System gegenüber dem von II (λ_{max} = 265 mμ; ε = 3600) eine langwellige Verschiebung zeigt, stimmen die UV-Spektren des Anhydrids VIII (λ_{max} = 274 mμ; ε = 2800) und von I (λ_{max} = 274 mμ; ε = 3340) sehr gut überein.

Bei vorsichtiger Hydrolyse des Anhydrids VIII (15 °C) bildete sich nahezu quantitativ die Säure VI zurück. Die Fixierung des Bicyclo[4.2.0]octan-Systems im Anhydrid ist also hauptsächlich auf die als Klammer wirkende Anhydridbrücke zurückzuführen. VII ist somit zumindest bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig[3]).

Eingegangen am 21. April 1961 [Z 79]

[1]) *A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp* u. *E. R. Trumbull*, J. Amer. chem. Soc. *74*, 4867 [1952]. — [2]) *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager* u. *T. Toepel*, Liebigs Ann. Chem. *560*, 1 [1948]; *A. C. Cope* u. *M. Burg*, J. Amer. chem. Soc. *74*, 168 [1952]; Privatmitteilung von *A. C. Cope*, zitiert von *E. R. Lippincott* u. *R. C. Lord*, J. Amer. chem. Soc. *79*, 567 [1957]; *D. E. Ayer* u. *G. H. Büchi*, Chem. Abstr. *52*, 2904 [1958]. [3]) Über analoge Umlagerungen bei dem valenzisomeren System Bicyclo[4.1.0]heptadien-(2.4) — Cycloheptatrien berichteten kürzlich *J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall* und *A. Eschenmoser*, Helv. chim. Acta *44*, 540 [1961].

Chemismus der Reaktivfarbstoffe

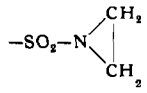
Zu diesem Beitrag, Angew. Chem. *73*, 125 [1961], gingen die beiden folgenden Anmerkungen ein:

In Ergänzung zu den Angaben auf Seite 126 der Arbeit sei darauf hingewiesen, daß an der Ausarbeitung des Sortimentes der ®Cibalanbrillantfarbstoffe ein aus mehreren Chemikern bestehendes Team[1]) beteiligt war.

H. Zollinger

Ergänzend möchte ich darauf hinweisen, daß in DRP. 743766 vom 19. 4. 1940, DBP. 859185 vom 4. 2. 1942 (Erfinder: *H. Schweitzer* und *O. Bayer*) und DBP. 899536 vom 15. 12. 1951 (Erfinder: *R. Stüsser* und *O. Bayer*) die Herstellung von Reaktivfarbstoffen für Wolle beschrieben ist. Es handelt sich hierbei um Azofarbstoffe, die zwei mal den Rest $-SO_2-NH-CH_2-CH_2-Cl$ enthalten.

Wir begannen damit, wie aktenmäßig festgelegt ist, Farbstoffe mit dem Rest



aufzubauen. Diese sollten gut egalisieren und nach dem Aufziehen mit der Wolle reagieren. In der Tat wurden so saure Wollfarbstoffe mit einem hervorragenden Egalisiervermögen und einer ausgezeichneten Waschechtheit erhalten. Wegen der geringen Haltbarkeit der Sulfoäthylenimid-Gruppierung, stellten wir dann Farbstoffe mit dem Sulfochloräthylamid-Rest her, nachdem *E. Tietze* an Modellversuchen festgestellt hatte, daß sich diese Gruppierung durch Einwirkung von Alkalien leicht in das Äthylenimid-Derivat überführen läßt. Diese Farbstoffe verhalten sich coloristisch genau so wie die Sulfoäthylenimid-Derivate. (Darauf ist auch ausdrücklich in dem FIAT-Report 1313/III, S. 104 u. ff. hingewiesen).

Diese Arbeiten mußten damals leider wegen der Kriegsverhältnisse eingestellt werden und wurden dann später nicht mehr aufgenommen.

O. Bayer, Leverkusen [Z 77]

[1]) Vgl. z. B. DBP. 1001437 vom 28. 1. 1953, DBP. 959748 vom 10. 8. 1953, DBP. 1017303 vom 20. 8. 1953, DBP. 1007451 vom 30. 7. 1954, DBP. 1047339 vom 10. 5. 1955.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

11. Februar 1961 in Freiburg (Schweiz)

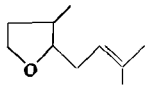
Aus den Vorträgen:

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: *Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes.*

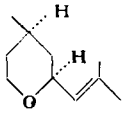
Im angereicherten Extrakt von *Amanita phalloides* lassen sich papierchromatographisch 8 Komponenten nachweisen, die mit Zimtaldehyd-HCl violette und blaue Farbreaktionen geben. Von ihnen sind bisher sechs charakterisiert und als toxisch erkannt worden. Man kann nach dem UV-Spektrum zwei Klassen unterscheiden: die Phalloidin-Gruppe mit den Komponenten Phalloidin, Phalloin und dem jüngst isolierten Phallacidin (*H. Schnabel*) und die Amanitin-Gruppe mit α-, β- und γ-Amanitin. Die erste Gruppe weist eine weitgehend ähnliche Struktur auf, wobei sich die Vertreter durch den Oxydationszustand einer Leucin- bzw. Threonin-Seitenkette unterscheiden. Das Oxydationsprodukt des Threonins, Hydroxy-asparaginsäure, findet sich im Phallacidin, außerdem Valin an Stelle eines Alanins als Baustein des cyclischen, durch S überbrückten Heptapeptids. Oxydative Abwandlungen am intakten Phalloidin (Ketophalloidin), Desmethylphalloin führen nicht zum Verlust der Toxicität, hingegen verschwindet diese, sobald eine Ringbindung geöffnet wird. Bei den Amanitinen ist die Struktur noch nicht völlig geklärt. β-Amanitin kann nach der Methode der gemischten Anhydride mit NH_3 in sein Amid, α-Amanitin, verwandelt werden. Schließlich wurden biogenetische Zusammenhänge zwischen den lactonisierenden γ-Hydroxysäuren der Pilzgifte und der aus Farn isolierten γ-Methyl-γ-hydroxyglutaminsäure diskutiert.

C. F. SEIDEL, Genf: *Die Konstitution des Oxyds $C_{10}H_{18}O$ aus bulgarischem Rosenöl.*

Dem von *Seidel* und *Stoll* 1951 aus bulgarischem Rosenöl isolierten linksdrehenden Monoterpenoxyd $C_{10}H_{18}O$ wurde damals auf Grund der Resultate des oxydativen Abbaus die Konstitution eines 3-Methyl-2-[3′-methyl-2′-butenyl]-tetrahydrofurans (I) zuerteilt.



I



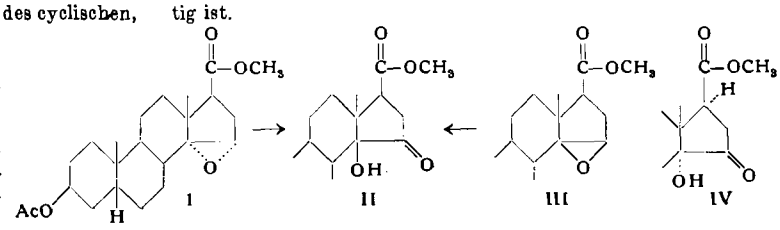
II

Die beiden synthetisch hergestellten cis- und trans-Formen von I erwiesen sich jedoch auf Grund ihrer Infrarotspektren als verschieden vom natürlichen Oxyd.

Die Revision der Konstitution mit Hilfe des Massenspektrums und des Kernresonanzspektrums führte zur Struktur II des (−)cis-4-Methyl-2[2′-methyl-1′-propenyl]-tetrahydropyrans. Der oxydative Abbau des natürlichen Oxyds ist mit dieser Formel vereinbar. Die Konstitution II wurde bestätigt durch die Synthese des enantiomeren Oxyds aus (+)-Citronellol.

A. LARDON und *T. REICHSTEIN*, Basel: *Umlagerungen an 14-Hydroxysteroiden.*

Der α-Epoxy-ester I bildet mit CrO_3 in wäßriger Essigsäure einen Ketol-ester[1,2]), für den die Formeln II und IV diskutiert wurden. Dieser wird ebenso aus dem isomeren β-Epoxy-ester III erhalten[1]). Es konnte jetzt bewiesen werden, daß Formel II richtig ist.



I II III IV

P. BAUDET, Genf: *Über aus Lactobacillus casei isolierte Peptide, die am Tetrahydropterin gebunden sind.*

Ein Zellextrakt aus *Lactobacillus casei* ATCC 7469 enthält eine Fraktion mit Acyltetrahydropteryl-Eigenschaften. Elektrophoretisch läßt sie sich in zwei Unterfraktionen teilen. Diese zeigen im UV-Spektrum die gleichen Eigenschaften wie das Rohprodukt. Sie setzen nach vollständiger Hydrolyse durch Salzsäure wie das Rohprodukt Aminosäuren frei. Die Reduktion durch Zinkpulver setzt p-Amino-benzoylglutaminsäure frei. Ihr Verhalten im alkalischen Milieu, ersichtlich durch UV-Spektrophotometrie, und der Nachweis von p-Aminobenzoylglutaminsäure lassen vermuten, daß der Acylrest in 5-Stellung des Tetrahydropteryl-Kerns fixiert und daß dieser Rest durch eine Peptidkomponente charakterisiert ist.

[1]) *H. Linde* u. *K. Meyer*, Helv. chim. Acta *42*, 807 [1959].
[2]) *A. Lardon, H. P. Sigg* u. *T. Reichstein*, ebenda *42*, 1457 [1959].