

## L-Histidinol-dihydrochlorid.

120 mg Benzoylhistidinol wurden mit 5 cm<sup>3</sup> 18-proz. wässriger Salzsäure 1 ½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand 3mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Äther ausgekocht. Der Ätherextrakt enthielt Benzoesäure, die wir isolierten. — Den Rückstand nahmen wir in heissem, absolutem Alkohol auf und engten die filtrierte Lösung auf das halbe Volumen ein, worauf L-Histidinol-dihydrochlorid auskristallisierte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol (mit etwas Ätherzusatz) und Trocknen bei 70—80° im Vakuum schmolz die Verbindung bei 193—195°.

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{Cl}_2 \quad \text{Ber. C 33,62} \quad \text{H 6,11} \quad \text{N 19,61\%} \\ (214,1) \quad \text{Gef. ,, 33,74} \quad \text{,, 6,12} \quad \text{,, 19,63\%} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{-0,08 \times 2,585}{1 \times 1 \times 0,052} = -3,98^{\circ} \text{ (in Wasser)} \end{array}$$

## Zusammenfassung.

Durch Reduktion von Dibenzoyl-L-histidinmethylester mit LiAlH<sub>4</sub> wurden Monobenzoyl-L-histidinol und aus letzterem durch Verseifung L-Histidinol hergestellt. Letztere Verbindung zeigt ähnliche pharmakologische Wirkung wie Histamin, aber erst in 1000—3000 mal höherer Dosis.

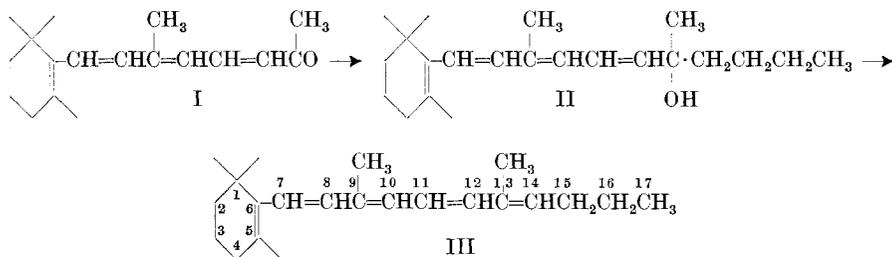
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 259. 15-Äthylaxerophthen

von P. Karrer, D. K. Patel und J. Benz.

(24. VIII. 49.)

In ähnlicher Weise wie Axerophthen<sup>1)</sup> haben wir aus dem C<sub>18</sub>-Keton I und Butyllithium über das Carbinol II 15-Äthylaxerophthen(III) dargestellt, welches wie Axerophthen ein Dreibandenspektrum besitzt. Die Absorptionsmaxima liegen bei den gleichen Wellenlängen wie diejenigen des Axerophthens.



<sup>1)</sup> P. Karrer und J. Benz, Helv. **31**, 1048 (1948).

Es wurde schon mitgeteilt<sup>1)</sup>, dass die Verbindung keine Vitamin-A-Wirkung besitzt.

*D. K. Patel* ist dem *J. N. Tata* Endowment (Bombay) für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil.

Die vorliegende Arbeit schliesst sich eng an die Darstellung des Axerophthens und Isoaxerophthens an, für die bereits ausführliche Beschreibungen<sup>2)</sup> gegeben wurden. Es werden daher im folgenden ausführliche Details nur dort angegeben, wo die vorliegende Arbeit von den beiden erwähnten Synthesen abweicht.

Für die Darstellung einer ätherischen Lösung von Butyllithium wurde eine Vorschrift von *Gilman*<sup>3)</sup> verwendet. Den Gehalt der Lösung haben wir durch Säuretitration festgestellt; die Ausbeute an Butyllithium betrug ca. 75%.

9,6 g C<sub>18</sub>-Keton<sup>4)</sup> wurden mit frisch zubereiteter Butyllithiumlösung umgesetzt, wobei ein Überschuss von 50% Butyllithium zur Anwendung gelangte. Nach der Aufarbeitung befreite man das Rohprodukt durch Behandeln mit *Girard*-Reagens P<sup>5)</sup> vom Ketonanteil. Die Nichtketonfraktion, welche aus 9,2 g gelbrotem Öl bestand, wurde mit 10,0 g frisch entwässertes Oxalsäure während einer Stunde im Vakuum auf 80–90° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung haben wir das Rohprodukt in wenig Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd (Durchmesser der Adsorptionsschicht 4 cm, Länge 60 cm) chromatographiert.

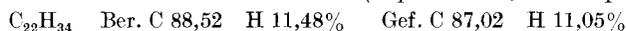
Nach der Entwicklung mit 1,4 Liter tiefsiedendem Petroläther wies die Säule vier schlecht ausgebildete, rotgelb bis hellgelb gefärbte Zonen auf. Nach ihrer Eluierung mit Petroläther-Methanol-Gemisch (10:1) zeigten sämtliche vier Zonen ausschliesslich Absorption im kurzwelligen Ultraviolett bei niederen Extinktionen, weshalb die gesamte in der Säule adsorbierte Substanz verworfen wurde.

Der Durchlauf hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 2,4 g hellgelbes, mittelviskoses Öl. Dieses gab mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform eine blauviolette Färbung, welche im Spektroskop eine breite Bande bei 577 m $\mu$  und eine schwächere Bande bei 480 m $\mu$  erkennen liess. Das Spektrum des Durchlaufs in Äthanol zeigte vier Banden:

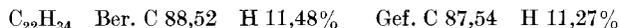
$\lambda_{\max}$	314	326	342	364 m $\mu$
$\epsilon_{\max}$	12'350	12'700	8'750	5'850 m $\mu$

Das Präparat wurde nochmals an einer etwas kürzeren Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert (Durchmesser der Adsorptionsschicht 3,5 cm, Länge 45 cm) und die durchgelaufenen Fraktionen auf ihr Absorptionsspektrum hin untersucht. Dabei zeigten die ersten Fraktionen nur eine breite Bande mit Maximum bei 310 m $\mu$ , die mittleren Fraktionen ein Drei-Banden-Spektrum mit Maxima bei 330, 348 u. 367 m $\mu$ , die letzten Fraktionen und das Eluat der Säule nur Endabsorption im kurzwelligen Ultraviolett bei niederen Extinktionen.

Die mittleren Fraktionen wurden vereinigt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Kathodenstrahlvakuum destilliert (Sdp. 90–100°, Badtemperatur).



Das Präparat wurde nochmals im Kathodenstrahlvakuum destilliert, wobei 280 mg gelbes, viskoses Öl übergingen, das für Äthylaxerophthen annähernd zutreffende Analysenergebnisse gab.



<sup>1)</sup> *H. von Euler* und *P. Karrer*, Helv. **32**, 461 (1949).

<sup>2)</sup> *P. Karrer* und *J. Benz*, Helv. **31**, 1048 (1948). — *P. Karrer* und *J. Benz*, Helv. **32**, 232 (1949). — *P. Karrer*, *K. P. Karanth* und *J. Benz*, Helv. **32**, 436 (1949).

<sup>3)</sup> *H. Gilman*, *E. A. Zoellner* und *W. M. Selby*, Am. Soc. **55**, 1252 (1933).

<sup>4)</sup> *N. A. Milas* und *T. M. Harrington*, Am. Soc. **69**, 2247 (1947).

<sup>5)</sup> *Girard* und *Sandulesco*, Helv. **19**, 1095 (1936).

Das Spektrum des Destillats in Äthanol (Fig. 1) zeigte drei Banden bei

$\lambda_{\max}$	330	348	367	$m\mu$
$\epsilon_{\max}$	25'000	26'100	18'950	$m\mu$

*Carr-Price*-Reaktion: tief violett-blau, mit einer breiten Bande bei 577  $m\mu$ .

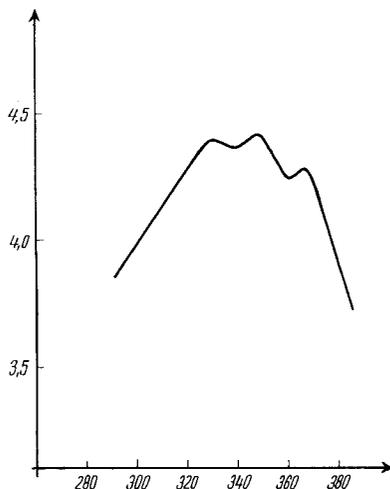


Fig. 1.

### Zusammenfassung.

Die Synthese des 15-Äthylaxerophthens, ausgehend vom  $C_{18}$ -Keton, wird beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 260. Die Messung von Natriumamalgam-Potentialen mit Glaselektroden

von G. Trümpler und D. Schuler.

(24. VIII. 49.)

Bei Untersuchungen über die elektrolytische Bildung und Zersetzung von verdünntem, flüssigem Natriumamalgam in wässriger Lösung stellte sich uns das Problem einer laufenden Messung der Natriumkonzentration ohne besondere Probenahme. Die Messung des Potentials war hierfür geeignet. Wir griffen dabei versuchsweise auch auf ein Messverfahren zurück, das der eine von uns<sup>1)</sup> vor längerer

<sup>1)</sup> G. Trümpler, Z. El. Ch. **30**, 103 (1924).