

Zusammenfassung

Als der von Jaretsky vermutete anthelminthische Bestandteil der Alantblätter wurde ein Laktonbitterstoff erkannt, der auf Fisch und Maus pikrotoxinartig wirkt. Von der Substanz, für die der Name Alantopikrin vorgeschlagen wird, wurde ein Azetat dargestellt und auf Grund von dessen Zusammensetzung die Summenformel errechnet.

1282. Josef Klosa

Über einige Kondensationen unter physiologischen Bedingungen bei Gegenwart von Licht

Aus dem wissenschaftlichen Labor der ASAL-Fabrik, Berlin

(Eingegangen am 8. Oktober 1953)

Cl. Schöpf und Lehmann¹⁾ kondensierten Glutardialdehyd, Methylaminhydrochlorid und Benzoylessigsäure in einem Citratpuffer unter Bedingungen, wie sie auch weitgehend in der Pflanze vorherrschen werden, zum Lobelanin. Unter dem Einfluß von Licht und Bestrahlung wurde diese Reaktion nach J. Klosa²⁾ beschleunigt. Es wurde nun der Einfluß des Lichtes auf möglichst einfache und übersichtliche Kondensationen unter physiologischen Bedingungen untersucht, nämlich Kondensation von Anilin und einigen weiteren Basen mit aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Zimtaldehyd bei verschiedenen p_H -Werten in Citrat- und Phosphatpuffern. Die Kondensation führte stets zu den entsprechenden Schiff'schen Basen, die in schönen, teils analysenreinen Kristallen ausfielen. Andere Kondensationsprodukte konnten nicht beobachtet werden. Unter dem Einfluß von Licht spielte sich die Kondensation zu den Schiff'schen Basen viel schneller ab als ohne Bestrahlung oder gar im Dunkeln, wo sie bisweilen mehrere Tage benötigte³⁾.

Acetylaceton und Guanidincarbonat wurden in einem Kaliumcarbonat-medium bei p_H 9,5—10,5 zum 2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin und o-Phenylendiamin mit Ameisensäure bei p_H 1—3 zum Benzimidazol kondensiert. Die letzteren Kondensationen verdienen ein Interesse für die Synthese von Purinbasen unter physiologischen Bedingungen.

Beschreibung der Versuche

Schiff'sche Basen

3 g des Aldehyds (oder entsprechende Molberechnung) wurden in 1,2 Ltr. Pufferlösung unter Schütteln so gelöst, daß die Pufferlösung mit dem Aldehyd gesättigt war. Auf gleiche Art wurden die Basen (Anilin, α -Naphthylamin und Benzylamin) in Lösung gebracht. Hierauf wurde das Reaktionsgut im gleichlaufenden Parallelversuch einmal einer Bestrahlung mit einer UV-Lampe und ein andermal dem gewöhnlichen Tageslicht (keiner Sonnenbestrahlung) ausgesetzt (Temperatur 20—24°). Die Schiff'schen Basen kristallisierten bzw. fielen sofort aus. Die nachstehende Tabelle 1 gibt die Ergebnisse an:

¹⁾ Lieb. Ann. Chem. 518, 12 (1935).

²⁾ Die Synthese von Lobelanin unter physiologischen Bedingungen bei Gegenwart von Licht, Pharmazie (im Druck).

³⁾ Vgl. C. A. C. Haley und P. Maitland (1951) 3155—3174, J. chem. Soc. [London].

Tabelle 1

Name	Bruttoformel	aus	pH	Dauer der Reaktion		Schmp.	Ausbeute in %
				mit Belichtung in Std.	ohne Belichtung in Std.		
Benzyliden-anilin	$C_{11}H_{11}N$	Benzaldehyd + Anilin	3,8–11	12–20	48–56	51–52°	60–83
Benzyliden- α -naphthylamin	$C_{11}H_{13}N$	Benzaldehyd + α -Naphthylamin	3,8–11	36–48	6 Tage	72–73°	70–75
p-Methoxybenzyliden-anilin	$C_{14}H_{13}ON$	p-Methoxybenzaldehyd + Anilin	3,8–11	2–4	18–24	61–63°	63–65
Cinnamyliden-anilin	$C_{15}H_{13}N$	Zimtaldehyd + Anilin	3,8–11	4–6	20–24	108°	85–90
p-Oxybenzyliden-anilin	$C_{13}H_{11}ON$	p-Oxybenzaldehyd + Anilin	3,8–11	5–7	23–27	192°	90–93
(p-Methoxybenzyliden)-benzylamin	$C_{15}H_{15}ON$	p-Methoxybenzaldehyd + Benzylamin	3,8–11	5–7	22–24	40–42°	80–88

Benzimidazol

Auf analoge Weise wie oben wurden bei pH 1–3 (gut eignete sich Citratpuffer) die berechneten Mengen von o-Phenylendiamin und Ameisensäure zur Einwirkung gebracht. Unter dem Einfluß des UV-Lichtes bildete sich innerhalb von 30–44 Std. Benzimidazol in 85%iger Ausbeute, ohne Bestrahlung erst nach 3 Tagen in 76%iger Ausbeute F. 169–171° C.

$C_7H_6N_2$ (118) Ber.: N 23,73%; Gef.: N 23,71%.

2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin.

Analog aus Acetylaceton und Guanidin im Kaliumcarbonatmedium bei pH 9,5–10,5. Mit Bestrahlung nach 4 Tagen in 60%iger Ausbeute, ohne Bestrahlung nach 23 Tagen in 40%iger Ausbeute. F. 153–155° C, ziemlich schwer löslich in Wasser.

$C_6H_8N_3$ (123) Ber.: N 34,14%; Gef.: N 34,08%.

Anschrift des Verfassers: Dr. Josef Klosa, Berlin SW 68, Lindenstraße 114.

1283. Max Herter

Bemerkungen zur Blutzuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen und Beobachtungen an Insulin

(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

I. Blutzucker

Bei der Blutzuckerbestimmung nach Hagedorn-Jensen wird das Blut durch frisch gefälltes Zinkhydroxyd enteiweißt, im Filtrat der Zucker mit Kaliumferriocyanid oxydiert und dessen Überschuß jodometrisch bestimmt. In verschiedenen Vor-