Bereits bei *niederen* Temperaturen (37° C) zeigen sich wirksam: nach einer Versuchsdauer von 6 Std $Th^{4\oplus}$, $Zr^{4\oplus}$, $Er^{3\oplus}$, von 24 Std $Ho^{3\oplus}$, $Yb^{3\oplus}$ und von 72 Std $Dy^{3\oplus}$, $Nd^{3\oplus}$, $Eu^{3\oplus}$, $Gd^{3\oplus}$, $Sm^{3\oplus}$, $Hf^{4\oplus}$.

Bei *höheren* Temperaturen kommt peptidatische Wirksamkeit bei weiteren Metallionen zum Vorschein. Sie wird bei 70° C nachweisbar nach 24 Std bei $Tb^{3\oplus}$, $Bi^{3\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$, $Fe^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, $Co^{2\oplus}$, $Cd^{2\oplus}$, $Y^{3\oplus}$, $Mn^{2\oplus}$, $Cu^{2\oplus}$, nach 48 Std bei $Pb^{2\oplus}$, $Ni^{2\oplus}$, $Cr^{3\oplus}$, $WO_4^{2\ominus}$, $In^{3\oplus}$, $Ti^{4\oplus}$, $V^{4\oplus}$.

Ohne eine meßbare Wirkung bei 70° C und über einen Zeitraum von 72 Std fanden wir außer den Alkalimetall-Ionen $Be^{2\oplus}$, $Mg^{2\oplus}$, $Ca^{2\oplus}$, $Sr^{2\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$, $Al^{3\oplus}$, $Ga^{3\oplus}$, $Tl^{\oplus}$, $Ge^{4\oplus}$, $Sn^{2\oplus}$, $Ag^{\oplus}$, $MoO_4^{2\ominus}$, $Pd^{2\oplus}$, $PtCl_4^{2\ominus}$.

Die Aussagen bezüglich des Verhaltens der Metallionen gelten für Glycyl-DL-leucin. Bei der Spaltung der Substrate: Glycyl-glycin, Glycyl-L-phenylalanin, Glycyl-L-asparaginsäure und L-Valyl-glycin beschränkten wir uns auf die bei der Hydrolyse von Glycyl-DL-leucin besonders wirksamen Ionen: $Th^{4\oplus}$ und $Zr^{4\oplus}$, die neben Ce(IV)-, Ce(III)- und La-Ionen[1a, b]) auch bei diesen Dipeptiden starke Wirksamkeit zeigen.

Während im Falle der Dipeptide bei $p_H = 8{,}6$ und 70° C nach 72 Std ohne zusätzlichen Katalysator keine meßbare Spaltung eintritt, ist bei dem *Tripeptid* DL-Leucyl-glycyl-glycin bei der gleichen Wasserstoffionenkonzentration schon bei 37° C und bereits nach 6 Std eine Hydrolyse festzustellen[2]). In Anwesenheit von Ce(IV)-, Ce(III)-, Th(IV)- und Zr(IV)-Ionen ist die Spaltung beschleunigt. Als Spaltungsprodukte treten auf: Glycyl-glycin, Glycin, Leucyl-glycin und Leucin. (Der Nachweis von Glycin und Leucin als Spaltungsprodukte lassen auf die Anwesenheit auch von Glycyl-glycin und Leucyl-glycin schließen[3]).

Methodisches. a) Der Versuchsansatz: Der 10 cm³-Ansatz enthält 4 cm³ 2,5 *n* Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer $p_H = 8{,}6$ 0,0002 Mol Peptid, 0,0002 Mol Metallsalz. Zugabe der Reaktionsteilnehmer in der vorstehenden Reihenfolge. Das Reaktionsmilieu wurde, wenn erforderlich, durch Zugabe weniger Tropfen einer 2,5 *n* Ammoniumhydroxydlösung auf den angegebenen p_H-Wert gebracht. Reaktionstemperatur: 37° C im Schüttelthermostaten bzw. 70° C im Ruhethermostaten unter gelegentlichem Schütteln.

b) Nachweis der Spaltung: Auf papierchromatographischem Wege wie bei BAMANN, TRAPMANN und ROTHER[1b]) (Papier: Schleicher und Schüll 2043 b M).

Für die Überlassung einiger Peptide sprechen wir Herrn Dr. E. WÜNSCH, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, unseren aufrichtigen Dank aus. Wir danken auch wärmstens dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — für die Förderung unserer Untersuchung.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

EUGEN BAMANN, JOHANN GEORG HAAS und HEINZ TRAPMANN

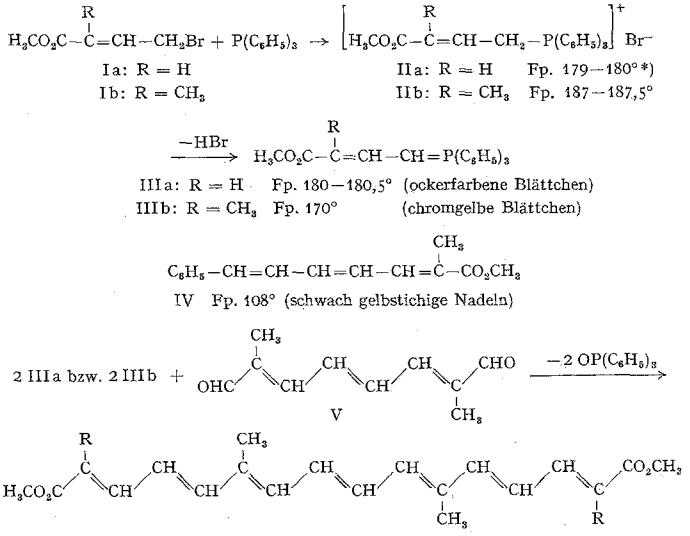
Eingegangen am 28. Oktober 1958

[1]) BAMANN, E., A. ROTHER u. H. TRAPMANN: a) Naturwiss. **43** 326 (1956). — b) Chem. Ber. **91**, 1744 (1958). — c) Arch. Pharm az Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (im Druck). — [2]) Siehe hierzu auch: ABDERHALDEN, E., u. H. SICKEL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem **170**, 134 (1927). ABDERHALDEN, E., u. H. BROCKMANN: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 146 (1927). ABDERHALDEN, E., u. SH. SUZUKI: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **170**, 158 (1927). KUHN, W., C.C. MOLSTER u. K. FREUDENBERG: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1179 (1932). CRISTOL, P., CH. BENEZECH u. A. CRASTES DE PAULET: Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **21**, 684 (1954). — [3]) Vgl. hierzu: WEYGAND, F., R. GEIGER u. U. GLÖCKLER: Chem. Ber. **89**, 1543 (1956).

Eine Totalsynthese des „all"-trans-2.2'-Desdimethyl-crocetin-dimethylesters und des „all"-trans-Crocetin-dimethylesters

In der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit von BUCHTA und SCHLESINGER[1]) über eine Totalsynthese des Perhydrocrocetins ist auch eine relativ einfache Darstellung des „all"-trans-2.7-Dimethyl-octatrien-(2.4.6)-dials-(1.8) (V) beschrieben und auf eine Verwendung als C_{10}-Mittelstück für Totalsynthesen von Carotinoiden hingewiesen. Davon ausgehend haben wir mittels einer Wittig-Reaktion[2]) den „all"-trans-Crocetin-dimethylester (VIb) und seine 2.2'-Desdimethyl-verbindung (VIa) aufgebaut, wobei das [3-Carbomethoxy-buten-(2)-yliden-(1)]-triphenyl-phosphoran (IIIb) bzw. das [3-Carbomethoxy-propen-(2)-yliden-(1)]-triphenyl-phosphoran (IIIa) als Endstücke dienten. Die Verknüpfung der Komponenten unter Austritt von Triphenylphosphinoxyd erfolgte durch Kochen in benzolischer Lösung in einer Stickstoffatmosphäre.

Für die Synthese von IIIa und IIIb verwendeten wir den γ-Brom-crotonsäure-methylester (Ia)[3]) bzw. den γ-Bromtiglinsäure-methylester (Ib)[4]), die mit einer benzolischen Lösung von Triphenylphosphin bei Raumtemperatur zum [3-Carbomethoxy-propen-(2)-yl-(1)]-triphenyl-phosphonium-bromid (IIa) bzw. [3-Carbomethoxy-buten-(2)-yl-(1)]-triphenyl-phosphonium-bromid (IIb) umgesetzt wurden. Die Abspaltung von Bromwasserstoff gelang nach ISLER u. Mitarb.[5]) mit Natronlauge in wäßriger Lösung und führte zu den gefärbten Phosphoranen IIIa bzw. IIIb.



Ia: R = H
Ib: R = CH_3

IIa: R = H Fp. 179—180° *)
IIb: R = CH_3 Fp. 187—187,5°

IIIa: R = H Fp. 180—180,5° (ockerfarbene Blättchen)
IIIb: R = CH_3 Fp. 170° (chromgelbe Blättchen)

IV Fp. 108° (schwach gelbstichige Nadeln)

VIa: R = H Fp. 196° (blaustichig rote, rautenförmige Blättchen)
VIb: R = CH_3 Fp. 214,5—215,5° (ziegelrote, rautenförmige Blättchen)

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Aus IIIb und Zimtaldehyd konnten wir auf dem oben angegebenen Weg den 1-Methyl-6-phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1)-methylester (IV) darstellen.

Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a.Rh., sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für Unterstützung.

Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen

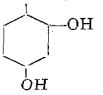
EMIL BUCHTA und FRANZ ANDREE

Eingegangen am 11. September 1958

[1]) BUCHTA, E., u. H. SCHLESINGER: Liebigs Ann. Chem. **598**, 1 (1956). — [2]) WITTIG, G., u. U. SCHÖLLKOPF: Chem. Ber. **87**, 1318 (1954). — Experientia [Basel] **12**, 47 (1956). — [3]) ZIEGLER, K., A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN u. E. WINKELMANN: Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1941). — [4]) INHOFFEN, H.H., O. ISLER, G. v. DER BEY, G. RASPÉ, P. ZELLER u. R. AHRENS: Liebigs Ann. Chem. **580**, 7 (1953). — [5]) ISLER, O. u. Mitarb.: Helv. chim. Acta **40**, 1242 (1957).

The Mercury(II)-2-4-Dihydroxybenzoic Acid Complex

2-4-Dihydroxybenzoic acid (β-resorcylic acid) has been reported as a colorimetric reagent for the detection of iron and titanium[1]),[2]). Preliminary experiments showed that mercury(II) forms a sparingly soluble complex with the above reagent. The present work refers to a composition study of the mercury(II)-2-4-dihydroxybenzoic acid complex.



An aqueous solution of mercury(II) acetate was prepared and its mercury content ascertained by the Volhard method. 2-4-Dihydroxybenzoic acid (Eastman Kodak Chemicals) was dissolved in 50% ethanol to give an approximately 1 *M* solution. To an aliquot portion of the mercuric acetate solution taken in a 400 ml beaker, an excess of the reagent was added and the precipitate allowed to stand overnight. It was filtered through a sintered glass Gooch crucible, washed with 50% ethanol and dried to constant weight. A typical set of results are entered in Table 1.

The experimental results show that mercury forms a complex in a 1:1 ratio. It appears that the mercury atom is linked between the carboxyl and the α-hydroxyl groups.