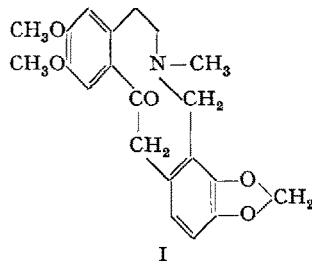


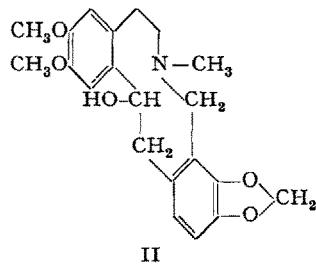
extreme difficulty¹. As lithium aluminium hydride is a specific reagent for reducing ketones to secondary alcohols, its use seemed possible.

On studying the reaction, it was found that dihydrocryptopine is produced in 95 % yield. The insolubility of cryptopine in ether, which made the manipulation difficult, was overcome by dissolving the alkaloid in benzene. The ease and quantitative nature of the reaction makes lithium aluminium hydride reduction far the best method for the preparation of dihydrocryptopine.

Experimental. Cryptopine (m.p. 218°, 1 g) was dissolved in benzene (50 ml) and the solution was added through a dropping funnel in about two minutes time to a solution of lithium aluminium hydride (about 100 mg in 50 ml ether). A heavy white precipitate was formed immediately. The mixture was allowed to stand for five minutes and was then hydrolysed with 10 ml of dilute hydrochloric acid. After neutralizing with sodium carbonate the mixture was extracted thrice with 50 ml portions of chloroform. The extracts were combined and dried over magnesium sulphate. On removing the solvent a solid residue was obtained which melted at 186–188°. After one crystallization from benzene it melted sharply at 188–189° and showed no depression in m.p. when mixed with an authentic sample of dihydrocryptopine. The yields were 930–980 mg based on the substance melting at 186–188°.



I



R. MIRZA

Central Laboratories, Hyderabad, India, February 17, 1952.

Zusammenfassung

Kryptopin lässt sich mit LiAlH_4 in 95 %iger Ausbeute zu Dihydrokryptopin reduzieren.

¹ A. PICTET and G. H. KRAMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1333 (1910). — P. W. DANCKWORTT, Arch. Pharm. 250, 590 (1912). — W. H. PERKIN, J. Chem. Soc. 109, 837 (1916).

Rat tail tendon was soaked in solutions of different ionic strength where hydroxyapatite was being formed. After drying, these samples were subjected to X-ray diffraction analysis. In specimens where only a small amount of mineral salts had been precipitated in the well oriented collagen, the originally meridional 2.9 Å spacing of collagen continued equatorially but had an equatorial spacing of 2.7–2.8 Å. This ring thus corresponded to the 2.9 Å collagen spacing and the strong 2.76 Å ring from hydroxyapatite. The hydroxyapatite ring at 3.4 Å could be clearly seen although faint in some samples. In a few samples the 3.4 Å ring was slightly more intense meridionally than equatorially. Similar results were obtained if the tendons had been soaked in chondroitin sulfuric acid before they were laid in the solution where hydroxyapatite was being formed. The results therefore tend to indicate that the collagen also had the ability to orient the mineral salts in some of the *in vitro* experiments.

Further experiments are in progress.

A. ENGSTRÖM, B. ENGFELDT, and R. ZETTERSTRÖM

Department for Cell Research Karolinska Institutet, Stockholm, April 2, 1952.

Zusammenfassung

Bei Ablagerung von Hydroxylapatit in kollagenen Fasern des Knochengewebes können diese zur Orientierung der anorganischen Moleküle führen.

Spektrales Verhalten einiger fünfatomiger heterozyklischer Grundkörper in der Schülerschen Entladungsrohre¹

Nach der Methode der Elektronenstossanregung wurden in der Schülerschen Entladungsrohre² mittels Heliums als Trägergas die Emissionsspektren von Furan, Pyrrol, Thiophen, Selenophen und N-Methylpyrrol untersucht. Die Ergebnisse an diesen Stoffen, die einer weitgehenden Reinigung unterworfen worden waren, sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Spektren der einfachsten Radikale C_2 , CH , C_2H_2 , NH treten bei tiefen Drucken auf, sie werden mit steigendem Druck allmählich schwächer; die Spektren der das Heteroatom enthaltenden Radikale (CN , CS , CSe) erscheinen ebenfalls bei tiefem Druck, werden aber mit steigendem Druck zuerst stärker, um dann an Intensität wieder abzunehmen; einzig das CO (im Furan) verhält sich anders, indem sein Spektrum schon beim tiefsten Druck sehr stark vorkommt und mit steigendem Druck sehr schnell schwächer wird.

Das aus zwei Heteroatomen gebildete Molekül kann nur beim Selenophen bei relativ hohem Druck nachgewiesen werden; die Ringanregung des unzersetzten Moleküls kommt nur beim N-Methylpyrrol vor. Die Spektren aller untersuchten Stoffe ergeben beim höchsten Druck auch ein Emissionskontinuum im Blaugrün, das bei höherer Temperatur der Rohrwand stärker wird.

¹ Diese Arbeit erscheint ausführlich demnächst in *Gazzetta Chimica Italiana*. Der experimentelle Teil derselben wurde während eines kurzen Aufenthaltes des Verfassers als Gast bei der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft ausgeführt. Herrn Prof. SCHÜLER möchte er auch an dieser Stelle seinen besten Dank für die ihm bereitete freundliche Aufnahme aussprechen.

² H. SCHÜLER, Spectrochimica Acta 4, 85 (1950), dort vorangehende Literatur.

³ H. SCHÜLER und L. REINEBECK, Z. Naturforsch. [A] 7 (1952), im Druck.

Stoff	Druckgrenzen in Torr	Ring- anre- gung	T- Spek- trum ¹	H ₂	C ₂	CH	CO	OH	NH	CN bzw. CS bzw. CSe	O ₂ bzw. N ₂ bzw. S ₂ bzw. Se ₂	Kontinuum im Sichtbaren
Furan	0,08 – 3,5	2	3	?	4	4	+	–				–
Pyrrol	0,03 – 1,5	2	–	?	? ⁵	+	+ ⁶	? ⁶	+	+		–
Thiophen	0,18 – 12	–	+	+	? ⁵	+	+ ⁶	+ ⁶	+	+		–
Selenophen	0,1 – 1,4	–	+	+	? ⁵	+	+ ⁶	+ ⁶	+	+	+	wahrscheinlich
N-Methylpyrrol . . .	0,003 – 1,5	+	+ ⁷	+	? ⁵	+	+ ⁶	+ ⁶	+	+	–	stark

¹ Siehe H. SCHÜLER und L. REINBECK, Z. Naturforsch. [A] 7 (1952), im Druck.

² Nicht möglich, die Ringanregung nachzuweisen, weil außerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der verwendeten Platten und des Spektrographen liegend.

³ Schwer nachzuweisen, weil das betreffende Spektralgebiet stark

Auf Grund dieser Befunde, der vorgeschlagenen Zersetzungsschemata und der darin eingehenden Energiebeträge¹ können folgende Überlegungen angestellt werden:

a) In allen untersuchten Fünferringen, mit Ausnahme des N-Methylpyrrols, kommt die Ringanregung nicht vor. Im Falle des Furans und des Pyrrols liegt sie allerdings außerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der zur Verfügung stehenden Spektrographen und Photoplatten, für Thiophen und Selenophen ist sie mit Sicherheit nicht vorhanden. Dies bedeutet, dass, mit Ausnahme des Methylpyrrols, die untersuchten Stoffe im angeregten Zustand nicht genügend lange stabil sind, um ihre eigene Emission erscheinen zu lassen. Dieser Schluss wird durch die Beobachtung gestützt, dass im Absorptionspektrum dieser Stoffe den Banden im Gebiet von 2500 Å ein Kontinuum überlagert ist².

b) Die Stabilität eines Moleküls hängt aber nicht nur vom zur Zersetzung notwendigen Energiebetrag, sondern hauptsächlich von seiner Elektronenkonfiguration ab, die sowohl den Energiebetrag als auch die Zersetzungreaktion qualitativ festlegt. Im spektroskopischen Verhalten der untersuchten Stoffe kommt ein Sprung zwischen Pyrrol und Thiophen vor, und zwar zeigen der Reihe nach Furan und Pyrrol kein T-Spektrum des C₂H_x-Radikals³, während Thiophen, Selenophen und N-Methylpyrrol dasselbe in ihrem Spektrum aufweisen. Die zwei ersten Stoffe können also infolge Zersetzung mit der in der Heliumanregung zur Verfügung stehenden Energie kein angeregtes C₂H_x-Radikal bilden, obwohl vom Standpunkt des Energiebedarfes aus diese Bildung möglich wäre, während bei den andern drei Stoffen diese Bildung stattfindet. Diese Unstetigkeit im Verhalten der Stoffe der Reihe ist schon durch andere Methoden nachgewiesen worden⁴. Vom Thiophen anschein eine neue Elektronenkonfiguration aufzutreten, die auch im Methylpyrrol vorkommt, jedoch im Furan und Pyrrol nicht existiert.

Dieser Schluss wird auch durch die Werte der Resonanzenergien⁵ nahegelegt (16,2–17,2 kcal für Furan, 21,6 kcal für Pyrrol, 29,1 kcal für Thiophen). Die Exi-

mit CO-Banden gefüllt ist, aber sehr wahrscheinlich abwesend.

⁴ Schwer nachzuweisen, aus demselben Grund wie in Note 3.

⁵ Sehr wahrscheinlich, einige Banden gemessen.

⁶ Verunreinigung, aus den in der Röhre zurückgebliebenen Luftsauerstoffspuren gebildet.

⁷ Schwach; mit C₂-, CO- und CN-Banden vermischt.

stenz einer Resonanzenergie besagt nun, dass für die Struktur der Fünferringe nicht ausschliesslich die zwei konjugierten Doppelbindungen angenommen werden dürfen, sondern dass auch andere Grenzstrukturen in Betracht kommen; Typus und Prozentanteil der anderen Grenzstrukturen bestimmen den Betrag der Resonanzenergien. Die resultierende Elektronenkonfiguration des Pyrrols dürfte mehr furan- als thiophenähnlich sein. (Differenz zwischen den Resonanzenergien von Pyrrol und Furan 5 kcal, von Thiophen und Pyrrol 7,5 kcal.) Die Elektronenkonfiguration des Thiophens ist ihrerseits weitgehend benzolähnlich, mit einem Elektronensextett, welches die aromatischen Eigenschaften dieses Stoffes bedingt.

Der Sprung in der Reihe der Fünferringe zwischen Pyrrol und Thiophen dürfte also der Bildung und Stabilisierung des Elektronensextetts zuzuschreiben sein, die auch im N-Methylpyrrol durch die Anwesenheit der CH₃-Gruppe, im Verhältnis zum unsubstituierten Pyrrol, erleichtert werden.

c) Alle untersuchten Stoffe weisen ein Emissionskontinuum auf, dessen spektrale Lage und dessen Struktur für alle Stoffe gleich sind. Diese Tatsache zeigt, dass diese Kontinua nicht nach einem Dissoziationsmechanismus, wie etwa im H₂-Molekül, gedeutet werden können; das heisst nicht als Übergang von einem höheren angeregten stabilen zu einem tiefen instabilen Molekülzustand, weil auf diese Weise Unterschiede in Struktur und Lage dieser Kontinua zu erwarten wären. Viel wahrscheinlicher erscheint die Deutung als Rekombinationskontinua der in der Gasphase reagierenden Radikale. Abgesehen von den das Heteroatom enthaltenden Radikalen entstehen in der Entladung immer CH, H₂, C₂, C₂H_x, C_xH_y. Diese Radikale können zweifellos sehr leicht miteinander reagieren, wobei stets mehr oder weniger dieselben Stoffe entstehen. Der in Kilokalorien ausgedrückte, der Wellenlänge von etwa 4800 Å (Blau-grün) entsprechende Energiebedarf von 60–70 kcal ergibt einen Wert, wie er für solche Reaktionen zu erwarten ist, weil die Rekombinationsenergie von zwei Radikalen der Energie der entstehenden Bindung gleich sein soll. So zum Beispiel für eine C–C-Bindung etwa 59,91 kcal, das heisst eine Energie, die der beobachteten Lumineszenz entspricht.

Diese Deutung wird auch durch das Auftreten eines grünen Leuchtens unterstützt, das bei der Verbrennung im Luftstrom des auf den Wänden der Röhre gebildeten Niederschlages beobachtet werden kann. Diese Lumineszenz kann nicht anders als eine während der Ver-

¹ Siehe ausführliche Diskussion in *Gazzetta Chimica Italiana*.

² G. MILAZZO, Unveröffentlichte Untersuchungen über das Absorptionspektrum des Selenophens; *Gazz. chim. ital.* 74, 152 (1944); 78, 835 (1948).

³ H. SCHÜLER und L. REINBECK, Z. Naturforsch. [A] 7 (1952), im Druck.

⁴ G. MILAZZO, Unveröffentlichte Untersuchungen über das Absorptionspektrum des Selenophens; *Gazz. chim. ital.* 74, 152 (1944); 78, 835 (1948).

⁵ F. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. 82, 358 (1949).

¹ F. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. 82, 358 (1949).

brennung infolge der Oxydationsreaktion auftretende Chemilumineszenz gedeutet werden. Der während der Oxydationsreaktion frei werdende Energiebetrag ist von derselben Größenordnung wie die entsprechende Energie des blaugrünen Spektralbereiches. So beträgt zum Beispiel die Verbrennungswärme einer C-C-Bindung 49,3 kcal, diejenige einer CS-Bindung 69 kcal¹ usw., das heisst, sie ist von derselben Größenordnung wie die entsprechende Energie der beobachteten Lumineszenz.

Weiter soll nicht unerwähnt bleiben, dass diese Kontinua erst bei hohem Druck vorkommen und dass ihre Intensität grösser wird, wenn man die Röhre erhitzt. Beide Bedingungen begünstigen ein längeres Verbleiben der primär gebildeten Radikale in der Gasphase und vor allem eine grössere Anzahl aktiver Zusammenstösse; mit andern Worten, sie begünstigen eine grössere Intensität der Emissionskontinua, so wie das beobachtet wird. Die Deutung dieser Kontinua als Rekombinationschemilumineszenz dürfte daher sehr wahrscheinlich richtig sein.

G. MILAZZO

Chemisches Laboratorium, Istituto Superiore di Sanità, Rom, den 10. April 1952.

Summary

The following substances are investigated in emission in the Schieler's discharge tube: furan, pyrrole, thiophen, selenophen, N-methylpyrrole. Different radicals are observed depending on the particular molecule and on the particular pressure range. An emission continuum in the same spectral region and of the same structure for all molecules is also observed.

The resulting electronic configuration of pyrrole is more similar to that of furan than to that of thiophen. On the other hand, the electronic configuration of thiophen together with the electronic configurations of selenophen and N-methylpyrrole are probably similar to that of benzene.

The continuous spectra of emission are interpreted as recombination spectra of the radicals.

¹ F. KLAGES, Ber. dtsch. chem. Ges. 82, 358 (1949).

Configuration of Dalgliesh's β -p-Nitrophenylserine

Some unsuccessful attempts to obtain β -p-nitrophenylserine by condensation of p-nitrobenzaldehyde and

glycine according to D.R.P. 632424¹ led us to prepare this substance by nitration of the diacetate of the phenylserine ethyl ester². The observation by BERGMANN and co-workers (1950)³ that p-nitrobenzaldehyde and glycine ethyl ester condense easily at room temperature and without a catalyst in alcoholic solution prompted us to resume this work. According to BERGMANN, we obtained the N-p-nitrobenzylidene- β -p-nitrophenylserine ethyl ester (m.p. 140–143°; yield 68%) and the β -p-nitrophenylserine ethyl ester hydrochloride (I) (m.p. 182–184°, decomposition; yield 86%).

Previously DALGLIESH⁴ prepared these products using sodium in ether as a catalyst; no attempt was made by him to elucidate their configuration. BERGMANN and co-workers (1951)⁵ however pointed out that the configuration of their p-nitrophenylserine is the same as in ERLMAYER'S β -phenylserine, which clearly has been demonstrated^{2,6} to be the threo- α -amino- β -hydroxy- β -phenylpropionic acid, since reduction with lithium aluminum hydride led to the threo-2-amino-1-p-nitrophenylpropane-1,3-diol (no experimental details are given). Our experiments on the contrary prove that DALGLIESH'S, and therefore BERGMANN'S, β -p-nitrophenylserine belongs to the erythro (or allo) series. In fact neutralization of the hydrochloride I yielded the free erythro β -p-nitrophenylserine ethyl ester (II), prismatic needles (from benzene), m.p. 100–103° (found: C, 52·67; H, 5·64; C₁₁H₁₄O₆N₂ requires C, 51·96; H, 5·55%). Acetylation of II with acetic anhydride in pyridine gave the erythro N,O-diacyl- β -p-nitrophenylserine ethyl ester (III), which, after recrystallisation from methanol, had the m.p. 138–139·5° (found: C, 53·45; H, 5·49; C₁₅H₁₈O₇N₂ requires C, 53·26; H, 5·36%).

Treatment of II with one mole of dichloroacetyl chloride in tetrahydrofuran yielded equivalent amounts of I and of erythro-N-dichloroacetyl- β -p-nitrophenylserine ethyl ester (IV), crystallising from ethanol in prisms, m.p. 131–132° (sintering at 128°) (found: Cl, 18·56; C₁₃H₁₄O₆N₂Cl₂ requires Cl, 19·41%).

¹ Also D. W. WOOLLEY, J. Biol. Chem. 185, 293 (1950), obtained negative results.

² C. G. ALBERTI, B. ASERO, B. CAMERINO, R. SANNICOLÒ, and A. VERCELLONE, Chimica e Industria 31, 357 (1949).

³ E. D. BERGMANN, M. GENAS, and H. BENDAS, C. r. Acad. Sci., Paris 231, 361 (1950).

⁴ C. E. DALGLIESH, J. Chem. Soc. 1949, 90.

⁵ E. D. BERGMANN, M. GENAS, and W. TAUB, J. Chem. Soc. 1951, 2673.

⁶ K. VOGLER, Helv. Chim. Acta 33, 2111 (1950). — D. BILLET, C. r. Acad. Sci., Paris 230, 1074 (1950).

		Erythro m. p.	Threo m. p.
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CHOH·CHNH ₂ (HCl)·COOC ₂ H ₅	I	182–184° (decomposition)	153–155° ¹ (decomposition)
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CHOH·CHNH ₂ ·COOC ₂ H ₅	II	100–103°	115·5–116° ²
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CHOAc·CHNHAc·COOC ₂ H ₅	III	138–139,5°	122–124° ³
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CHOH·CHNHCOCHCl ₂ ·COOC ₂ H ₅	IV	131–132°	176° ⁴
p-NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CHOAc·CHNHCOCHCl ₂ ·COOC ₂ H ₅	V	86–87°	127–128° ^{4,5}

¹ Prepared from threo- β -p-nitrophenylserine ethyl ester (found: Cl, 11·50; C₁₁H₁₄O₆N₂Cl requires Cl, 12·20%).

² B. N. FEITELSON *et al.*, J. Pharm. Pharmacol. 3, 149 (1951).

³ C. G. ALBERTI, B. ASERO, B. CAMERINO, R. SANNICOLÒ, and A. VERCELLONE, Chimica e Industria 31, 357 (1949).

⁴ G. CARRARA *et al.*, Gazz. Chim. Ital. 80, 709 (1950). — We thank

Professor G. CARRARA, who kindly supplied us a sample of IV (threo); B. N. FEITELSON and co-workers give for this compound the m. p. 145°.

⁵ C. F. HUEBNER and C. R. SCHOLZ, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2089 (1951), give a m. p. 108–109° for the same derivative with $\frac{1}{2}$ molecule of water of crystallisation.