

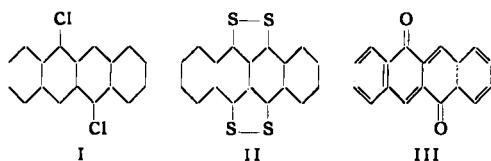
am 12. Dezember 1952

CH. MARSCHALK, Cavalaire s/mer, Var: Studien in der Anthracen- und Tetracen-Reihe.

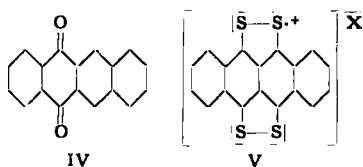
Vortr. schildert die bisher fruchtlosen Dehydrierungsversuche der Hydroheptacene zum Grundkohlenwasserstoff. Schwefel in Trichlorbenzol als Dehydrierungsmittel führt zu einer neuen für Acene typischen Reaktion, die definierte, kristallinische, stark Schwefel-haltige, grüne Derivate gibt.

Chlorschwefel in siedendem Trichlorbenzol führt Tetracen zunächst in 5,11-Dichlortetracen (I) über, das durch den gebildeten Schwefel unter HCl-Entwicklung in Tetrathiotetracen (II) verwandelt wird.

Die Konstitution von I und einigen bisher unbekannten Halogen-Derivaten des Tetracens und der durch Oxydation erhaltenen Mono- und Dichlor-tetracenchinone wird sichergestellt.



Bei der von Postowsky und Goldereu beschriebenen Chlorierung von Tetracendiachinon (III) mit Sulfurylchlorid findet eine Umlagerung zu Halogen-Derivaten des Tetracen-para-chinons (IV) statt.



Die Darstellung echter Halogen-Derivate von III über intermediär gebildete Additionsprodukte wird beschrieben. Ein mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in der Kälte erhaltenes Chlor-Additionsprodukt kann durch HCl-Abspaltung in Monochlortetracen-diachinon oder durch Einwirkung von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in der Hitze in Mono- oder Dichlortetracen-para-chinon übergeführt werden.

Stellung und Bindungsart der Schwefel-Atome in II werden diskutiert. Die Bis-Disulfid-Formel mit 2 Schwefel-Brücken in peri-Stellung wird bevorzugt. Eine Erklärung der intensiven Farbe durch den Clar-Marschalschen peri-Effekt wird versucht.

Die oxydative Versalzung von II führt zu 2 Salzreihen. Andere Bildungsweisen dieser Salze werden erwähnt. Im Gegensatz zu den gelben Disalzen sind die roten wasserlöslichen Monosalze (V) relativ hydrolysenbeständig und können durch Reduktionsmittel in das grüne unlösliche II zurückverwandelt werden. Alkalische Mittel geben bläulich-grüne, Sauerstoff-haltige Pseudobasen.

Die Affinität solcher Salze für Faserstoffe, insbes. Viscose, gestattet ihre Verwendung als Entwicklungsfarbstoffe.

Der scheinbar anormale hypsochrome Effekt bei der Versalzung von II erklärt sich durch eine von R. Wizinger nachgewiesene Verschiebung des Spektrums in das Ultrarot.

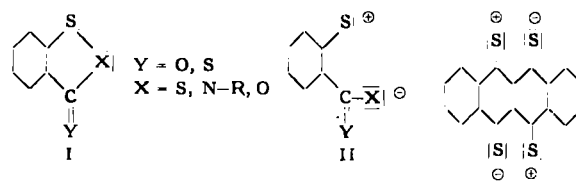
Einwirkung von Selen in siedendem Dowtherm auf Dichlortetracen ergibt ein grünes kristallinisches Tetraselenotetracen. Durch oxydative Versalzung wird es analog in blaue Monosalze und orange bis rote Disalze übergeführt; diese können zum ursprünglichen VI zurückreduziert werden.

Die vom Vortr. gefundenen wasserlöslichen Anthrapyridon-pyridiniumchloride lassen sich durch Reduktionsmittel leicht in die entspr. wasserunlöslichen Anthrapyridone überführen, was ihre Verwendung als Entwicklungsfarbstoffe ermöglicht, deren Färbverfahren demjenigen der Tetrathiotetraceniumsalze analog ist.

Die Überführung der  $\alpha$ -Chlor-acetyl-amino-anthrachinone in die entspr. Anthrapyridon-pyridiniumchloride kann durch Spuren von Pyridinchlorhydrat gehemmt werden. Die Reaktion zwischen 3'-Chlor-anthrapyridonen und Pyridin wird als eine Gleichgewichtsreaktion erkannt, welche es erlaubt, die aus den  $\alpha$ -Chlor-acetyl-amino-anthrachinonen leicht erhältlichen Anthrapyridon-pyridiniumchloride unter geeigneten Bedingungen in die 3'-Chloranthrapyridone überzuführen.

Aussprache:

Ulrich Schmidt, Freiburg: Manche Reaktionen fünfgliedriger Heterocyklen (I) sind nicht ausschließlich aus der klassischen cyclischen Formulierung zu deuten. Sie lassen sich ohne Annahme komplizierter Umlagerungsreaktionen am einfachsten aus einer offenen mesomeren Form mit einem Sextett am kernständigen Schwefel (II) erklären. In Analogie dazu wären vielleicht beim Tetrathiotetracen polare, offene Formen (z. B. III) zu diskutieren.



M. [VB 455]

## Rundschau

Das Verhalten von Titan, Vanadium und Zirkon in Schmelzen untersuchten R. S. Young und K. G. A. Strachan. Während ihr Verhalten in sauren Lösungen bekannt ist, ist dies für Schmelzen nicht der Fall. Na-Bisulfat löst V und Zr beim Schmelzen (1:50) innerhalb 45 min vollständig auf, während für Ti hierzu 1,5 h erforderlich sind. In geschmolzenem NaOH (1:30) geht V in 2 h in Lösung, während Ti etwas widerstandsfähiger ist, jedoch in der gleichen Zeit ebenfalls nahezu vollständig aufgelöst wird. Unter gleichen Bedingungen überzieht sich Zr lediglich mit einer dünnen, harten, schwarzen Haut, ohne daß das Metall einen merklichen Gewichtsverlust erleidet. Zweistündige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze greift V stark an, wobei die Hauptmenge sich auflöst und der Rest äußerst spröde wird. Ti bildet einen harten, schwarzen Überzug und erleidet einen Gewichtsverlust von 16 %, während Zr sich lediglich mit einem schwarzen Film überzieht und 5 % seines Gewichts verliert. Bei der Schmelze mit Na-Peroxyd (1:30) geht Ti in 10 min unter äußerst heftiger Reaktion in Lösung, wogegen V, ebenfalls heftig reagierend, hierzu 2 h benötigt. Zr bildet nur einen harten, grauen Film und erleidet einen Gewichtsverlust von 4 %. Zr-Metall eignet sich infolge seiner Alkaliresistenz demnach als Tiegelmaterial für NaOH-Schmelzen. (Chem. a. Ind. 1953, 154). —Ma. (838)

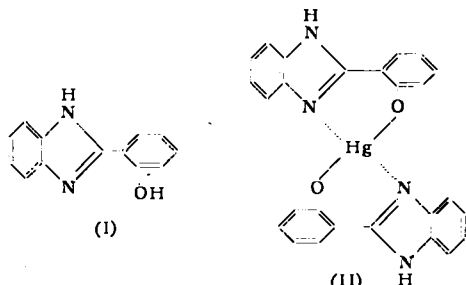
Vanadium-monooxyd stellte M. Frandsen her. Ein Gemisch aus sehr fein verteiltem  $\text{V}_2\text{O}_5$  und V wird dazu 1 h im Vakuum auf 1750 °C erhitzt. VO hat ein spez. Gewicht von 5,55 (25°/4), Härte 8—9 nach Mohs und sieht mittelgrau aus. Es löst sich langsam in heißer, verd. HCl, wobei es eine violette bis blaue Lösung gibt; HF reagiert schneller und  $\text{HNO}_3$  löst VO rasch unter Entwicklung von Stickoxyd. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 5046 [1952]). —Bo. (835)

Die Ionophorese in nichtwässrigen Lösemittel-Systemen beschreiben M. H. Paul und E. L. Durrum. In der üblichen Apparatur zur Papierelektrophorese wird das wässrige Puffersystem durch Mischungen von Nitromethan und Eisessig 9:1 oder durch absoluten Äthylalkohol ersetzt und eine Spannung von 1000 Volt angelegt. Organische Farbstoffe können auf diese Weise getrennt werden, und zwar wandern z. B. Kristallviolett und Eosin kathodisch, Alizarinblau und Ölorot O zur Anode. Substanzen mit geringerer Polarität, wie Palmitinsäure, Cholesterin oder andere Steroide, wandern schwach anodisch, was aber vielleicht durch passive elektro-endosmotische Effekte vorgetäuscht wird. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4722 [1952]). —J. (735)

Saure Salze monobasischer organischer Säuren als Urtitersubstanzen in der Alkalimetrie empfiehlt N. Smith und gibt als Beispiel das Kaliumhydrogen-bis-3:5-dinitrobenzoat an. Nach Lösen von 21,2 g 3:5-Dinitro-benzoesäure in 60 ml Aceton und Zugabe von 3,5 g Kaliumcarbonat in 20 ml heißem Wasser fällt beim Abkühlen das Salz in kleinen Nadeln aus und wird aus Aceton/Wasser 3:1 umkristallisiert. Es ist nach dem Trocknen nicht hygroskopisch und in verschlossenen Flaschen mehrere Jahre unverändert haltbar. Die Dissoziations-Konstante beträgt bei 25° 1,57 · 10<sup>-3</sup>, so daß Thymolblau in seiner zweiten Stufe der geeignete Indikator ist. Die Löslichkeit des Salzes ist mit 0,0065 Mol/l bei 25° recht gering. Vor den entsprechenden Salzen anorganischer Säuren, wie Kaliumbiodat, oder den sauren Salzen dibasischer organischer Säuren hat dieser Standard die Vorteile, einfach rein darzustellen und unveränderlich zu sein. (Nature [London] 170, 538 [1952]). —J. (737)

**Kaliumfluoridsulfat**,  $K[S_2O_8F]$ , erhielten *H.-A. Lehmann* und *L. Kolditz*. Sie ließen auf scharf getrocknetes, feingepulvertes Kaliumfluorid bei Raumtemperatur  $SO_3$  einwirken, wobei unter Erwärmung Verflüssigung eintritt. Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen über konz.  $H_2SO_4$  farblose, prismatische Kristalle ab, die unter  $SO_3$ -Abgabe in Kaliumfluoridsulfat übergehen, welches bei  $35^\circ C$  unter sonst gleichen Bedingungen langsam sich in Kaliumfluorsulfat umwandelt. (Z. anorgan. allgem. Chem. 272, 69 [1953]). —Bo. (833)

**Ein neues selektives Reagens auf Quecksilber ist 2-(o-Oxyphenyl)-benzimidazol (I).** Es gibt ein gelbes, schwerlösliches Chelat (II).



I wird dargestellt durch Erhitzen von o-Phenylendiamin und Salicylamid in äquimolaren Mengen auf  $200^\circ C$ , bis die Ammoniak-Entwicklung beendet ist. Sodann destilliert man die Verbindung bei normalem Druck ab und kristallisiert drei Mal aus wäßrigem Alkohol um. Man erhält in 30proz. Ausbeute das Benzimidazol (Fp  $242^\circ C$ ). *J. L. Walter* und *H. Freiser* verwenden eine 1proz. alkoholische Lösung zum qualitativen Nachweis des Quecksilbers in Acetat-gepufferter oder auch Tartrat-haltiger Lösung neben fast sämtlichen Kationen. Lediglich Eisen stört. Zur quantitativen Bestimmung wird die Analysen-Lösung, die 10 bis 100 mg Quecksilber enthält, auf  $60^\circ$  erhitzt, 2 g Natriumcitrat zugegeben und das  $pH$  durch Natronlauge oder Essigsäure auf 5 gebracht. Nun fügt man das Reagens zu und so viel 0,3 n Natronlauge, daß das  $pH$  auf 6,5 steigt. Nach 15 min saugt man den gelben Niederschlag durch einen Frittentiegel ab und trocknet bei  $130$  bis  $140^\circ$  zur Gewichtskonstanz; Faktor 0,3230. Da der Niederschlag Phenol-Gruppen enthält, kann man ihn nach dem Lösen in heißem Eisessig bromometrisch, z. B. mit der dead-stop-Endpunktbestimmung, titrieren. Die Genauigkeit der Analysen beträgt 0,3 mg. (Analyt. Chemistry 25, 127 [1953]). —J. (824)

**Strich-Reagentien zum Identifizieren farblos-organischer Substanzen an Kieselsäure-Kolonnen** geben *A. L. Le Rosen* und Mitarbeiter an:

Reagens	Darstellung	zeigt an	Farbe der Zone
1) Kalium-Goldjodid		Sulfide	braun
2) Cer(IV)-nitrat	90 g Cerammon-nitrat in 225 ml 2n $HNO_3$	Phenole, aromat. Amine	gelb bis braun
3) Safranin/Brom	0,3 g Safranin in 25 ml $H_2O$ , dann Bromwasser	ungesätt. Verb.	rot
4) Vanillin- $H_2SO_4$	1proz. Lsg. in konz. $H_2SO_4$	unsubstit. Phenole	rot
5) Kalium-Wismutjodid	1 molar (frisch!)	aliph. Amine	rot-orange
6) Vanadat/Oxin	1) 0,3–0,5 g Ammonvanadat/l 2) 2,5 % Oxin in Eisessig	Alkohole mit über 4 C-Atomen	orange-braun
7) Chloranil	gesätt. in Dioxan	aliph. Amine	grün
8) Ammonchlorid/-Zn-Staub	je 0,5 g in 10 ml 50 % Alkohol; als Suspension	Nitro-Verb.	gelb
9) Stokes Reagens	1,5 g Eisen(II)-sulfat, 1 g Weinsäure in 50 ml $H_2O$ . Vor Gebrauch zu 1 ml konz. Ammoniak, bis Ndlg. verschwindet, dann gleiches Vol. 50proz. KOH	Nitro-Verb.	rot
10) Quecksilber-Jodcyanid	1,6 g $Hg(CN)_2$ /25 ml $H_2O$ , dazu 25 ml Lsg. von 0,8 J und 1,6 g KJ	organ. Säuren	rot
11) Formaldehyd- $H_2SO_4$	0,2 ml Formalin in 10 ml konz. $H_2SO_4$	aromat. KW-Stoffe	rot bis blau
12) Doctor-Test	1) 1,25 g PbO in 40 ml 20proz. NaOH 2) Lsg. von S in Heptan	Mercaptane	gelb, nach Bestreichen mit 2) schwarz
13) Antimon-pentachlorid	7,5 ml $SbCl_5$ in 20 ml $CCl_4$	aromat. KW-Stoffe	gelb bis violett

(Analyt. Chemistry 24, 1335 [1952]). —J.

(802)

**Die Verbrennungswärme des Lithiums** bestimmte *S. B. Kilner* kalorimetrisch zu  $0,69 \pm 0,07$  kcal/g-Atom. Als Fp wird  $179 \pm 1^\circ C$  angegeben. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 5221 [1952]). —Bo.(834)

Die „Hochfrequenz-PapYROgraphie“ beschreiben *Y. Hashimoto* und *I. Mori*. Bei ihr wird das Papierchromatogramm durch einen Hochfrequenz-Oszillator hindurchgeführt, der aus zwei Metallplatten besteht, die dicht zusammen stehen. Die Veränderungen des Gitterstromes, die durch die einzelnen „Flecken“ hervorgerufen werden, können gemessen oder automatisch registriert werden, so daß sich die  $R_f$ -Werte einfach auffinden lassen. Die Methode kann auch zur halbquantitativen Auswertung der Chromatogramme oder Elektropherogramme verwendet werden. Angelegt wird eine Frequenz von 5 bis 15 Mega-Hertz, durch die besonders die sonst nur schwierig lokalisierbaren anorganischen Verbindungen aufgefunden werden können. Die Empfindlichkeits-Reihenfolge ist: Anorg. Substanzen > Organ. Säuren > Organ. Basen > Zucker und Glycoside > Terpene und Steroide. Bei den anorganischen Salzen hat sich etwa folgende Reihenfolge ergeben:  $AgNO_3$  >  $KNO_3$  >  $CaCl_2$  >  $K_2SO_4$  >  $HgCl_2$ . (J. pharm. Soc. Jap. 72, 1532 [1952]). —J. (826)

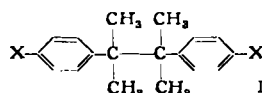
**Die quantitative Trennung von Rhodium, Palladium, Iridium und Platin durch Verteilungschromatographie an Cellulose** teilen *D. B. Rees-Evans* und *R. A. Wells* mit. Beim Vorliegen eines Gemisches aller 4 Metalle werden nach Herstellung einer frischen Lösung der Na-Chlorosalze in Chlorwasser Pt, Pd und Ir von Rh durch Extraktion der Adsorbate an einer Cellulose-Säule mit einem Keton abgetrennt. Hierbei sind geeignete Vorsichtsmaßnahmen zur Erhaltung des gleichen Valenzzustandes und der gleichen Salzform erforderlich. Die Mischung von Pt, Pd und Ir wird mit Schwefelsäure, sowie Perchlorsäure behandelt und in eine zweite Säule übertragen, wo Pt und Pd von Ir durch Extraktion mit Aceton abgetrennt werden. Das Gemisch aus Pt und Pd wird schließlich nach Überführung in die Nitrate an einer dritten Säule adsorbiert und Pd mittels Äther-Salpetersäure abgetrennt. Das Verfahren erlaubt, die Konzentration eines Metalles in einem anderen durch einen Arbeitsgang von 50 auf < 0,001 % herabzusetzen. Der Wirkungsgrad der einzelnen Trennungsgänge wurde durch Tracer-Methoden, Spektralanalyse und Papierchromatographie ermittelt. (Chem. a. Ind. 1953, 171). —Ma. (837)

**Papierchromatische Trennung von Harnstoff, Harnsäure und Ascorbinsäure** gelingt nach *H. J. Hübner*, *F. Bode* und Mitarbeiter in biologischen Materialien in Butanol/Wasser/Eisessig-Mischungen. Die  $R_f$ -Werte sind Harnstoff 0,4, Harnsäure 0,18 und Vitamin C 0,4. Harnstoff wird durch Kupplung mit Dimethyl-

aminoazobenzol lokalisiert und kann durch den gelben Farbstoff auch quantitativ bestimmt werden. Er wird mit Pyridin eluiert und im Spektrophotometer bei 449 m $\mu$  gemessen. Dadurch lassen sich bis zu 2  $\gamma$  Harnstoff nachweisen. Die Identifizierung der Harnsäure und Ascorbinsäure beruht auf den reduzierenden Eigenschaften dieser Substanzen auf Eisen(III)-salze. Die getrockneten Chromatogramme werden mit einer Lösung von 1,5 g Eisen(III)-ammonsulfat und 45 ml 2proz. Phenanthrolin-hydrochlorid-Lösung in 1 l Wasser getränkt und bei 80–100 °C getrocknet. An den Stellen reduzierender Substanzen entstehen rote Flecke des Eisen(II)-phenanthrolin-Komplexes, der mit Methanol extrahierbar ist. Die Farbtiefe wird bei 510 m $\mu$  photometriert. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,5  $\gamma$  Harnsäure. (Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chemie 290, 136 [1952]; Nature [London] 170, 501 [1952]). —J. (739)

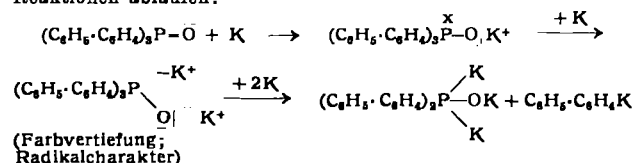
**Als Indikator zur Titration von Phenolen** in nichtwässrigen Lösungsmitteln schlagen J. S. Fritz und R. T. Keen Azoviolett (p-Nitrobenzol-azo-resorcin) und o-Nitroanilin vor. Die meisten Phenole mit negativen Substituenten sind genügend sauer, um die Titration in Dimethylformamid gegen Azoviolett zu gestatten. Phenol selbst und Alkyl-substituierte Phenole sind schwächere Säuren. Sie können aber in Äthylendiamin titriert werden, wenn o-Nitranilin als Indikator verwendet wird. Die Titrationen sind sehr einfach. Titrationsmittel ist eine 0,1 n Lösung von Kalium-methylat, hergestellt durch Lösen von 4 g frisch geschnittenem Kalium in 20 ml Methanol und 50 ml Benzol und Auffüllen mit Benzol auf 1 l unter Zusatz von Methylalkohol, so daß keine Trübung entsteht. Ebenso kann auch eine Natriummethylat-Lösung verwendet werden, die man ganz analog ansetzt. Der Fehler der Titrationen beträgt maximal 0,5 %. Bei der Titration von Phenol-carbonsäuren wird das Carboxyl in Aceton oder Acetonitril mit p-Oxyazobenzol als Indikator ermittelt und dieser Wert von der Gesamtacidität, die in Äthylendiamin gefunden wurde, subtrahiert. (Analyt. Chemistry 25, 179 [1953]). —J. (825)

**Fehler bei der Methoxyl-Bestimmung.** Methylierte Dibenzyle, z. B. 2,3-Dimethyl-2,3-di(p-oxyphenyl)butan (I) geben bei der Zeiselschen Methoxyl-Bestimmung nach Kuhn-Roth einen Teil



der Methyl-Gruppen als Methoxyl ab. Diese Blindwerte betragen bis 4,5 %, wie R. L. Huang und F. Morsingh mitteilen. Ähnliche Fehler bei der Methoxyl-Bestimmung zeigt auch der D-Mannit. (Analyt. Chemistry 24, 1359 [1952]). —J. (799)

**Alkalimetall-Verbindungen aromatischer Phosphinoxyde** untersuchten Fr. Hein, H. Plust und H. Pohlmann. Aromatische Phosphinoxyde, wie Tris-4-dimethylamino-phenylphosphinoxyd, bilden bei Luftausschluß in Xylol (200–210 °C), besser Tetrahydrofuran, mit Na gelbe, später orangefarbene Lösungen, aus denen sich rote Kriställchen abscheiden; mit K wurden schwarzblau-violette Reaktionsprodukte erhalten. Mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO und K wurde eine violettblaue Substanz erhalten, die an der Luft sofort Feuer fing. Bei der Untersuchung der Substanz wurde Diphenyl gefunden. Nach Einengen und Ansäuern wässriger Endlösungen wurden ferner weiße, sauer reagierende Kristalle erhalten, die wahrscheinlich Dioxenylphosphinsäure sind. Es dürfen folgende Reaktionen ablaufen:



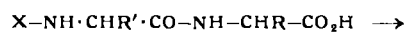
Hydrolyse liefert endlich (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PH<sub>2</sub>OH, welches mit H<sub>2</sub>O (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>H unter Wasserstoffabgabe bildet. (Z. anorgan. allgem. Chemie 272, 25 [1953]). —Bo. (836)

**Die Darstellung von kristallisiertem Triphenylmethylarsonium-perchromat**, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>As[CrO<sub>4</sub>], gelang F. P. Dwyer und N. A. Gibson. Die Verbindung wurde zwecks Klärung der Konstitution der bei der Peroxyd-Bichromat-Reaktion entstehenden Substanzen synthetisiert. Bei Behandlung einer Lösung von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einer 10proz. Triphenylmethylarsoniumchlorid-Lösung und Extraktion mit Chloroform wird eine gelbe Lösung erhalten, die mit überschüssigem 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Eiskühlung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Durch Fällung mit Petroläther wird Arsoniumperchromat in Form glänzender blauer

Plättchen erhalten. Die Verbindung ist im Dunkeln stabil und zersetzt sich am Licht oberflächlich unter Bildung eines bräunlichen Überzugs. Die Bestimmung des Molekulargewichts in Nitrobenzol ergab den halben Wert des Molgewichtes des monomeren Salzes. Die Verbindung war in festem Zustand und in 10proz. Lösung diamagnetisch. Die Substanz kann als Oxydationsmittel für organische Verbindungen Verwendung finden. (Chem. a. Ind. 1953, 153). —Ma. (839)

**Die Darstellung von Thiosäuren, RCOSH**, gewinnt in der präparativen Biochemie große Bedeutung, da sie als sehr wirksame Acylierungsmittel in der Eiweiß-Chemie zur Synthese von Peptiden verwendet werden können (vgl. Th. Wieland und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 573, 99 [1951]). M. W. Cronyn leitet in die Lösung des gemischten Anhydrids RCOO—COO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aus Säure und Chlorkohlensäure-ester in Methylenchlorid und einem Äquivalent Triäthylamin bei –20° Schwefelwasserstoff ein. Die Ausbeuten an Thiosäuren sind sehr gut. Wird Thiohippursäure, Fp 98/100°, mit DL-Alanin in Dimethylformamid erwärmt, erhält man unter Entweichen von Schwefelwasserstoff Hippurylalanin, Fp 200/201,5°. J. C. Sheehan setzt das auf nahezu analogem Weg erhaltene Phthaloyl-thioglycin, Fp 116,5/118° mit Glykokoll-esterhydrochlorid um und stellte dadurch Phthaloyl-glycyl-glycin-ester dar. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4726 [1952]). —J. (736)

**Der stufenweise Abbau von Polypeptiden vom Carboxyl-Ende** aus gelingt R. A. Boissonas im Mikromaßstab mit Hilfe anodischer Oxydation. 1 cm<sup>3</sup> einer 0,1proz. Methanol-Lösung von N-Acyl-Derivaten von Polypeptiden wurden bei 200–250 V und 50–100 mAmp 10–30 min bei 0 °C anodisch oxydiert. Die Aminosäure des acylierten Peptides I wird zu II decarboxyliert; I findet sich nicht mehr in Papierchromatogrammen von II.

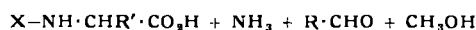


I



II

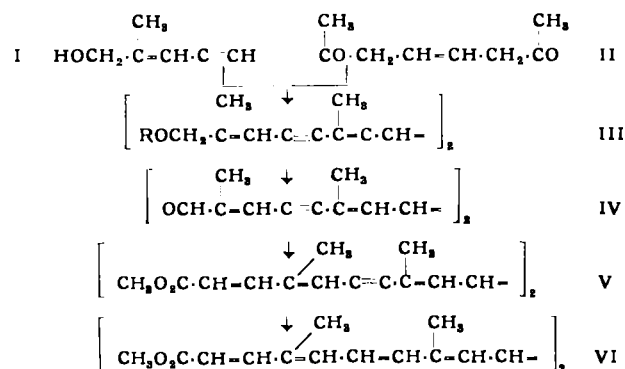
Erwärmt man II etwas mit verd. HCl, entsteht durch Hydrolyse III



III

Nach Vakuumtrocknung und erneuter Lösung in Methanol ergibt die erneute anodische Oxydation: X—NH·CHR'·OCH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>. (Nature [London] 171, 304 [1953]). —Bo. (831)

**Die Totalsynthese von all-trans-Bixinmethylester** teilen R. Ahmad und B. C. L. Weedon mit. Kondensation von  $\beta$ -Methyl-epichlorhydrin mit Na-Acetylid in flüssigem NH<sub>3</sub> gab 2-Methyl-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (Ausbeute 35 %) (I), dessen Tetrahydro-pyranyläther bei der Umsetzung mit Octen-(4)-dion-(2,7) (II) und Dehydratisierung das Bis-tetrahydro-pyranyl-Derivat von III lieferte (8 %). Behandlung von III mit äthanolischer p-Toluolsulfosäure führte zum C<sub>20</sub>-Glykol III (R=H; 90 %; Fp 102°), das beim



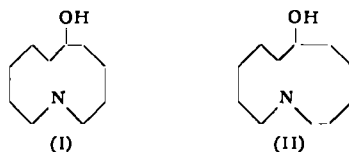
Schütteln seiner acetonischen Lösung mit MnO<sub>2</sub> zum Dialdehyd IV oxydiert wurde (90 %; Fp 138°). Kondensation von IV mit Malonsäure und Veresterung gaben den Diester V (20 %; Fp 182°), dessen partielle Hydrierung mit Pd-Kontakt nach Lindlar und Isomerisierung durch Bestrahlung in Äthylacetat-Lösung in Gegenwart von Jod „all-trans-Bixinmethylester“ (VI) (10 %; Fp 202°) lieferten. Die Methode erlaubt prinzipiell die Darstellung weiterer Carotinoid-Verbindungen. (Chem. a. Ind. 1952, 882). —Ma. (755)

**Molekularer Sauerstoff addiert sich an aromatische Verbindungen.** Frisch destilliertes Dimethylanilin wird an der Luft braun, was man auf eine Oxydation zurückgeführt hat. *D. F. Evans* fand jedoch, daß die Farbe verschwindet, wenn der gelöste Sauerstoff durch Stickstoff oder Evakuieren entfernt wird. Analoge Additionsverbindungen, die sich spektroskopisch nachweisen lassen, entstehen auch mit Anisol, Benzol, Halogenbenzolen, Naphthalin und Pyrrol. Die Lage der neu auftretenden Absorptionsbanden sind in der Tabelle zusammengestellt:

Benzol .....	2775 Å	Chlorbenzol .....	2865 Å
Toluol .....	2930 Å	Brombenzol .....	2885 Å
m-Kresol .....	3030 Å	Anilin .....	3350 Å
Styrol .....	3105 Å	Dimethylanilin ...	3460 Å
Diphenyl .....	3005 Å	Anisol .....	3005 Å
Naphthalin .....	3270 Å		

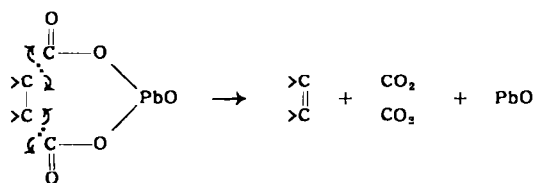
Die Lage der Banden ist von der Verdünnung unabhängig. Ähnliche Anlagerungsverbindungen bilden die Aromaten auch mit Halogenen oder Schwefeldioxyd (vgl. *Keefer u. Andrews*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4169 [1951]). (*J. Chem. Soc. [London]* **1953**, 345). —J. (828)

**N-haltige vieltgliedrige Ringe** erhalten *N. J. Leonard* und Mitarb. bei der elektrolytischen Reduktion von bicyclischen  $\alpha$ -Aminoketonen an einer Bleikathode in 30proz. Schwefelsäure. Die Ausgangsmaterialien werden durch *Dieckmannsche* Esterkondensation von in Stellung 1 mit Fettsäure-estern substituierten Piperidin-2-carbonsäure-estern cyclisiert. Dargestellt wurden 6-Oxy-aza-cyclodecan (I), Kp/21 mm 192°,  $n_D^{20}$  1,5010, Ausbeute 71 % und 7-Oxy-aza-cyclododecan (II), Fp 127/28°, Ausbeute 42 %.



(*J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6251 [1952]). —J. (827)

Die oxydative BIs-decarboxylierung von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonsäuren mit Bleidioxyd gibt nach *W. v. E. Doering, M. Farber* und *A. Sayigh* das entsprechende  $\alpha,\beta$ -Olefin. Die Ausbeuten betragen nur etwa 25 %, die Reaktion gibt aber neue Möglichkeiten zum Abbau und zur Synthese. Die Säuren werden mit Bleidioxyd in einer Kugelmühle gepulvert, homogenisiert und die Mischung trocken oder in siedendem Decalin (Kp 189/194°) erhitzt. Aus Bernsteinsäure entsteht so Äthylen, aus substituierten cis-Hexahydro-phthalsäuren entsprechende Cyclohexene. Aus Bicyclo(2,2,2)-octan-2,5-dicarbonsäure erhält man Bicyclo(2,2,2)-octen, Fp 141/144°. Der Mechanismus geht vermutlich über ein cyclisches Salz und Elektronenverschiebung wie es die Formel symbolisiert:



(*J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4370 [1952]). —J. (800)

Zur **Papierchromatographie von Sterinen** verwenden *D. Kritchevsky* und *M. R. Kirk* Filterpapier, das mit „Quilon“ (DuPont, Chromchlorid-Komplex der Stearinsäure) in 2proz. Lösung imprägniert und dann getrocknet wurde. Als Solventien dienen

Sterin	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH/H <sub>2</sub> O = 8:2
Cholesterin .....	0.56	0.52
Epicholesterin .....	0.80	0.77
Cholestanol .....	0.63	0.56
Stigmasterin .....	0.52	0.53
Sitosterin .....	0.65	0.54
Cholestenon .....	0.82	0.86
7-Dehydrocholesterin .....	0.88	0.94
Ergosterin .....	0.84	0.95
Cortison .....	0.75	0.80
Corticosteron .....	0.79	0.82
Testosteron .....	0.78	0.91
Progesteron .....	0.80	—
Pregnandiol .....	0.75	—

polare Lösungsmittel, wie Alkohole oder Alkohol-Wasser-Mischungen. Die Trennungen gelingen, wenn die  $R_F$ -Werte um mindestens 0,2 Einheiten verschieden sind. Gleiche Ergebnisse wurden auch mit dem Gluconsäure-Chromchlorid-Komplex erhalten. Gallensäuren konnten durch normale Papierchromatographie mit n-Propanol/Äthanolamin/Wasser = 90:5:5 getrennt werden. (*J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4484, 4713 [1952]). —J. (803)

**Neue Verfeinerungen des Spiralkettenmodells für  $\alpha$ -Proteine** beschreiben *Linus Pauling* und *Robert B. Corey*. Die Achse der  $\alpha$ -Spirale ist aus sterischen Gründen in sich schwach verdreht, derart, daß eine Überspirale mit einer Ganghöhe von 66 Å [66 = 12,5  $\times$  5,44 Å (Gang der kleinen Spirale)] entsteht. Diese Spiralform wird „compound helix“ genannt. Der Durchmesser einschließlich des für die Seitenketten der Peptidkette erforderlichen Raumes beträgt 10 Å. Weiterhin werden sog.  $\alpha$ -Kabel diskutiert, die z. B. aus einer zentralen Spirale und 6 umgebenden verdrehten Spiralen bestehen und die Gestalt eines gezwirnten Seiles haben. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der inneren Spirale A und der 6 äußeren Spiralen B kann verschieden sein. Dieses 7-gliedrige  $\alpha$ -Kabel besitzt einen Durchmesser von 30 Å und ist vermutlich der eigentliche Gitterbaustein der  $\alpha$ -Keratinproteine wie Haar, Horn, Stachelschweinikel. Die Struktur ist hexagonal mit  $a = 30$  Å. In den Lücken der 7-Kabel werden einzelne „compound helices“ untergebracht. Die neuen Modelle erlauben, verschiedene Einwände gegen die  $\alpha$ -Spirale, z. B. Diskrepanzen zwischen berechneter und beobachteter Dichte, Deutung des echten 5,2-Meridianreflexes, zu entkräften. (*Nature [London]* **171**, 59 [1953]). —Z. (849)

Ein **Strukturmodell der Nucleinsäuren**, das mit den wesentlichsten physikalischen und chemischen Untersuchungsbefunden im Einklang steht, haben *Linus Pauling* und *R. B. Corey* vorgeschlagen. Danach sind drei ineinandergewundene, spiralförmige Polynucleotid-Ketten vorhanden. Jede Kette, die aus Phosphatdiester-Gruppen und verknüpften  $\beta$ -D-Ribofuranose- oder  $\beta$ -D-Desoxyribofuranose-Resten mit 3',5'-Bindungen besteht, hat etwa 24 Nucleotid-Reste in 7 Spiralwindungen. Die Spirale ist rechtsdrehend. Die Phosphat-Gruppen sind dicht in der Spiralmittte gepackt, die Pentose-Reste darumherum; die Purin- und Pyrimidin-Gruppen stehen radial ab, mit ihren Ebenen etwa senkrecht zur Molekelachse. (*Nature [London]* **171**, 346 [1953]). —Bo. (832)

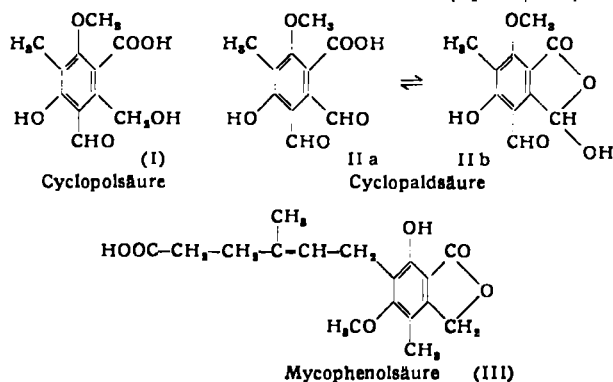
Den **Nachweis der Biosynthese von Squalen und dessen Umwandlung zu Cholesterin im tierischen Organismus** erbrachten *R. G. Langdon* und *K. Bloch*. Der Kohlenwasserstoff Squalen, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>, ist im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Beim Verfüttern von Squalen in Verbindung mit 1-<sup>14</sup>C- oder 2-<sup>14</sup>C-Acetat an Ratten wird in deren Geweben markierter Kohlenwasserstoff gebildet, wobei beide Essigsäure-C-Atome eingebaut werden. Wird derart biosynthetisch erhaltenes <sup>14</sup>C-Squalen an Mäuse verfüttert, so ist in deren Organen radioaktives Cholesterin nachweisbar. Synthetisch hergestelltes <sup>14</sup>C-„Squalen“ und mit Deuterium markiertes „Squalen“, die Strukturisomere des natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffs darstellen, finden dagegen bei der Steroidbiosynthese keine Verwertung. (*J. biol. Chemistry* **200**, 129, 135 [1953]). —Ma. (840)

Eine **einfache Methode zur Isolierung von Diaminopimelinsäure**<sup>1)</sup> wurde jetzt von *Work* und *Denman* angegeben. Dieser erste natürliche Vertreter der Diamino-dicarbonsäuren, der im Bakterienreich weit verbreitet ist, bei anderen Mikroorganismen aber offenbar nicht vorkommt, reichert sich nach *Davis* (*Nature [London]* **169**, 533 [1952]) bei einigen Lysin-bedürftigen Mutanten von *E. coli* in freier Form im Nährmedium an, weil er wahrscheinlich bei diesen Vorstufe des Lysins ist. Aus einem Minimalmedium, das 24 h unter starker Belüftung mit der Mutante 26—26 fermentiert wurde, gelang es, nach Vorreinigung mit Kohle, Diaminopimelinsäure an den Ionenaustauscher Zeokarb 225 zu adsorbieren und durch fraktionierte Elution mit verschiedenen konz. Salzsäure frei von wenigen anderen Aminosäuren zu erhalten. Im eingeeengten Eluat kann das Hydrochlorid direkt auskristallisiert werden. Aus 2,25 l Kulturflüssigkeit wurden so 250 mg reine Diaminopimelinsäure gewonnen. Um diese Menge an roher Substanz nach der früheren Methode (*E. Work*, *Biochemic. J.* **49**, 17 [1951]) zu erhalten, hätte man 38 g getrockneten, bereits mit wäbrigem Alkohol extrahierten Rückstand von *C. diphtheriae*-Zellen, zu deren Züchtung weit mehr als die 10fache Menge Nährmedium notwendig gewesen wäre, zunächst zur Freilegung der Diaminopimelinsäure aus dem Eiweiß hydrolysieren und dann dieselbe von den anderen Aminosäuren des Hydrolysats in vielen Schritten trennen müssen. (*Biochem. Biophys. Acta* **10**, 183 [1953]). —Mö. (815)

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. **62**, 197, 419 [1950].

**Meeresalgen, die die Atombomben-Explosion auf Bikini überleben** und noch 1 Jahr der abklingenden Strahlung ausgesetzt waren, wurden von *Blinks* eingehend untersucht. Verschiedene rote, grüne und braune Arten zeigten gegenüber Vergleichsexemplaren von einem benachbarten Standort, der eine nennenswerte Strahlung nicht mehr empfangen hatte, keine Unterschiede im Aussehen, in der Permeabilität, der Salzaufnahme, des bioelektrischen Potentials, im Pigment-Gehalt (Chlorophyll, Carotinoide), der Kohlensäure-Assimilation, der Atmung und der Oxydase- und Peroxydase-Aktivität. Dagegen war die Katalase-Aktivität erhöht (bis zu 6fach), und zwar entsprechend der am Standort noch vorhandenen Strahlungs-Aktivität. Der Autor nimmt an, daß es sich um eine adaptative Erhöhung der Katalase-Synthese handelt, bedingt durch das Substrat: Wasserstoffsuperoxyd. Dies entsteht bekanntlich bei der Einwirkung verschiedener Strahlen auf Wasser und wird außerdem von manchen Seiten als das eigentliche Agens bei der biologischen Strahlenwirkung angesehen. Die erhöhte Katalase-Konzentration garantiert eine schnelle Zerstörung des exogenen, toxischen Wasserstoffsuperoxyds. Somit verfügen also die Algen über einen Schutzmechanismus gegen nicht zu hohe Dosen radioaktiver Strahlung. (*J. Cell. Comp. Physiol.* 39, Suppl. 2, 11 [1952]). —Mö. (757)

**Neue Stoffwechselprodukte aus Mikroorganismen** isolierten *J. H. Birkinshaw, H. Raistrick* und Mitarb. Aus *Penicillium cyclopium* werden die strukturell nahe verwandten Cyclopolsäure (I) (Fp 147/48° (Zers.)) und Cyclopaldsäure (IIa und b) erhalten. Letztere kann auch synthetisch aus Cyclopalsäure durch Perjodat-Oxydation gewonnen werden. Damit zeigen diese beiden Säuren eine auffallende Ähnlichkeit mit der Gladiol- (Fp 158/160°) und

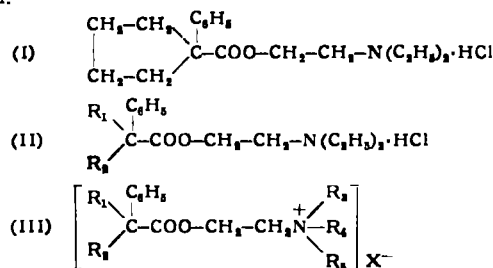


Dihydrogladiolsäure (Fp 135/36°) aus *P. gladioli*. Bemerkenswert ist auch die formale Ähnlichkeit der Cyclopolsäure mit dem Pyridoxal. Wird Gladiolsäure nach *Clemmensen* reduziert und

entmethyliert, entsteht ein Phenol  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , das in seiner Struktur der aus den Kulturfiltraten von *P. brevis-compactum* gewonnenen Mycophenolsäure (III) ähnelt und damit dieser Klasse von Verbindungen Anschluß an die übrigen Stoffwechselprodukte der *Penicillium*-Arten gibt. Gladiolsäure ist ein schwaches Bacteriostatikum, aber als fungistatische Substanz außerordentlich wirksam. (*Biochemic. J.* 50, 610; 630; 635; 648 [1952]). —J. (806)

**Über die pharmakologischen Eigenschaften des Isonicotinsäurehydrazids** (z. B. Neoteben-Bayer, Rimifon-Ciba) berichten *J. F. Reinhard, E. T. Kimura* und *R. J. Schachter*. Die  $\text{LD}_{50}$  beträgt bei der Maus oral 205 mg/kg, intraperitoneal 159 mg und, intravenös 150 mg. Die Toxizität ist für Ratten geringer. Charakteristisch sind bei der Vergiftung starker Speichelfluß und, beim Menschen, Neuritiden der peripheren Nerven. Bis zu toxischen Dosen wurden keinerlei Wirkungen auf den Blutdruck, die Atmung und die Darm-Motilität beobachtet. Auch am isolierten Organ, an Flimmer-Epithelien und Magenschleimhaut zeigt die Verbindung keine charakteristischen Wirkungen. Als Gegenmittel bei akuten Vergiftungen werden Chloralhydrat mit einem therapeutischen Index ( $\text{LD}_{50}/\text{ED}_{50}$  (Schutzdosis in 50 % der Fälle)) von 1,7 oder besser noch Pentobarbital ( $\text{TI} = 5,3$ ) empfohlen. (*Science [New York]* 116, 166 [1952]). —J. (734)

**Dialkyl-phenylessigsäuren sind wirksame Spasmolytika**. Der erste brauchbare Vertreter dieser Gruppe ist das „Parpanit“ (I), das *R. Domenfor* 1947 in die Therapie einführt. Sein Cyclopentan-Ring ist, wie Untersuchungen von *K. A. Jensen, O. R. Hansen* und *Ruth Hammer* zeigen, nicht für die Wirksamkeit wichtig. Es wurden Derivate der Dialkyl-phenyl-essigsäuren (II) synthetisiert, die gute Wirksamkeit besitzen. Sie werden noch übertroffen von den quaternären Verbindungen (III), von denen die Substanz mit  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  und  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\text{X} = \text{J}$ ) den 20-fachen antispasmodischen Effekt des „Trasentins“ hat. Die Dialkyl-phenyl-essigsäure-ester mit Diäthyl-aminoäthanol sind besonders wegen ihrer Anwendung bei Parkinsonismus bekannt geworden.



(*Acta. Chem. Scand.* 6, 815 [1952]). —J.

(807)

## Literatur

### Zeitschriften

**Sammlung von Vergiftungsfällen**, Archiv für Toxikologie, herausgeg. von *B. Behrens*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1952. Erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Heft 1, Band 14, 1952. 52 S., DM 5.60.

Der Gedanke, Vergiftungsfälle zu sammeln und in geeigneter Form zu publizieren, geht auf den verstorbenen Heidelberger Pharmakologen *Hermann Wieland* zurück. Seiner Anregung folgend hat *H. Führer* seit 1930 die „Sammlung von Vergiftungsfällen“ herausgegeben. Die einzelnen Hefte wurden jährlich zu stattlichen Bänden zusammengefaßt.

Erst jetzt war es möglich, die Zeitschrift, die gegen Ende des Krieges ihr Erscheinen einstellen mußte, wieder herauszubringen. Ihre äußere Form hat sich zwar etwas verändert, ihr Programm ist jedoch das gleiche geblieben. Grundsätzlich sollen wie bisher kasuistische Beiträge, Gutachten und Sammelberichte aufgenommen werden. Aus Ersparnisgründen läßt man jedoch die einzelnen Abhandlungen nicht mehr auf getrennten Blättern erscheinen. Auch wird jetzt davon abgesehen, jede Abteilung für sich zu paginieren, was bei Literaturhinweisen Irrtümer und Mißverständnisse ausschließen wird und deshalb eher vorteilhaft sein dürfte. In einer neuen Abteilung „D“ sollen Arbeiten über Giftnachweismethoden und allgemeine toxikologische Problemstellungen sowie statistische Beiträge gebracht werden. Wie schon der neue Titel der Zeitschrift sagt, hat diese mit der Änderung ihrer Gestalt einen mehr archivmäßigen Charakter gewonnen. Die Schriftleitung hat

nun, nach dem Tode *Führers*, der Leiter des Pharmakologischen Instituts der Universität Kiel, Herr Prof. *Behrens*, übernommen.

Um einen Überblick über Inhalt und Eigenart der Zeitschrift zu vermitteln, seien die Abhandlungen des vorliegenden ersten Heftes des 14. Bandes aufgezählt. Über eine akute Vergiftung durch Einverleibung von 15 g  $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff berichtet *Cimbal-Flensburg*. Das Mittel wurde mit Selbstmord-Absicht eingenommen und führte lediglich zu vorübergehenden Intoxikationserscheinungen. *Brandt* und *Kalow-Berlin* beschreiben eine orale Vergiftung mit Möbellack. Als entscheidender toxischer Bestandteil des Lackes konnte Kienöl ermittelt werden, das eine Nierenschädigung verursachte. *Deite-Göttingen* berichtet über 6 gleichzeitige Fälle von Atropinvergiftung. *Zanaldi-Padua* teilt einen Vergiftungsfall durch Chenopodiumöl mit. Einen Selbstmord durch konzentrierte Ameisensäure beschreibt *Holzer-München*. Ein Beitrag von *Wulke-Kiel* behandelt akute Nierenschäden bei Supronal-Medikation unter besonderer Berücksichtigung des Kindesalters. *Malorny* und *Rehde-Kiel* besprechen eine Aurantia-Dermatitis bei einem Chemiker. Über eine tödliche Pyramidonvergiftung bei einem Kinde berichtet *Gössner-Tübingen*. Ferner veröffentlicht *Malorny-Kiel* das pharmakologische Gutachten und kritisiert die gerichtliche Urteilsbegründung im Zusammenhang mit dem aus den Tageszeitungen bekannten Percain-Todesfall, den ein praktischer Arzt als Opfer eines Druckfehlers in der Fachpresse durch Überdosierung bei einer Infiltrationsanästhesie verschuldet hat. Als Beitrag in der neuen Abteilung „D“ macht *Heubner-Berlin* Ausführungen über die Farbe des Blutes bei Nitrit-Vergiftung.