

SUMMARY

The synthesis of two octapeptides, $H \cdot Asp(\beta-NH_2)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe \cdot OH$ and $H \cdot Asp(\beta-OH)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe \cdot OH$, is described in detail (preliminary communications see footnote 3). The products show a very strong hypertensive activity, and may be identical with the hitherto unknown Val⁶-hypertensin II of ox blood.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Pharmazeutische Abteilung

141. Alkoholatbestimmung in wasserfreien Alkalicellulosen

2. Mitteilung¹⁾

von **Ernst Geiger** und **Horst Nobs**

(24. V. 58)

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte gezeigt werden, dass durch Trocknen von alkalischer Verbandswatte pro Glucopyranoseresrest ca. 2 OH-Gruppen zu Natriumalkoholat umgesetzt werden können. Überträgt man den bei der Xanthogenatreaktion eingeführten Begriff des Gammawertes²⁾ (Anzahl pro 100 C₆H₁₀O₅-Reste umgesetzte OH-Gruppen) auf die Alkoholatbildung, so entspricht diesen 2 OH-Gruppen ein Gammawert von 200. Gleich hohe Gammawerte erreichten S. ROGOWIN & W. DERIWITZKAJA³⁾ durch Umsatz von Cellulose mit Isoamylnatriumalkoholat in Xylol.

In der früheren Arbeit konnten wir zeigen, dass für Verbandswatte das Verhältnis von Gesamtalkali zu Alkoholatalkali bis zu 200 Gamma konstant bleibt. Auch Ramie und Hydratcellulose (Tab. 1) gehorchen dieser Gesetzmässigkeit. Unter gleichen Bedingungen nimmt Ramie wesentlich mehr Alkali auf als Hydratcellulose oder Verbandswatte. Entsprechend dieser Mehraufnahme erhöht sich auch die Anzahl der umgesetzten Alkoholatgruppen. Mehr Alkali nimmt auch die aus Viskose umgefällte Hydratcellulose auf. Die Vorbehandlung der Cellulose sowie eine Alkalisierung bei 60° sind ohne Einfluss auf den erzielten Gammawert.

Trägt man nun die früher gewonnenen sowie die Werte dieser Arbeit in dasselbe Kurvenblatt ein, so zeigt es sich, dass alle Werte in nächster Nähe der Geraden liegen (s. Fig. 1).

Durch Tauchen von Verbandswatte in Kalilauge von verschiedenen Konzentrationen wurden Kaliumcellulosealkoholate hergestellt. Bis zu einem Gammawert von 100 war dieser Wert proportional dem Gesamtalakli. Das

¹⁾ 1. Mitteilung: *Helv.* **40**, 550 (1957).

²⁾ H. FINK, R. STAHN & A. MATTHES, *Angew. Chem.* **47**, 603 (1934).

³⁾ *Faserforschung und Textiltechn.* **8**, 61 (1957).

Maximum der Umsetzung wird bei ca. 1,5 Molen Gesamt-KOH pro $C_6H_{10}O_5$ erreicht. Weitere Steigerung bis zu 2,6 Molen erhöht die Anzahl der Alkoholatgruppen nicht mehr (s. Fig. 1).

Tabelle 1. *Natriumcellulosen*

| Material Vorbehandlung (Zeichen der Fig.) | Tauch- laugen % NaOH | Cellu- lose % | Gesamt NaOH % | % Na als Alko- holat | % freies NaOH | Cellulose + NaOH + Na im Alkoholat in % | Mole Gesamt NaOH pro C_6 | Alko- holat- gruppen pro C_6 |
|--|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|---|
| Ramie × | 10 | 78,4 | 27,1 | 7,2 | 14,6 | 100,2 | 1,40 | 0,65 |
| | 20 | 69,1 | 37,9 | 11,0 | 18,7 | 98,8 | 2,22 | 1,13 |
| | 20 | 69,1 | 37,9 | 10,9 | 18,9 | 98,9 | 2,22 | 1,11 |
| | 30 | 63,8 | 47,0 | 14,0 | 22,6 | 100,4 | 2,98 | 1,55 |
| | 30 | 63,8 | 47,0 | 12,8 | 24,7 | 101,3 | 2,98 | 1,42 |
| | 45 | 48,0 | 63,6 | 14,4 | 38,6 | 101,0 | 5,36 | 2,11 |
| | 45 | 48,0 | 63,6 | 14,1 | 39,0 | 101,1 | 5,36 | 2,07 |
| Hydrat- cellulose ○ | 30 | 70,0 | 40,3 | 12,5 | 18,6 | 101,1 | 2,34 | 1,26 |
| | 30 | 70,0 | 40,3 | 12,5 | 18,6 | 101,1 | 2,34 | 1,26 |
| | 45 | 54,0 | 57,3 | 14,9 | 31,4 | 100,3 | 4,30 | 1,94 |
| | 45 | 54,0 | 57,3 | 14,5 | 32,0 | 100,5 | 4,30 | 1,89 |
| Verbands- watte, im Exsik- kator bei 20° vorge- trocknet ● | 10 | 93,2 | 9,5 | 3,0 | 4,2 | 100,4 | 0,41 | 0,23 |
| | 10 | 93,2 | 9,5 | 3,0 | 4,2 | 100,4 | 0,41 | 0,23 |
| | 20 | 76,0 | 29,1 | 7,5 | 16,0 | 99,5 | 1,55 | 0,70 |
| | 20 | 76,0 | 29,1 | 8,7 | 13,9 | 98,6 | 1,55 | 0,81 |
| | 25 | 70,8 | 36,8 | 9,5 | 20,3 | 100,6 | 2,11 | 0,95 |
| | 25 | 70,8 | 36,8 | 11,3 | 17,1 | 99,2 | 2,11 | 1,12 |
| | 40 | 59,4 | 52,4 | 15,7 | 25,1 | 100,2 | 3,57 | 1,86 |
| 40 | 59,4 | 52,4 | 15,4 | 25,6 | 100,4 | 3,57 | 1,82 | |
| Verbands- watte, bei 60° alkali- siert △ | 25 | 73,1 | 34,2 | 10,1 | 16,7 | 99,9 | 1,90 | 0,97 |
| | 25 | 73,1 | 34,2 | 8,9 | 18,8 | 100,8 | 1,90 | 0,85 |
| | 35 | 65,0 | 45,1 | 12,8 | 22,8 | 100,6 | 2,81 | 1,39 |
| Aus Viskose gefällte Cellulose ▲ | 20 | 67,2 | 42,4 | 11,7 | 22,0 | 100,9 | 2,56 | 1,23 |

Lithiumhydroxyd wird in gleicher Weise aufgenommen. Auch hier besteht Proportionalität zwischen Gesamtalkali und der aufgenommenen Alkoholatmenge (s. Fig. 1).

Die maximalen Gammawerte sind von dem verwendeten Alkali abhängig und entsprechen pro $C_6H_{10}O_5$ für LiOH 0,5 Mol., für NaOH 2,1 Mol und für KOH 1,0 Mol Alkoholat.

Mit NaOH werden die höchsten Gammawerte erzielt. Bei den Lithionlaugen lässt die Lage der Geraden vermuten, dass mit höheren LiOH-Konzen-

Tabelle 2. *Kaliumcellulose*

| Material, Vorbehandlung (Zeichen der Fig.) | Tauchlaugen % KOH | Cellulose % | Gesamt KOH % | % K als Alkoholat | % freies KOH | Cellulose + KOH + Kalium im Alkoholat % | Mole Gesamt KOH pro C ₆ | Alkoholatgruppen pro C ₆ |
|---|-------------------|-------------|--------------|-------------------|--------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|
| Verbands- watte, nicht gepresst □ | 5 | 95,0 | 5,6 | 2,5 | 2,0 | 99,5 | 0,17 | 0,11 |
| | 5 | 95,0 | 5,6 | 2,7 | 1,7 | 99,4 | 0,17 | 0,12 |
| | 10 | 90,3 | 12,8 | 6,6 | 3,4 | 100,3 | 0,41 | 0,30 |
| | 10 | 90,3 | 12,8 | 6,4 | 3,6 | 100,3 | 0,41 | 0,29 |
| | 12 | 83,9 | 19,8 | 10,6 | 4,6 | 99,1 | 0,68 | 0,52 |
| | 15 | 76,4 | 30,3 | 14,2 | 10,0 | 100,6 | 1,15 | 0,77 |
| | 15 | 76,4 | 30,3 | 13,7 | 10,7 | 100,8 | 1,15 | 0,74 |
| | 25 | 58,4 | 48,0 | 15,3 | 26,1 | 99,8 | 2,38 | 1,08 |
| | 25 | 58,4 | 48,0 | 15,9 | 25,2 | 99,5 | 2,28 | 1,13 |
| | 30 | 55,3 | 49,7 | 13,9 | 29,7 | 98,9 | 2,60 | 1,04 |
| 30 | 55,3 | 49,7 | 13,2 | 30,8 | 99,3 | 2,60 | 0,99 | |
| Verbands- watte, gepresst ■ | 10 | 93,9 | 7,0 | 4,3 | 0,8 | 99,0 | 0,22 | 0,19 |
| | 10 | 93,9 | 7,0 | 4,3 | 0,8 | 99,0 | 0,22 | 0,19 |
| | 20 | 78,4 | 26,5 | 12,6 | 8,4 | 99,4 | 0,98 | 0,67 |
| | 20 | 78,4 | 26,5 | 13,1 | 7,7 | 99,2 | 0,98 | 0,69 |
| | 30 | 70,8 | 34,2 | 14,8 | 13,0 | 98,6 | 1,39 | 0,87 |
| | 30 | 70,8 | 34,2 | 15,6 | 11,9 | 98,3 | 1,39 | 0,91 |
| | 40 | 59,4 | 45,3 | 13,4 | 26,0 | 98,8 | 2,20 | 0,94 |
| | 40 | 59,4 | 45,3 | 14,1 | 25,1 | 98,6 | 2,20 | 0,98 |

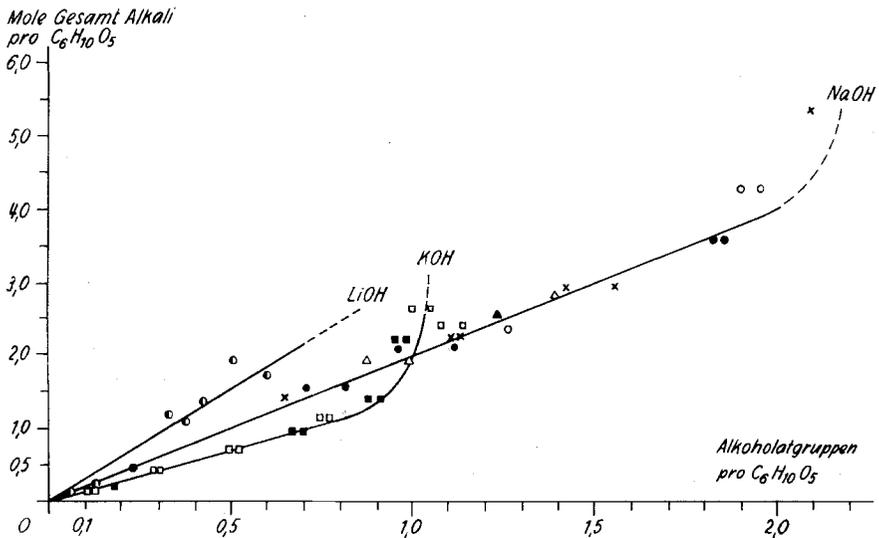


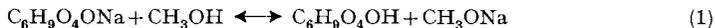
Fig. 1

trationen wesentlich mehr OH-Gruppen umgesetzt werden könnten. Die schlechte Löslichkeit des Lithiumhydroxyds gestattet aber die Herstellung konzentrierterer Laugen nicht.

Tabelle 3. *Lithiumcellulose*

| Material, Vorbehandlung (Zeichen der Fig.) | Tauchlaugen % LiOH | Cellulose % | Gesamt LiOH % | % Li als Alkoholat | % freies LiOH | Cellulose + LiOH + Li im Alkoholat in % | Mole Gesamt LiOH pro C ₆ | Alkoholatgruppen pro C ₆ |
|--|--------------------|-------------|---------------|--------------------|---------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Verbands-watte gepresst | 2,8 | 98,7 | 2,0 | 0,2 | 1,3 | 100,2 | 0,14 | 0,05 |
| | 4,2 | 97,9 | 3,0 | 0,5 | 1,2 | 99,6 | 0,21 | 0,12 |
| | 8,2 | 87,5 | 15,4 | 1,2 | 11,2 | 99,9 | 1,19 | 0,32 |
| | 8,4 | 88,0 | 13,9 | 1,4 | 9,0 | 98,4 | 1,07 | 0,37 |
| | 8,4 | 88,0 | 13,9 | 1,4 | 8,9 | 98,3 | 1,07 | 0,37 |
| | 9,2 | 85,6 | 17,3 | 1,5 | 12,0 | 99,1 | 1,37 | 0,42 |
| | 10,9 | 81,5 | 20,7 | 2,1 | 13,5 | 97,1 | 1,71 | 0,60 |
| | 11,3 | 81,2 | 23,2 | 1,8 | 17,1 | 100,1 | 1,93 | 0,51 |

Wird wasserfreie Alkalicellulose in Verbindungen, die selbst Alkoholate bilden, z. B. Methanol, suspendiert, so stellt sich das Gleichgewicht (1) zwischen dem Cellulosealkoholat und dem Alkoholat des betr. Alkohols ein, das bei genügender Zugabe von Methanol praktisch vollkommen nach rechts verschoben ist (s. Tab. 4).



2 g getrocknete Alkalicellulose werden 5 Std. intensiv mit 80 ml wasserfreiem Methanol geschüttelt. In aliquoten Teilen wird der Gesamtkalkaligehalt mit Säure und das freie Alkali mit KARL-FISCHER-Lösung bestimmt. Aus der Differenz berechnen sich die als Alkoholat gebundenen Procente Na. Bei Tauchlaugen, die über 30% Alkali enthalten, werden die Werte unsicher.

Tabelle 4

| Tauchlauge NaOH % | | 10 | 25 | 40 |
|---|--------------------------|---------|----------|-----------|
| in der trockenen Alkalicellulose bestimmt ⁴⁾ | Cellulose % . . . | 93,2 | 70,8 | 59,4 |
| | NaOH total % . . . | 9,5 | 36,8 | 52,4 |
| | Na als Alkoholat % . . . | 3,1 3,1 | 9,6 11,3 | 16,3 16,0 |
| Na als CH ₃ ONa gelöst % | | 2,7 3,0 | 9,2 10,0 | 12,4 13,0 |

Analog konnten wir bei einer Kaliumcellulose, die 13,6% K als Alkoholat gebunden enthält, durch Behandeln mit Methanol im Mittel 14,3% K als Alkoholat nachweisen.

Über weitere Versuche und die Interpretation unserer Arbeiten wird demnächst berichtet.

Wir danken Herrn KARL JUTZI für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

⁴⁾ Methode in ¹⁾ ausführlich beschrieben.

Zusammenfassung

1. Es konnte gezeigt werden, dass bei getrockneten Alkalicellulosen, die mit verschiedenen Alkalien hergestellt wurden, zwischen den aufgenommenen Mol Gesamtalkali und den gebildeten Alkoholat-Gruppen Proportionalität besteht.

2. Durch Schütteln trockener Alkalicellulosen mit Methanol kann das Alkoholatalkali der Cellulose als Methylalkoholat ausgetauscht werden.

3. Die maximale Anzahl der umgesetzten OH-Gruppen ist von der Art des verwendeten Alkalis abhängig.

Chemisches Laboratorium der STECKBORN KUNSTSEIDE AG.

142. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*

10. Mitteilung¹⁾

Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Drosopterine

von **M. Viscontini**

(10. VI. 58)

In der 5. Mitteilung beschrieben wir eine Isolierungsmethode der drei roten Pigmente Neodrosopterin, Drosopterin und Isodrosopterin und gaben eine Elementaranalyse des Drosopterins an²⁾. Seither haben wir eine grössere Menge *Drosophila*-Material nach dieser Methode behandelt und je 10 mg reines Drosopterin und kristallisiertes Isodrosopterin erhalten¹⁾. Da die Elementaranalysen beider Substanzen nicht zu stark voneinander abweichen, kann man annehmen, dass es sich um Isomere handelt. Ausserdem vermuten wir, dass Neodrosopterin auch ein Isomeres der zwei anderen Pteridine ist; dies wird durch die Identität der IR.-Spektren der drei Produkte (Fig. 1 und 2) sowie durch das Studium der Reduktion und der Rückoxydation der Drosopterine weiterhin bekräftigt.

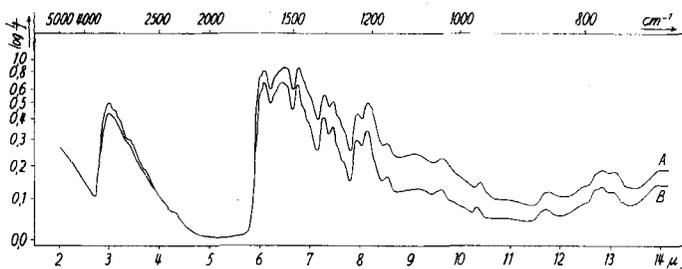


Fig. 1

IR.-Spektren von A Drosopterin, B Isodrosopterin, gemessen in KBr

¹⁾ 9. Mitteilung: M. VISCONTINI, Helv. **41**, 922 (1958).

²⁾ M. VISCONTINI, E. HADORN & P. KARRER, Helv. **40**, 579 (1957).