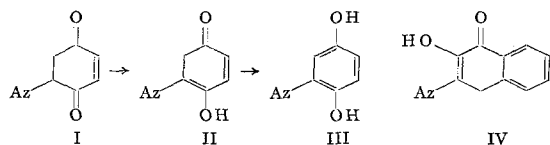


Ersatz der H-Atome an den elektrophilen Substitutionsstellen 1 und 3 des Azulens durch Substituenten erster Ordnung (die keine zum Azulenrest konjugierende Doppelbindungen tragen) gibt einen farbvertiefenden Effekt, Ersatz durch Substituenten zweiter Ordnung (zum Azulenrest konjugierende Doppelbindungen) eine Farbaufhellung. Ursache des mehrmaligen Farbwechsels ist folgendes: Das Primärprodukt I trägt einen schwach farbvertiefenden Substituenten erster Ordnung, der durch die Enolisierung zu II in einen stark hypsochrom wirksamen Substituenten zweiter Ordnung und schließlich durch die zweite Enolisierung zu III unter erneuter starker Farbvertiefung in einen aromatischen Substituenten übergeht (wobei polare und mesomere Effekte vorerst nicht berücksichtigt werden können).



Als Azulenenkomponente reagieren außer dem Grundazulen Guaj-, Isoguaj- und Vetivazulen, als Chinonpartner außer p-Chinon 1.2- und 1.4-Naphthochinon entsprechend. Welche der Produkte I bis III entstehen, hängt außer von den Reaktionsbedingungen sehr von den Partnern ab. Alkylseitenketten am Azulen wirken stabilisierend auf I. Bei Addukten des 1.2-Naphthochinons folgt die hier nur einmal mögliche Enolisierung zum roten Enolketon IV äußerst leicht. Einige Enolketone bilden in der Al_2O_3 -Säule Komplexe, die sich in organischen Solventien lösen. Die UV- und IR-Spektren wurden gemessen. Gleichartige Enolisierungen konnten auch bei der substituierenden Addition von Chinonen an Indole und ähnliche Heterocyclen auf Grund der IR-Spektren festgestellt werden.

Heidelberg, Institut für Organische Chemie der Universität

W. TREIBS

Eingegangen am 7. Mai 1965

¹), ²) Siehe vorhergehende Mitteilung.

Neue Darstellung optisch aktiver Aminosäuren

Die Acylierung der Aminosäuren mit o-Nitrophenylsulphenylchlorid (NPS) liefert gewöhnlich in guten Ausbeuten kristalline Derivate, die als Dicyclohexylaminsalze isoliert werden¹). Die NPS-Gruppe läßt sich leicht wieder abgespalten, und die Ausgangs-Aminosäuren lassen sich regenerieren¹).

NPS-Derivate der racemischen Aminosäuren lieferten uns mit optisch aktiven Basen Salze, aus denen wir nach Freisetzung der NPS-Aminosäure und Abspaltung der Schutzgruppe die optisch aktiven Aminosäure gewonnen (s. Tabelle 1). Im Fall des Phenylglycins stellten wir so eine größere Menge von D-Phenylglycin her. Die Methode läßt sich auch bei anderen Aminosäuren anwenden.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen unsere Resultate.

Tabelle 1. Aminosäuren und NPS-Derivate der Aminosäuren

Aminosäure NPS-Derivat, Smp.	Aminosäure opt. akt. NPS-Derivat $[\alpha]_D^{20}$, Smp.	Formel*)
Phenylglycin 146—150**)	—160°, $c = 1$, EtOH 146—150° + 154°, $c = 1$, EtOH 146—150°	$C_{14}H_{12}O_4N_2S$
Phenylalanin ¹) 130—132°	+ 44,4°, $c^0 = 4$, DMF 133—135° —43,2°, $c^0 = 4$, DMF 133—135°	$C_{15}H_{14}O_4N_2S$
Prolin ¹) 130—132°	—34,3°, $c = 1$, EtOH 118—121°	$C_{11}H_{12}O_4N_2S$

*) Die in den Tabellen genannten Formeln wurden durch Elementaranalyse bestätigt. — **) Smp. des Dicyclohexylaminsalzes 178—192° [Zers.].

Die racemischen NPS-Aminosäuren wurden nach der Methodik von ZERVAS¹) dargestellt. Die optischen aktiven NPS-Aminosäuren wurden durch Freisetzung aus den Salzen mit den optisch aktiven Basen gewonnen. Die optisch aktiven Aminosäuren wurden aus den optisch aktiven NPS-Aminosäuren gewonnen, wobei die NPS-Gruppe durch Chlorwasser-

Tabelle 2. Die zur Spaltung racem. NPS-Aminosäuren angewandten Basen, optisch aktiven Salze und optisch aktiven Aminosäuren

Zur Spaltung angewandte Basen	Opt. aktive Salze; Smp. $[\alpha]_D^{20}$	Formel	Säuren $[\alpha]_D^{20}$
l-Ephedrin	—91°, $c = 1$; Dioxan; 172—174°	$C_{21}H_{27}O_5N_5S$	Phenylglycin —151°, $c = 0,6$ 0,6 N HCl + 150°, $c = 0,6$ 0,6 N HCl Phenylalanin —35°, $c = 1$; H_2O + 37,4°, $c = 1$; H_2O Prolin —86,1°, $c = 1$; H_2O
l-Pseudo- ephedrin	+ 91°, $c = 1$; MeOH; 176°	$C_{24}H_{26}O_5N_4S$ mit 1 Mol H_2O	
l-Chloram- phenicol	—22°, $c = 2$; Dioxan; 93—97°		
d-Chloram- phenicol	+ 22°, $c = 2$; Dioxan; 94—98°	$C_{21}H_{27}O_5N_5S$	
l-Ephedrin	—81°, $c = 1$; MeOH; 159—163°		

Die Werte des optischen Drehungsvermögens stehen in Übereinstimmung mit den Angaben wesentlich in GREENSTEIN, J., u. M. WINTZ: Chemistry of the Amino Acids.

stoff, beim Phenylglycin durch konz. Salzsäure oder wäßrige Thiosulfatlösung abgespalten wurde.

Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Praha 3, Kourimská 17

J. KÖNIG, L. NOVÁK und J. RUDINGER

Eingegangen am 13. Mai 1965

¹) ZERVAS, L., u. Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. 85, 3660 (1963). — ZERVAS, L., u. CH. HAMALIDIS: J. Am. Chem. Soc. 87, 99 (1965).

Ein verbessertes Abdruckverfahren zur Beobachtung von Epidermisoberflächen durch Kunststoffe

Zur Beobachtung von Epidermisstrukturen oder zur Feststellung von Öffnungsweiten der Stomata benutzt man häufig Matrizen aus Kollodium¹), ²). Die Methode hat den Nachteil, daß eine bestimmte Stelle, etwa eines Blattes, nur einmal abgedrückt werden kann. Es kann keine Entwicklung verfolgt werden, denn das Kollodium muß in Alkohol-Äther gelöst aufgebracht werden, und dieses Lösungsmittel zerstört die lebenden Strukturen.

Auf der Suche nach ungiftigen Kunststoffen als Ersatz für die Kollodiumlösung stießen wir auf zwei, die sich für unsere Zwecke hervorragend eignen: Sil Gel der Firma Wacker und Mowiol der Farbwerke Hoechst. Sil Gel wurde mit 3% Härter T 17 vermischt und aufgezinst³), Mowiol

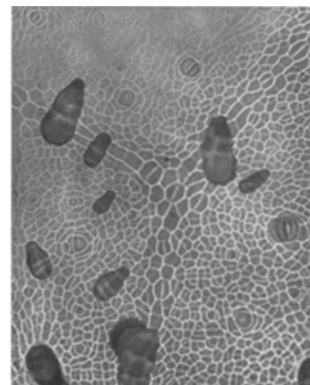


Fig. 1. Abdruck der unteren Epidermis eines Blattes von Canavalia ensiformis DC. mit Sil Gel. Hellfeldbeleuchtung. Vergr. 100fach

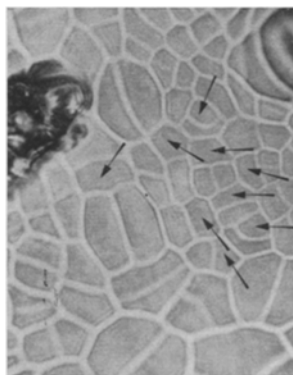


Fig. 2

Fig. 2. Abdruck der unteren Epidermis eines Blattes von Canavalia ensiformis DC. mit Mowiol. Vergr. 1250fach

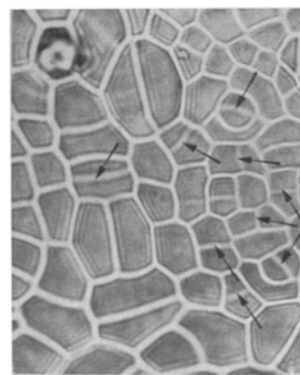


Fig. 3

Fig. 3. Derselbe Blattausschnitt wie auf Fig. 2 96 Std. später. Die neu eingezogenen Wände sind durch Pfeile markiert. Vergr. 1250fach