

129–131 °C; IR 5,65, 5,87 μ ; UV 474 m μ , Methanol). Nach den IR- und UV-Spektren beider Farbstoffe und ihrer Acetate und analog zur Konstitution der Orceinfarbstoffe²⁾ besitzen sie die Formeln III und IV und werden β -Hydroxy- und β -Amino-resorcin genannt.

Die Verknüpfungsstellen der seitenständigen Resorcin-Reste erkennen man aus der Synthese von III durch Oxydation von II in Ammoniak mit Kalium-nitrosodisulfonat.

III und IV wurden neben 50 % I auch aus dem Indikator Lackmoid³⁾ (Riedel de Haen, Merck) isoliert, der aus I mit Nitrit oder Wasserstoffperoxyd und Ammoniak gewonnen wird. Die Wechselwirkung der OH-Gruppen in 2,2'-Stellung zur Biphenyl-Verknüpfung erhöht bei III die Acidität um mehr als 2 pK-Einheiten⁴⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

Eingegangen am 5. Mai 1961 [Z 91]

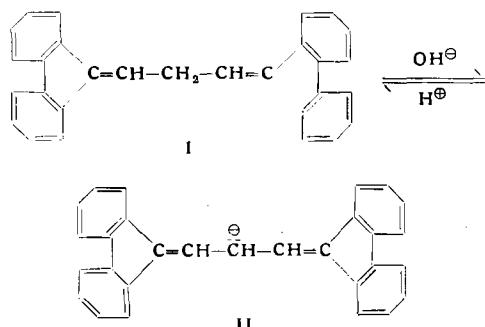
¹⁾ XIV. Mitteil. über Orceinfarbstoffe; XIII. Mitteil. H. Musso u. S. P. Mannsfeld, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ H. Musso u. H. Beecken, Chem. Ber. 90, 2150 [1957]; H. Musso u. H. Krämer, Chem. Ber. 91, 2001 [1958]. — ³⁾ M. C. Traub u. C. Hock, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2615 [1884]; R. Benedikt u. P. Julius, Mh. Chemie 5, 534 [1884]; C. Wurster, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2938 [1887]. — ⁴⁾ Vgl. H. Musso u. H.-G. Matthies, Chem. Ber. 94, 356 [1961].

Über einen ungewöhnlich aciden Kohlenwasserstoff

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. HERBERT FISCHER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Aus Propargyl-di-magnesiumbromid und Fluoren erhält man das 1,5-Bis-diphenyl-pentin-(2)-diol-(1,5), welches nach Hydrierung der Dreifachbindung und Wasserabspaltung in das 1,5-Bis-diphenylpentadien-(1,4) (I) übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff ($C_{29}H_{20}$, hell ockerfarbige Nadeln, Fp 180 °C, λ_{max} in Chloroform 258, 320 m μ) zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Beweglichkeit des Methylenwasserstoffes aus. Schon n/10 wässrige Lauge überführt das in Tetrahydrofuran gelöste Pentadien in das tiefblaue Anion II, welches $29 + 1 = 4 \cdot 7 + 2 \pi$ -Elektronen¹⁾ besitzt und sauerstoff-empfindlich ist. In gut evakuierten Gefäßen hält sich die blaue Farbe tagelang. Durch Zusatz von viel sauerstofffreiem Wasser kann man aus dem blauen Anion den Kohlenwasserstoff fast quantitativ zurückgewinnen.



Vergleichende Messungen ergaben, daß unser Kohlenwasserstoff die Acidität des Fluoradens²⁾ noch übertrifft, für welches eine dem Phenol vergleichbare Säurestärke angegeben wurde. Im Gegensatz zu Fluoraden zeigt I am Modell keine Spannung. Das 1,1,5,5-Tetraphenyl-pentadien-(1,4)³), dessen Endgruppen nicht eingeebnet sind, gibt mit wässriger Lauge kein Salz.

Eingegangen am 2. Juni 1961 [Z 97]

¹⁾ D. H. 4n + 2 (nach E. Hückel) mit n = 7. — ²⁾ H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 82, 934 [1960]. — ³⁾ G. Wittig u. B. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2214 [1935].

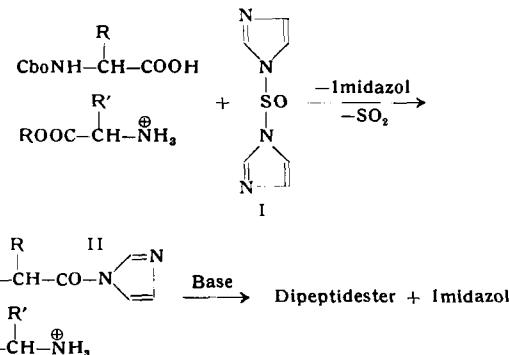
Verwendung von Thionyl-di-imidazol zur Peptidsynthese

Von Prof. Dr. T. H. WIELAND¹⁾ und K. VOGELER
Institut für Organische Chemie an der Universität Frankfurt/M.

1953 haben Th. Wieland und G. Schneider²⁾ gezeigt, daß N-Aminoacyl-Derivate des Imidazols als aktivierte Aminosäuren zur Peptidsynthese dienen können. 1958 benutzten G. W. Anderson und R. Paul³⁾ das von H. A. Staab⁴⁾ synthetisierte Carbonyl-di-imidazol, um die Imidazolide der Aminosäuren leicht zugänglich zu machen und sie ohne Isolierung zur Kupplung mit einem Amino-

säure- oder Peptidester weiter zu verwenden. Wir zeigen hier an der Kupplung von Cbo-D,L-alanin mit Glycinäthylester, daß auch das jüngst von H. A. Staab und K. Wendel⁵⁾ beschriebene Thionyl-di-imidazol (I) ein Kupplungsreagens bei Peptidsynthesen ist.

Es wurde in Tetrahydrofuran (THF) bei 0 °C unter Rühren gearbeitet und durch Variation der Mengenverhältnisse der Reaktanten und der Reihenfolge ihres Vermischens die optimale Ausbeute an Cbo-dipeptidester ermittelt. Diese ergab sich zu 75 %, wenn man je 5 mMol der Cbo-Aminosäure und des Ester-hydrochlorids zu 50 cm³ der THF-Lösung von 10 mMol I langsam zusetzte und dann 5 mMol Triäthylamin, ebenfalls gelöst in wenig THF zugab. Die Möglichkeit zu diesem „Eintopf“-Verfahren ergibt sich dadurch, daß I mit der Cbo-Aminosäure ohne Gegenwart einer Base reagiert (siehe auch⁶) und daher die Amino-Komponente, als Hydrochlorid geschützt, zugegen sein kann, ohne mit I zu reagieren.



Erst nach der (raschen) Bildung des Imidazolids II setzt durch Basenzusatz die Peptidkupplung ein. Versuche zur Peptidcyclisierung nach diesem Muster sind im Gange.

Eingegangen am 25. Mai 1961 [Z 93]

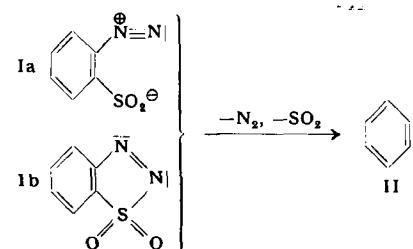
¹⁾ „Über Peptidsynthesen“, 23. Mitteilung; 22. Mitteilung: Th. Wieland, H. Merz u. G. Pfleiderer, Chem. Ber. 93, 1816 [1960]. — ²⁾ Th. Wieland u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 580, 159 [1953]. — ³⁾ G. W. Anderson u. R. Paul, J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958]. — ⁴⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ⁵⁾ H. A. Staab u. K. Wendel, Angew. Chem. 73, 26 [1961].

Neuer Zugang zu Dehydrobenzol-Reaktionen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. R. W. HOFFMANN
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Herstellung von Dehydrobenzol durch Einwirkung starker Basen auf Halogenaromatene beschränkt die synthetischen Anwendungsmöglichkeiten auf Substrate, die unter diesen Bedingungen unverändert bleiben. Bisher sind nur wenige Wege erschlossen, Dehydrobenzol unter anderen Bedingungen zu erzeugen; die Photolyse von o-Jodphenyl-quecksilberjodid¹⁾, von Phthaloylperoxyd²⁾ und die thermische Zersetzung von Phenyl diazonium-o-carboxylat³⁾.

Ausgehend vom Natriumsalz der o-Amino-benzolsulfinsäure wurde durch Diazotieren eine Verbindung gewonnen, deren Analyse mit der Formel $C_6H_4N_2O_2S$ in Einklang ist. Die Verbindung könnte als Betain (Ia) oder als Heterocyclus (Ib) vorliegen:



Ib ist wahrscheinlicher auf Grund der Löslichkeit in Äther, Benzol, Chloroform, der Schwerlöslichkeit in Wasser und dem IR-Spektrum nach (Abwesenheit einer Bande bei 2300 cm⁻¹).

I zerstellt sich rasch oberhalb 0 °C und verpufft zwischen 40 °C und 60 °C. In Lösung entwickelt sich ab etwa 10 °C Stickstoff und Schwefeldioxyd.

Die Zersetzung in Wasser lieferte 34 % Phenol und in Äthanol 23 % Phenol. In Furan bildete sich 45 % α -Naphthol. Mit Anthracen in Tetrahydrofuran gewann man 21 % Triptycen und mit Phenylazid im gleichen Solvens 47 % 1-Phenyl-benztriazol.

Diese Umsetzungen, die bislang nicht unter Stickstoff durchgeführt wurden, lassen sich so erklären, daß aus I unter Verlust von Stickstoff und Schwefeldioxyd Dehydrobenzol (II) entsteht, das dann in bekannter Weise zu den Produkten weiterreagiert.

Die Reaktionen von I werden weiter untersucht, insbes. im Hinblick auf sein Verhalten im Gaszustand.

Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 90]

¹⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960]. — ²⁾ G. Wittig u. H. F. Ebel, unveröffentlichte Arbeiten. — ³⁾ M. Stiles u. R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 [1960].

Dünnschichtchromatographie von Nucleinsäure-Derivaten an Anionenaustauscher-Schichten

Von Dr. K. R ANDERATH

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Die Dünnschichtchromatographie¹⁾ läßt sich nicht ohne weiteres auf Nucleinsäure-Derivate übertragen. Da diese stabile Ca-Komplexe bilden, ist vermutlich der in den Schichten enthaltene Gips dafür verantwortlich. Wir haben deshalb gips-freie Kieselgel-Schichten hergestellt, an denen sich auch Nucleosidpolyphosphate chromatographieren lassen. Als Bindemittel hat sich Kolloidum bewährt²⁾. Methanol-Ammoniak-Wasser-Gemische sind als Laufmittel brauchbar. Besonders gute Nucleotidtrennungen konnten wir an Schichten aus Ecteola-Cellulose³⁾, einem schwach basischen Anionenaustauscher, erzielen (Bindemittel: Kolloidum). Tabelle 1 zeigt R_F-Werte einiger Adenin-Nucleotide (Kapazität des Austauschers 0,41 mÄq N/g; Elutionsmittel 0,15 M NaCl, aufsteigend). Für 10 cm Laufstrecke, die zur Trennung im allgem. ausreicht, werden nur etwa 15 min benötigt. Die chromatographierten Verbindungen lassen sich mit einer UV-Lampe nachweisen. Da die Ecteola-Schicht wesentlich schwächer UV-Licht absorbiert als die Kieselgel-G-Schicht, liegt die Erfassungsgrenze sehr niedrig, für Adenin-Verbindungen bei etwa 10⁻³ Mikromol.

Substanz	R _F -Wert
3'-AMP	0,48
5'-AMP	0,57
ADP	0,36
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -methyl-pyrophosphat	0,46
P ¹ -[Adenosyl-(5')]-P ² -phenyl-pyrophosphat	0,32
ATP	0,21

Tabelle 1

Auch Nucleobasen und Nucleoside können an der Austauscherschicht mit verd. Salzlösungen getrennt werden. Hier handelt es sich um Adsorptions- bzw. Verteilungsvorgänge. Wir prüfen z. Zt. Schichten aus nicht modifizierter Cellulose auf ihre Verwendbarkeit in der Dünnschichtchromatographie.

Vorteile der Chromatographie an Ionenaustrauscher-Schichten sind die Schnelligkeit und die Trennbarkeit geringer Mengen ähn-

licher Verbindungen unter schonenden Bedingungen. Das Hauptanwendungsgebiet dürfte in der Biochemie liegen.

Eingegangen am 5. Juni 1961 [Z 98]

¹⁾ E. Stahl, Chemiker-Z. 82, 323 [1958]. — ²⁾ Vorschlag von Dipl.-Chem. Erika Ehrhardt, Darmstadt. — ³⁾ E. A. Peterson u. H. A. Söber, J. Amer. chem. Soc. 78, 751 [1956].

3-Benzoxepin

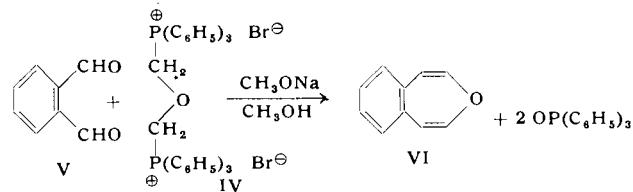
Von Prof. Dr. K. D I M R O T H und Dipl.-Chem. G. P O H L

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Oxepin (I), wegen seiner Beziehungen zu Furan, Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen von erheblichem theoretischen Interesse, ist bis heute unbekannt. Den Arbeitskreisen von J. Meinwald¹⁾ und von W. Parkham²⁾ gelang die Synthese von 2,3-Dihydrooxepin (II), uns³⁾ die von 4,5-Dihydrooxepin (III), keinem jedoch die Dehydrierung zum Oxepin I.



Wir konnten jetzt unsubstituiertes⁴⁾ 3-Benzoxepin (VI)⁵⁾ mittels einer modifizierten Wittig-Reaktion⁶⁾, ausgehend von α, α' -Dibrom-dimethyläther und Triphenylphosphin über das krist. Bis- $(\alpha, \alpha'$ -triphenylphosphonium)-dimethyläther-dibromid (IV) vom Fp 292–294 °C und Phthalaldehyd (V) mit Natriummethylat in absol. Methanol erhalten.



3-Benzoxepin kristallisiert in zitronengelben Blättchen vom Fp 84 °C, hat einen dem Naphthalin zum Verwechseln ähnlichen Geruch und ist wie dieses leicht sublimierbar. Gegen verd. Säuren ist es ziemlich stabil; beim Kochen mit konz. alkoholischer Salzsäure entsteht ein ungesättigter Aldehyd, wahrscheinlich Inden-3-aldehyd, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (Fp 230 °C) abgefangen werden kann. Die katalytische Hydrierung liefert 1,4-Tetrahydro-3-oxepin. Es ist identisch mit einem von W. Noelle⁷⁾ hergestellten Präparat aus 1,2-Bis-(β -hydroxyäthyl)-benzol und konz. Schwefelsäure. Eingegangen am 23. Mai 1961 [Z 92]

¹⁾ J. Meinwald, D. W. Dicker u. N. Danieli, J. Amer. chem. Soc. 82, 4087 [1960]. — ²⁾ E. E. Schweizer u. W. E. Parkham, ebenda 82, 4085 [1960]. — ³⁾ K. Dimroth, H. Freyschlag u. G. Pohl, unveröffentl.; Dissertation G. Pohl 1961. — ⁴⁾ K. Dimroth u. H. Freyschlag, Angew. Chem. 69, 95 [1957]; Chem. Ber. 90, 1623 [1957]. — ⁵⁾ G. Wittig, H. Eggers u. P. Dünffer, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958]. — ⁶⁾ Bezeichnung nach „The Ring Index“, 2. Aufl. 1960, Amer. chem. Soc. — ⁷⁾ W. Noelle, Diplomarbeit Marburg 1961.

Versammlungsberichte

Französisch-deutsches Chemiker-Treffen Tübingen-Lyon

4. bis 5. April 1961 in Lyon

W. RÜDORFF und G. PAUSEWANG, Tübingen: Über die Bildung von Cyanwasserstoff bei der Einwirkung von Ammoniak auf kohlenstoff-haltiges Eisen.

Ammoniak reagiert mit in Eisen gelöstem Kohlenstoff unter Bildung von Blausäure. Die Reaktion setzt bei etwa 350 °C ein. Versuche mit einer Eisenlegierung (3,78% C, Teilchengröße 0,10–0,15 mm) ergaben, daß bei 850 °C 75% des gebundenen Kohlenstoffs in HCN umgewandelt werden. Neben dieser Hauptreaktion verläuft eine zweite, die eine weitere Entkohlung des Eisens bewirkt. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Bildung von Methan u. a. Kohlenwasserstoffen. An der HCN-Bildung ist nur der im Eisen gelöste bzw. als Zementit gebundene C beteiligt, nicht dagegen graphitischer Kohlenstoff. Wolfram- und Titan-carbid liefern mit Ammoniak unter gleichen Bedingungen nur Spuren von HCN.

S. J. TEICHNER und M. FARON, Lyon: Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten von Neon an Fäden aus Wolfram oder Gold/Palladium-Legierungen in Gegenwart von Wasserstoff.

Die Messung des thermischen Akkomodationskoeffizienten erlaubt die Untersuchung der Beziehungen zwischen dem Elektronenzustand von Metallen und Legierungen und ihrer Fähigkeit zur Chemisorption elektronenliefernder Gase, z. B. Wasserstoff, in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Oberfläche des Metallfadens muß vor der Untersuchung durch Erhitzen auf Weißglut bei 10⁻¹⁰ Torr von adsorbierten Gasen gereinigt werden.

Es zeigte sich, daß der thermische Akkomodationskoeffizient des Neons am W-Faden zunimmt, wenn dessen Oberfläche durch aus der Luft adsorbierte Gase verunreinigt ist. Der Koeffizient ver-