaften, räumliche Anordnung der reaktiven Gruppen). Ein Beispiel dafür, daß eine Reaktion beim Polymeren durch die besondere Anordnung der reaktiven Gruppen begünstigt wird, ist die Cannizzaro-Reaktion des Polyacroleins.

Da Polyacrolein in jedem Grundbaustein ein α -ständiges H-Atom trägt, sollte man erwarten, daß durch die Einwirkung von Natronlauge eine Aldol-Kondensation eintritt. Es kann aber gezeigt werden, daß eine polymere Hydroxycarbonsäure bzw. deren Natriumsalz entsteht. Das Natriumsalz kann durch Dialyse und Gefriertrocknung isoliert werden. Die durch Elektrodialyse gewonnene freie Hydroxycarbonsäure geht durch intermolekulare Veresterung leicht in einen unlöslichen Zustand über. Die Disproportionierung verläuft auch im festen Zustand an der Oberfläche kompakter Preßlinge.

Die Bevorzugung der Cannizzaro-Reaktion vor der Aldol-Kondensation wird durch die Bindungsart der Aldehyd-Gruppen im Polyacrolein erklärt.

H. SCHWARZ, Karlsruhe: Darstellung von Lanthanchromat (V), $LaCrO_4$.

Im Rahmen von Arbeiten über kristallchemische Beziehungen zwischen Chromaten (V) und (VI) wurde die thermische Zersetzung von Lanthanchromat (VI), $La_2(CrO_4)_3$, mit Hilfe einer Thermoanalyse untersucht. Der Abbau dieser Verbindung verläuft mit fortschreitender Temperatur in 2 Stufen, entsprechend den Gleichungen (1a) und (1b):



$LaCrVO_4$ konnte isoliert und der thermogravimetrische Befund durch röntgenographische und chemische Analyse unterstützt werden. Durch Zumischen von La_2O_3 in möglichst aktiver Form (am besten als Nitrathydrat) gelang die Reindarstellung von $LaCrO_4$ nach Gleichung (2):



$LaCrO_4$ ist ein dunkelgrünes mikrokristallines Pulver. Es ist, verglichen mit den bisher bekannten Chromaten (V), thermisch wenig stabil, gegenüber hydrolytischen Einflüssen aber von bemerkenswerter Stabilität. In struktureller Hinsicht besteht eine weitgehende Analogie zu den entspr. Verbindungen des V, As(V) und P, aber auch zu $SrCrO_4$ und $KLa(CrO_4)_3$. Die engen Strukturbeziehungen zwischen Chromaten (V) und (VI) vom gleichen Formeltyp bestehen bei vergleichbarer Größe des Kations offenbar recht allgemein, wie, neben anderen Untersuchungen, die kürzlich gelungene Darstellung von $NdCrVO_4$ mit $CaCrO_4$ -Struktur zeigt.

G. SIEBERT, Mainz: Reaktionswege von Phospho-enolpyruvat im Stoffwechsel.

Durch Vergleich der Spaltung von β -Glycerophosphat und Phosphoenolpyruvat bei verschiedenen Reinheitsstufen des Enzyms, sowie durch Messung der Aktivierungsenergien mit gereinigten Enzymen wird bewiesen, daß das Phosphoenolpyruvat spaltende Enzym tierischer Gewebe mit der alkalischen Phosphatase identisch ist. Für diese Versuche wird z.T. ein neuer optischer Test auf Phosphatasen benutzt. Die phosphatatische Spaltung von Phosphoenolpyruvat führt zu Pyruvat und Orthophosphat, im Gegensatz zu dem Umsatz von Phosphoenolpyruvat durch Pyruvatkinase zu Pyruvat und Adenosintriphosphat.

Durch Messung der Aktivitäten und Affinitätskonstanten von Pyruvatkinase und Phosphatasen in Abhängigkeit vom p_H wird am Beispiel von Ratteniere und Rattendarm gezeigt, daß alkalische Phosphatase tatsächlich mit Pyruvatkinase um das gemeinsame Substrat Phosphoenolpyruvat konkurrieren kann, da Phosphatase eine 50 bis 100 mal bessere Affinität zu Phosphoenolpyruvat besitzt als Pyruvatkinase, so daß die an sich wesentlich geringere Aktivität der Phosphatase durch die höhere Affinität mehr als wettgemacht wird.

Bestimmungen der aktuellen Phosphoenol-pyruvat-Konzentration in Niere und Darm geben Werte zwischen 1 und $4 \cdot 10^{-5}$ molar, die damit also im Bereich der Dissoziationskonstante der alkalischen Phosphatase liegen.

Als Konsequenzen der Untersuchungen wurden erörtert: 1. Entwicklung eines weiteren Nebenschlusses der Glykolyse. 2. Verlust von 50 % der Energieausbeute der Glykolyse, wenn Phosphatasen interferieren. 3. Erste Möglichkeit, der alkalischen Phosphatase eine physiologische Rolle im Stoffwechsel zuzuschreiben. 4. Rückwirkungen auf den Phosphat-Haushalt der Zelle.

H. A. STAAB, Heidelberg: Reaktionen mit N,N' -Carbonyl-di-imidazol (mit *W. Rohr*, *K. Wendel* und *M. Lüking*).

In Fortführung früherer Arbeiten⁵⁶⁾ wurden weitere Synthesen mit N,N' -Carbonyl-di-imidazol entwickelt. Analog den Ester- und Amid-Synthesen lassen sich auch Säurehydrazide aus den Carbonsäuren herstellen, indem man dem äquimolaren Reaktionsansatz aus Carbonsäuren und N,N' -Carbonyl-di-imidazol nach Aufören der CO_2 -Entwicklung bei Zimmertemperatur das betreffende Hydrazin hinzugibt. Zur Synthese der unsubstituierten Hydrazide (z. B. des Benzoesäure-hydrazids, des Isonicotinsäure-hydrazids) kann Hydrazin-hydrat verwendet werden, da in nicht-wässrigen Lösungsmitteln die Hydrazinolyse des intermediär gebildeten Imidazolids gegenüber der Hydrolyse bevorzugt ist. Sulfonsäuren reagieren mit N,N' -Carbonyl-di-imidazol bei nur wenig erhöhten Temperaturen unter CO_2 -Entwicklung zu den N-Sulfuryl-imidazolinen, deren glatt verlaufende Aminolyse einen neuen Weg in die Gruppe der Sulfonamide eröffnet.

Nach der Imidazolid-Methode wurden ferner pharmakologisch interessierende Ester des tumorhemmenden "Tetramins"⁵⁷⁾ erhalten, das wegen der Säureempfindlichkeit seines Äthylenimiringes mit den üblichen Veresterungsmethoden nicht verestert werden kann.

C. H. Tamm, Basel: Untersuchungen an 1-oxygenierlen Steroiden.

Behandlung von 3β -Benzoyloxy-cholesten-(1) mit neutralem Al_2O_3 ergab drei Reaktionsprodukte: Cholestan-1(3)- (durch Elimination), Cholesten-1(1)-ol-(3 α) (durch Substitution) und Cholesten-2(1)-ol-(1 α) (durch Allylumlagerung und Substitution), deren Konstitution bewiesen wird. Mit Hilfe von ^{18}O -Markierung ließ sich zeigen, daß in Cholesten-1(1)-ol-(3 α) der Sauerstoff nicht aus dem Benzoat-Rest des Ausgangsmaterials, sondern aus dem Al_2O_3 stammt. Es liegt eine nucleophile Substitution vor. Analog wandelt sich auch das epimere 3α -Benzoyloxy-cholesten-(1) in Cholesten-1(1)-ol-(3 β) um. Die entspr. gesättigten Benzoate waren an Al_2O_3 wesentlich stabiler. In geringem Maße trat Elimination zu Cholesten-2(1) und Versiefung zu den freien Alkoholen unter Erhaltung der Konfiguration ein.

3α -Hydroxy- und 3α -Acetoxy-cholesten-(1) lieferten mit Perbenzoësäure (im Gegensatz zu den 3β -Verbindungen) beide die 1,2 α -Epoxide.

Monobromierung von Cholestan-1(1)-ol ergab 2α -Brom-cholestan-1(1)-ol, das seinerseits mit Na-Äthylat in die 1,2-Seco-cholestan-1,2-disäure überging. Eine Ringkontraktion durch Faworski-Reaktion wurde nicht beobachtet. Oxydation von Cholestan-diol-(1 α , 3 β) mit CrO_3 -Eisessig ergab die 1,3-Seco-cholestan-1,3-disäure, während mit CrO_3 -Pyridin Cholestan-dion-(1,3) gebildet wurde. Letzteres lieferte mit CH_3N_3 zwei isomere Enoläther. Alle Stoffe wurden durch UV- und IR-Spektren charakterisiert und ihre Konstitution begründet.

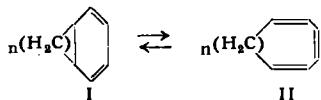
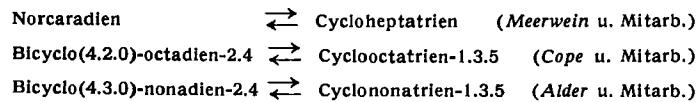
⁵⁶⁾ *H. A. Staab*, diese Ztschr. 71, 194 [1959]; dort weitere Literaturangaben.

⁵⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 222 [1959].

Isonitrile lassen sich durch Wasserabspaltung aus N-monosubstituierten Formamiden bequem und in guter Ausbeute darstellen. Methyl-isocyan ist außerdem durch thermische Zersetzung des Eisen(II)-formiat-methyl-isocyanid-Komplexes gut zugänglich. Dieser Komplex läßt sich durch Methylieren von K-Ferrocyanid mit Dimethylsulfat und anschließende doppelte Umsetzung mit Na-formiat in Methanol darstellen. Isonitrile können mit eingestellter Natriumpolysulfid-Lösung titrimetrisch bestimmt werden. Isonitrile sind befähigt am „zweiwertigen Kohlenstoff“ ionische Reaktionspartner zu addieren unter primärer Bildung von Imino-Verbindungen. So lagern Isonitrile Säurechloride unter Bildung von α -Ketosäure-imidchloriden an, die in einigen Fällen isoliert werden konnten. α -Ketosäure-imidchloride reagieren mit Wasser und Aminen unter Durchlaufen eines dreigliedrigen Ringes je nach Konstitution unter Hydrolyse oder Abspaltung von Kohlenmonoxid resp. Isonitril zu Carbonsäure- oder α -Ketocarbonsäure-amiden. Reaktionspartner von Carboniumion-Charakter können auch unter Einbau zugesetzter nucleophiler Agenzien (Wasser, Azid, Thiosulfat, Rhodanid, Carboxylat usw.) addiert werden, wobei Carbonimid-Derivate gebildet werden, die teilweise sekundär weiter reagieren. Hierbei ist die Ausbeute an Sekundärprodukten durchweg sehr gut. Analog addieren sich Grignard-Verbindungen an Isonitrile unter Bildung von Imino-acyl-magnesiumhalogeniden, die teils unter Dimerisierung, teils unter Addition von Isonitril weiter reagieren.

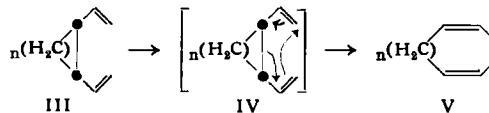
E. VOGEL, Karlsruhe: Thermische Isomerisierungen von cis- und trans-1,2-Divinylcycloalkanen.

Die Lage der valenztautomeren Gleichgewichte in den Systemen



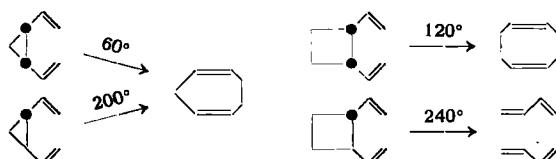
wird nach Untersuchungen von Alder durch die Baeyer-Spannung (klassische Spannung) in den bicyclischen Systemen (I) bestimmt.

Vortr. fand, daß in der homologen Reihe der bislang unbekannten cis-1,2-Divinyl-cycloalkane (III) ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Ringspannung und der Umlagerungstendenz in die entspr. monocyclischen Systeme (V) besteht.



cis-1,2-Divinyl-cyclopropan isomerisiert sich ebenso wie Norcaradien schon unter Bildungsbedingungen zum Siebenring (Cycloheptadien-1,4). Auch cis-1,2-Divinyl-cyclobutan und Bicyclo(4.2.0)-octadien-2,4 sind in ihrer Stabilität vergleichbar. Andererseits zeigt weder cis-1,2-Divinyl-cyclopentan noch Bicyclo(4.3.0)-nonadien-2,4 die Tendenz, sich in den nunmehr im nichtklassischen Sinne gespannten Neunring umzuwandeln.

In den trans-1,2-Divinyl-cycloalkanen mit kleinen Ringen sind die sterischen Voraussetzungen für die Ausbildung des cyclischen Übergangszustands (IV) der obigen Umlagerungsreaktion nicht erfüllt. Die Isomerisierung von trans-1,2-Divinyl-cyclopropan zum Cycloheptadien-1,4 gelingt daher erst bei 200 °C. Trans-1,2-Divinyl-cyclobutan lagert sich auch bei höherer Temperatur nicht in den Achtring um, sondern zerfällt in zwei Moleküle Butadien.

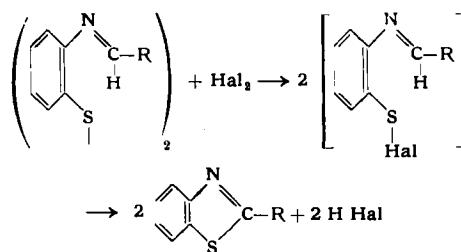


Die Mechanismen dieser thermischen Isomerisierungen wurden diskutiert.

ADOLF WAGNER, Stuttgart: Eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Thia-Verbindungen.

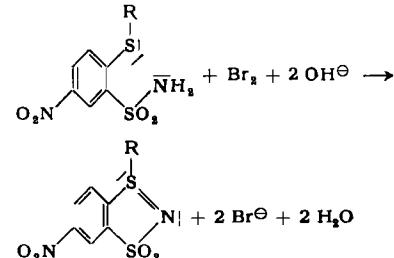
Es wurden die Schiffschen Basen von o,o'-Diamino-diphenyl-disulfiden mit aromatischen Aldehyden hergestellt. In diesen Verbindungen läßt sich die Disulfid-Brücke mit Halogen spalten. Die

zu erwartenden Sulfensäurehalogenide sind instabil und reagieren intramolekular mit der Azin-Gruppierung. Unter Abspaltung von



Halogenwasserstoff entstehen 2-aryl-substituierte Benzthiazole. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten hängen vom Halogen ab.

Werden 2-Alkyl- oder 2-Arylmercapto-5-nitrobenzol-sulfonamide mit Brom und Alkali oder tert. Aminen umgesetzt, so bilden sich nach



in guten Ausbeuten cyclische Sulfinimine. Diese 1-substituierten 5-Nitro-1H-1,3,2-benzodithiazol-3-dioxyde sind im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen in Alkali unlöslich. Daneben wurden bisher auch 5-Acetamino- und 5-Methyl-Derivate dieses neuen Ringsystems dargestellt.

K. WALLENFELS und M. GELLRICH, Freiburg/B.: Dimere Dihydropyridine (vorgetr. von M. Gellrich).

Quartäre Pyridiniumsalze von Derivaten der Isonicotinsäure bilden bei der potentiometrischen Titration mit Chrom(II)-acetat in alkalischer Lösung Dihydropyridyl-Radikale mit sehr negativem Redox-Potential, die durch ausgedehnte Ein-Elektron-Mesomerie stabilisiert sind. Bei Salzen des Nicotinsäureamids, die als DPN⁺-Modelle untersucht wurden, ist die Radikalstufe potentiometrisch nicht erfassbar. Als Endprodukte der Reduktion – auch mit Mg-Pulver und mit verkupfertem Zn-Staub – wurden aus drei am Ringstickstoff verschoben substituierten DPN⁺-Modellen kristallisierte Verbindungen isoliert, die auf Grund des Jod-Verbrauchs, des Molekulargewichts nach der katalytischen Perhydrierung und des zweibandigen Absorptionspektrums als N,N'-Dialkyl-3,3'-dicarbamoyl-1,6,1',6'-tetrahydro-6,6'-dipyridyle formuliert werden. Ihre Oxydation, die zu 2 Mol Pyridiniumsalz führt, erfolgt durch chinoide Farbstoffe und Viologene sehr viel rascher als bei den monomeren DPNH-Modellen. Durch Malachitgrün werden dagegen nur die letzteren dehydriert. Diese Ergebnisse sprechen erneut dafür, daß DPN⁺/DPNH-Oxydo-Reduktionen bevorzugt nach einem nichtradikalischen Mechanismus verlaufen.

ARMIN WEISS, E. MICHAEL und ALARICH WEISS, Darmstadt: Zur innerkristallinen Quellung von Desoxyribonucleinsäuren, kettenförmigen Polyphosphaten, Poly-d-galacturonsäure und Poly-d-mannuronsäure.

Wie röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben, gehorcht die zweidimensionale, innerkristalline Quellung von Verbindungen mit Fadenmolekülen, wie z. B. kettenförmigen Polyphosphaten, Poly-d-galacturonsäure, Poly-d-mannuronsäure, Desoxyribonucleinsäure, Pektinen, Quecksilberamidosulfonaten und Quecksilbersulfosalicylsäure ähnlichen Gesetzen wie die eindimensionale, innerkristalline Quellung von Schichtverbindungen. Die Quellungseigenschaften werden im wesentlichen bestimmt von der Art der austauschbaren Ionen, der Flächendichte dieser Ionen, der Elektrolytkonzentration in der Quellungsflüssigkeit und der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den quellenden Baueinheiten einerseits und den austauschbaren Ionen bzw. den Molekülen der Quellungsflüssigkeit andererseits. Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung oder in der Konstitution treten gegenüber diesen Faktoren zurück.

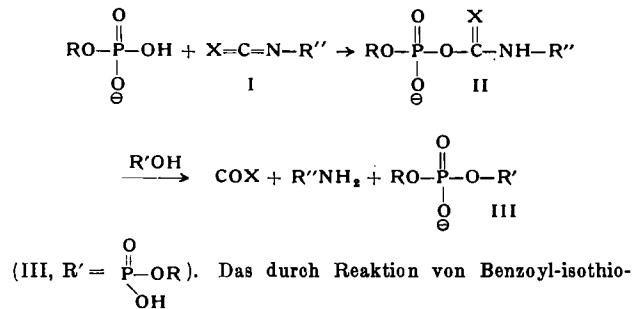
Das Quellungsverhalten der Desoxyribonucleinate läßt die sonst nur schwierig verständlichen hydrodynamischen und kolloidchemischen Eigenschaften einfach verstehen. Chemische Reaktionen und

Ionen, von denen bekannt ist, daß sie die Mutationshäufigkeit stark erhöhen, beeinflussen auch die geordnete Quellung der Desoxyribonucleinsäure besonders auffällig.

A. WELLER, Stuttgart: *Fremdsalzeffekte bei schnellen Reaktionen*⁵⁸.

M. WINTER und H.-J. BALDAUF, Heidelberg: *Darstellung und Reaktionsweisen von Carbamylphosphaten* (vorgetragen von H. J. Baldauf).

Monoester-phosphorsäuren lagern sich an organische Isocyanate und Acylisothiocyanate an, wobei sich substituierte Carbamylphosphate (II) bilden. Diese reagieren mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten



W. ZEIL, H. FISCHER, W. METZGER, K. WAGNER und J. HAASE, Karlsruhe: *Dielektrische Untersuchungen an Lösungen im Bereich von 1000 bis 30 000 MHz*.

An 9-Nitroanthracen, 9-Bromphenanthren und Fluoren wurden die dielektrischen Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bestimmt. Als Lösungsmittel dienten Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan. Gemessen wurde bei 20, 40 und 60 °C; der Meßbereich lag zwischen 1000 und 30 000 MHz. Die Ergebnisse wurden interpretiert nach der Theorie von Kauzman-Eyring, d. h. nach der Theorie der Rotationsplatzwechselvorgänge. Die errechneten Werte der Aktivierungsenthalpie nehmen zu mit der Größe Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und mit dem Dipolmoment des gelösten Stoffes. Damit wird wahrscheinlich, daß die Aktivierungsenthalpie bestimmt ist durch zwischenmolekulare Kräfte (Debye-Kraft). Die negative Aktivierungsentropie nimmt zu mit dem nach verschiedenen Methoden berechneten freien Volumen des Lösungsmittels und entspricht damit der Deutung, wie sie von Müller und Levi gegeben wird. Die in der Literatur vorliegenden Daten von vergleichbaren Molekülen in den genannten Lösungsmitteln fügen sich vollauf in diese Vorstellungen ein.

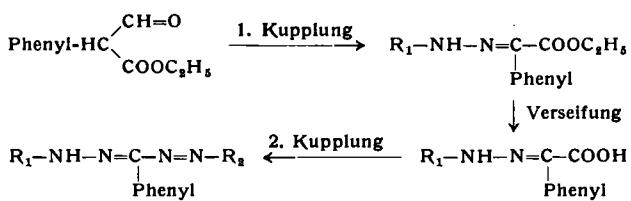
HERBERT ZIEGLER, Tertre (Belgien): *Neue Formazan-Farbstoffe*.

Methine der allgem. Formel $\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{Y}$, in der X und Y elektronensaugende Substituenten bedeuten, kuppeln an der aktivierte Methin-Gruppe mit zwei Diazonium-Kationen und liefern unter Abspaltung der Reste X und Y 3-Aryl-formazane.

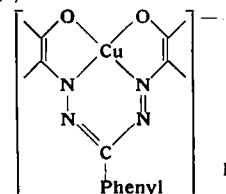
Werden zwei leicht austauschbare Reste als Aktivierungssubstituenten miteinander kombiniert, z. B. eine Formyl-Gruppe und eine freie Carboxyl-Gruppe, so erfolgen die zwei Azokupplungen gleichzeitig und führen zu symmetrischen Formazanen. Ist hingegen einer der beiden Elektronenacceptoren relativ fest an die Methin-Gruppe gebunden, so finden die zwei Kupplungen in zwei

⁵⁸ Vgl. diese Ztschr. 71, 165 [1959].

getrennten Stufen statt, und es können auch asymmetrische 3-Aryl-formazane erhalten werden, z. B. nach folgendem Schema:



Diese Darstellungsmethode ist besonders in jenen Fällen von Interesse, wo die für die übliche Formazan-Darstellung nach der Hydrazin-Methode erforderlichen Hydrazine $\text{R}_1-\text{NH}-\text{NH}_2$ schwer zugänglich sind. Es wurden derart die Metallkomplexe der 1,5-Bis-(2'-hydroxy-aryl)-3-aryl-formazane zugänglich, die sich – analog den Beobachtungen in der Azoreihe – als wesentlich stabiler erwiesen als jene der entspr. o,o'-Dicarboxy und o-Hydroxy-o'-carboxy-formazane. Die Kupfer- und Nickelkomplexe dieser neuen Formazan-Derivate eignen sich hervorragend für die Woll-echt-färbung aus schwach saurem und neutralem Bad. Je nach den endständigen Systemen R_1 und R_2 sowie deren Substituenten färben die Kupferkomplexe die Faser in blauen bis grünen Tönen, die Nickelkomplexe in bordeaux, violetten, marineblauen, braunen und grauen Tönen. Sofern diese Farbstoffe keine ionogenen Substituenten enthalten, sind sie tricyclische, einfach geladene anionische Farbkomplexe (I).



W. ZILLIG, W. KRONE und D. SCHACHTSCHABEL, München: *Untersuchungen zum Mechanismus der Protein-Biosynthese an einem zellfreien System aus Escherichia coli*.

Durch differentielle Ultrazentrifugation aus Homogenaten von *Escherichia coli* isolierte Ribonucleo-proteidpartikel (RNP) bauen in Gegenwart von aminosäure-aktivierenden Enzymen, Adenosintriphosphat und löslichen Ribonucleinsäuren (l-RNS) radioaktiv markierte Aminosäuren ins Protein ein. Die enzymatische Beladung der l-RNS mit verschiedenen Aminosäuren wird durch Einwirkung von HNO_3 in sehr unterschiedlicher Weise beeinflußt. Der letzte Schritt, die Übertragung des Aminoacyl-Restes von Aminoacyl-l-RNS ins Protein der Partikel, läßt sich auch isoliert durchführen. Enzyme und Faktoren aus dem Überstand sind dazu nicht erforderlich. Die Übertragung läßt sich durch p-Chloromercuribenzoat hemmen, durch Glutathion wieder in Gang bringen. Äthylen-diaminotetraessigsäure hemmt auch in Gegenwart von überschüssigem Mg^{2+} .

Aus den RNP (Mcl.-Gew. = 1,8 und $0,9 \cdot 10^6$) lassen sich durch eine Phenol-Methode hochmolekulare Ribonucleinsäuren ($M \approx 1$ und $0,5 \cdot 10^6$), die etwa 50 % des Gewichts der Partikel ausmachen, isolieren. Durch Spaltung mit Äthylendiaminotetraessigsäure, die auf der Entfernung des für die strukturelle Integrität der Partikel notwendigen Mg^{2+} beruht, läßt sich die RNS ebenfalls hochmolekular freisetzen. Der Proteanteil der Partikel ($M \leq 17000$) wird dabei frei und kann elektrophoretisch fraktioniert werden. Die RNS ist mit Polyaminen (Putrescin, Cadaverin, 1,3-Diaminopropan u. a., bei Leber-RNP anstelle von Putrescin Spermidin) beladen. Die Basen sind integrierende Strukturbestandteile der Partikel. Auf 2 bis 3 Phosphorsäurereste der RNS entfällt eine Polyamin-Aminogruppe.

Durch Harnstoff, Guanidin, Acetamid, Formamid, Kreatin, Lysin läßt sich eine latente Ribonuclease, die die hochmolekulare RNS sehr schnell bis zu den cyclischen Nucleosid-2'-3'-phosphaten abbaut, aktivieren. Die Aktivierung wird durch Putrescin kompetitiv verhindert.

Außerdem enthalten die Partikel unpolare Oligonucleotide niedriger Molgewichts, an die Aminosäuren in carboxylaktivierter Form gebunden sind.

[VB 183]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen

3. April 1959, Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

H. DIBBERN, Krefeld: *Über moderne Butterungs- und Verarbeitungsmethoden.*

Zur Butterherstellung strebt man ein kontinuierliches Verfahren an. Die Mängel der früher verwendeten Butterfässer aus Holz mit Holzknetwalzen wurden durch die modernen Butterfertiger aus Chrom-Nickel-Stahl behoben. Alle Formen (Kubus-, Kegel-, Kreiselfertiger usw.) arbeiten ohne Knetwalzen. Die Ergebnisse hinsichtlich Keimfreimachen, Korrosion, Innehaltung und feine Verteilung des Wassergehaltes sind sehr befriedigend.

In Deutschland ist das kontinuierliche Fritz-Butterungsverfahren weit verbreitet. Man kann nach ihm Süßrahmbutter, aber auch Butter mit Sauerrahmcharakter herstellen.

B. RÖSSLER, Krefeld: *Das neue Lebensmittelgesetz, seine Auswirkungen auf die Lebensmittelüberwachung und der Ausbau der Lebensmittelkontrolle.*

Nach der Novelle zum Lebensmittelgesetz sind grundsätzlich alle Fremdstoffe in Lebensmitteln verboten. Ausnahmen können durch noch zu erlassende Verordnungen gestattet werden. Nicht geregelt sind im Gesetz die Mindestanforderungen an die einzelnen Lebensmittel.

Durch die Neufassung des § 6 ist das Zurücklassen von Gegenproben obligatorisch geworden. Es wurde auf die Schwierigkeiten, die der Lebensmittelüberwachung, aber auch den Herstellern dadurch entstehen, und auf die erhöhten Kosten bei der Probeentnahme aufmerksam gemacht.

Für den notwendigen Ausbau der Lebensmittelkontrolle wurden Personalerhöhung der Untersuchungsanstalten und bessere apparative Ausstattungen gefordert. Auch der Ausbildung des Nachwuchses ist verstärkte Beachtung zu schenken. Eine Studienreform mit neuen Prüfungsbestimmungen und neue, von der Pharmazie getrennte lebensmittelchemische Universitätsinstitute sind dringend erforderlich.

ANITA MENGER, Detmold: *Versuche über die Säuregradbestimmung in Teigwarenrohstoffen und Teigwaren.*

In der Teigwaren-Verordnung ist zur Bestimmung des Säuregrades bei Teigwaren die Methode *Kreis-Aragon* vorgeschrieben (Titration in heißer, wässriger Suspension). In den meisten Mühlen wird dagegen die Säuregradbestimmung in den Getreiderohstoffen nach dem Verfahren von *Schulerud* ermittelt (Titration eines mit 67-proz. Äthanol gewonnenen Extraktes). Wegen des verschiedenen Lösungsvermögens der beiden Solventien kommt man zu verschiedenen Ergebnissen; es ist nicht möglich, Umrechnungsfaktoren anzugeben. Um möglichst alle am Gesamtsäuregehalt beteiligten Stoffe (saure Phosphate, Milch-, Äpfel-, Fettsäuren u. a.) zu erfassen, wird eine Extraktion mit 50 vol.-proz. Äthanol empfohlen. Nach der offiziellen italienischen Methode extrahiert man 4 g Substanz mit 100 ml 50 vol.-proz. neutralisiertem Äthanol 3 h und titriert in einem aliquoten Filtratanteil mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein. Die von *Schulerud* für Mehl angegebene Extraktionszeit von 5 bis 15 min ist auf jeden Fall für Teigwarenpulver und Durummahlerzeugnisse zu kurz.

F. W. MÜLLER, Bielefeld: *Erfahrungen mit der Oxyprolin-Methode.*

Schwierigkeiten bei der Oxyprolin-Bestimmung nach *Möhler*¹⁾ lassen sich beheben: Proben mit größeren Sehnen lassen sich im Starmix nicht ohne weiteres homogenisieren. Es wird vorgeschlagen, die in Würfel zerschnittene Probe bei -20°C in einer Kühltruhe einzufrieren, anschließend mit einem Hammer grob zu zerkleinern und dann unter Zugabe von Trockeneis im Starmix zu pulvieren. Man erhält ein einigermaßen homogenes, trockenes Pulver, das die Sehnen als feine Fasern enthält.

Zur Hydrolyse muß einwandfreies Zinn(II)-chlorid verwendet werden. Der Isopropylalkohol muß sehr rein sein oder aber frisch destilliert werden. Die Konzentrationen der Reagentien sind möglichst genau einzuhalten. Die neutralisierten Hydrolysate sind nur beschränkt haltbar.

Empfohlene Verdünnungen:

Brüh- und Kochwürste 10 : 100
Mettwürste, Würstchen, Dauerwürste 15 : 100
Brühwürste, einfache Qualität 8 : 100

Zur Messung soll der Oxyprolin-Gehalt der Lösung 10 bis 20 γ betragen. Es empfiehlt sich, zur Sicherung der Ergebnisse Standardlösungen von 10 und 20 γ Oxyprolin mitlaufen zu lassen und

¹⁾ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 106, 438 [1957].

deren Extinktionen der Berechnung zu Grunde zu legen. Die Farblösungen werden vor der Messung sofort nach dem Abkühlen filtriert.

Als vorläufige Grenzzahlen wurden zur Diskussion gestellt: Bratwürste, Mettwürste, Würstchen, Dauerwurst 25 %, Brühwürste und Dauerwurst, einfache Qualität 35 % Bindegewebe-weiß im Gesamteiweiß. [VB 192]

Stärke-Tagung in Detmold

Die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. veranstaltete vom 21. bis zum 23. April 1959 in Detmold ihre 10. Stärke-Tagung, an der 322 Besucher teilnahmen, davon 137 aus dem Auslande.

Aus den Vorträgen:

M. ULMANN und **F. SCHIERBAUM**, Potsdam-Rehbrücke: *Über das Verhalten von Stärke gegenüber organischen Lösungsmitteln.*

Analog zu den Inclusionszellulosen *Staudingers* konnte auch bei Stärke die Fähigkeit zur Inclusion organischer Lösungsmittel nachgewiesen werden. Behandelt man wasserhaltige native oder handelsübliche Stärke mit hydrophilen organischen Lösungsmitteln, so wird das Wasser aus der Stärke verdrängt. Anschließend gelingt es selbst unter kräftigen Trocknungsbedingungen nicht, das Lösungsmittel vollständig aus der Stärke zu entfernen. Dasselbe trifft zu, wenn man das hydrophile durch ein hydrophobes Lösungsmittel verdrängt und letzteres zu entfernen sucht. In feuchter Atmosphäre oder bei Suspendierung der Stärke in Wasser gibt diese dagegen das Lösungsmittel schnell ab. Günstige Bedingungen für die Gewinnung von Inclusionenstärken sind vorherige Wassersättigung und anschließende Siedehitzbehandlung der Stärke mit dem Lösungsmittel. Die includierte Lösungsmittelmenge ist von seiner Natur abhängig. Aus dem Befund, daß durch Trocknen vorher entwässerte Stärke keinen nennenswerten Inclusionseffekt zeigt, wird gefolgt, daß die Stärke bei Wassersättigung eine begrenzte Auflösung ihres strukturellen Gefüges erfährt. Die Verdrängung des Quellungswassers durch Lösungsmittel führt offenbar zu Hohlräumen zwischen den Kettenmolekülen der Stärke, in denen das Lösungsmittel auch bei einer Trocknung teilweise eingeschlossen bleibt.

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): *Über lösliche Stärken erhalten durch γ -Strahlung.*

Durch γ -Bestrahlung von getrockneter Kartoffelstärke mit 2 Millionen rep wurde eine Form von löslicher Stärke dargestellt. Diese Stärkeform wurde durch den Vortr. näher charakterisiert und mit im Handel befindlichen Stärken verglichen. Die Anwendbarkeit bei der Papierfabrikation ist untersucht worden.

S. WINKLER, Berlin: *Bestimmung des Phosphorsäure-Gehaltes der Kartoffelstärke auf komplexometrischem Wege.*

Für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure ist es notwendig, daß zunächst die reinen, sekundären Metallphosphatstärken vorliegen. Diese können entweder durch einen direkten Ionenaustausch bei pH 8 bis 9 mit verdünnten Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallsalzlösungen gewonnen werden oder durch Abspaltung sämtlicher Metalle der Phosphorsäure-Gruppe mit verdünnter Säure und danach folgendem Umsatz mit schwach alkalischem Lösungen der genannten Elektrolyte. Die quantitative Abspaltung der Metalle führt zu den reinen Wasserstoffionen-Stärken, die sich mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle quantitativ zu den primären oder sekundären Metallphosphatstärken umsetzen lassen. Für die Bestimmung der Phosphorsäure sind besonders die Calciumphosphat-Stärken gut geeignet, da das Calcium nach Abspaltung mit 0,05 n HCl durch komplexometrische Titration sehr genau bestimmt werden kann.

J. HOFSTEDE, Groningen: *Versuche zur Adsorption von Methylenblau an Stärken verschiedenen Phosphatgehaltes.*

Versuche hatten gezeigt, daß zwischen dem Phosphat-Gehalt und dem Adsorptionsvermögen der Stärke für Methylenblau ein gewisser Zusammenhang besteht. In Ca-Stärken umgewandelte Stärkemuster wurden mit verschiedenen konzentrierten Methylenblau-Lösungen behandelt und die Extinktion der Gleichgewichtslösungen gemessen. Dabei zeigte sich, daß der Adsorptionsverlauf durch die Gas-Adsorptionsisotherme von *Langmuir* befriedigend beschrieben wird. Unter dieser Voraussetzung wurden für verschiedene Muster charakteristische Neigungswinkel bestimmt, aus denen sich der Wert der maximalen Adsorption ableiten läßt. Diese Werte gegen den Phosphat-Gehalt der einzelnen Muster aufgetragen ergab eine Gerade, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Daraus wird geschlossen, daß bei Abwesenheit von Phosphat praktisch kein Methylenblau an Stärke adsorbiert wird und daß die Adsorption annähernd linear dem Gehalt der Stärke an negativen Gruppen verläuft. [VB 191]