

geringer Überschuß an Dipyridyl angewendet). Dabei bildete sich zunächst das von U. WANNAGAT beschriebene Addukt $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Dipy}^4$ in Form eines gelblich-weißen Niederschlages. Zur Suspension desselben wurde allmählich eine Lösung von vier Äquivalenten des grünen Dilithium-Dipyridyls^{1b)} in 30 ml Tetrahydrofuran unter Schütteln hinzugefügt.

An der Eintropfstelle trat die rote Lösungsfarbe des durch Komproportionierung gemäß $\text{Li}_2\text{Dipy} + \text{Dipy} \rightarrow 2 \text{LiDipy}$ gebildeten Monolithium-Dipyridyls auf. Diese Farbe ging beim Umschütteln in eine grüne Lösungsfarbe über, die sich bei weiterer Zugabe von Li_2Dipy vertiefte. Dabei erwärmte sich die Lösung.

Nach Zugabe von zwei Äquivalenten des Reduktionsmittels war das gelblich-weiße $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Dipy}$ vollständig umgesetzt, und es hatte sich ein grüner Niederschlag gebildet. Bis zur vollständigen Umsetzung mit vier Äquivalenten trat ein Farbwechsel der Lösung von grün über gelbbraun nach violettrot ein. Aus der violettroten Lösung konnte ein schwarzer, feinkristalliner Niederschlag isoliert werden. Es wurde mit Tetrahydrofuran gewaschen und mit 40 ml Benzol extrahiert. Hierbei entstanden schwarze Kriställchen, die mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ihre Analyse deutet auf die Zusammensetzung SiDipy_3 . (Ausbeute etwa 500 mg)

Analyse	C	N	Si
ber.	72,55	16,91	5,66 %
gef.	72,86	16,82	5,60 %

Die anaerobe Jodierung der Verbindung in Tetrahydrofuran ergab einen Jodverbrauch von $3,9 \pm 0,1$ Äquivalenten.

Der Komplex gibt also unter diesen Bedingungen vier Elektronen ab. Erste orientierende Messungen ergaben eine Grammsuszeptibilität $\chi_g = +1,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, was einem effektiven magnetischen Moment von 1,37 Bohrschen Magnetonen entspricht. Über die in den Neutralkomplexen des 2,2'-Dipyridyls möglicherweise vorliegenden Bindungsverhältnisse vgl. ⁵⁾.

Die neue Substanz spaltet an der Luft sofort Dipyridyl ab und geht dabei in eine braune bis gelbe amorphe Masse über. Mit Wasser oder Methanol an der Luft zusammengebracht, zersetzt sie sich momentan unter Bildung einer braungelben Lösung. In trockenem luftfreiem Tetrahydrofuran löst sie sich mit violettroter und in Benzol mit braunroter Farbe. Weniger gut löst sie sich im Äther. Luftzutritt zu diesen Lösungen führt zu sofortiger Zersetzung. Dabei entstehen braungelbe Lösungen.

Aus den im Verlauf der Umsetzung von $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Dipy}$ mit Li_2Dipy erhaltenen verschiedenfarbigen Lösungen konnten weitere Si-Dipy-Verbindungen isoliert werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Kürze an anderer Stelle.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Greifswald

S. HERZOG und F. KREBS

Eingegangen am 4. Dezember 1962

*) Teil der Diss. F. KREBS, Greifswald 1963.

¹⁾ HERZOG, S., u. R. TAUBE: a) Z. anorg. u. allgem. Chem. **306**, 159–179 (1960); — b) Z. Chem. **2**, 208–214 (1962). — ²⁾ HERZOG, S., u. H. ZÜHLKE: Z. Naturforsch. **15b**, 466 (1960). — ³⁾ HERZOG, S., K. GEISLER u. H. PRÄKEL: Angew. Chem. (im Druck). — ⁴⁾ WANNAGAT, U.: Angew. Chem. **69**, 516 (1957). — ⁵⁾ TAUBE, R., u. S. HERZOG: Z. Chem. **2**, 225–237 (1962).

β -Naphthoquinone-4-sodium Sulphonate as a Specific Spray Reagent for the Identification of some Amino Acids and their Isomers

MUTING¹⁾ detected proline and hydroxyproline as bright red spots on paper chromatograms by spraying with Folin's reagent which consists of a solution of β -naphthoquinone-4-sodium sulphonate [0.2%, (w/v) in 5% (w/v) sodium carbonate]. ACKERMANN and PANT²⁾ employed the same reagent with a slight modification for the detection and differentiation of taurine and N-methylated taurines. Taurine gave green colour, mono and dimethyl taurines bright and pale pink spots respectively whereas trimethyl taurine remained unaffected.

The amino butyric acids and all their closely related isomers, viz., α -amino butyric acid, α -amino isobutyric acid, β -amino-butyric acid, β -amino iso butyric acid and γ -amino butyric acid react with ninhydrin and give purple spots. Their comparative movements tried in several solvent systems are more or less the same and there is every likelihood of mistaking

one isomer for the other while making chromatographic study of the amino acid composition of plant or animal extracts.

The present authors while studying the free amino acids of insect hemolymph and dietary protein hydrolysates of leaves on which the insects were reared, utilized the reagent β -naphthoquinone-4-sodium sulphonate as modified by ACKERMANN and PANT and found that it could specifically be used to detect and also to differentiate the amino butyric acids and their isomers as described below.

10–20 μl of a 250 mg-% (w/v) solution of the amino butyric acids were applied on Whatman No. 1 filter paper sheets of suitable size and run in a suitable solvent. We tried five solvents viz., I, n-butanol-acetic acid-water (4:1:5); II, pyridine-isoamyl alcohol-water (80:40:70); III, methanol-water-acetic acid (80:20:10); IV, n-propanol-water (3:1) and V, ethyl acetate-acetic acid-water (3:1:1), and found that solvent No. IV gave the best resolution. After the evaporation of the solvent from the chromatograms they were uniformly sprayed first with a solution of sodium carbonate (2% w/v). The papers were dried at room temperature and then sprayed with an aqueous solution of β -naphthoquinone-4-sodium sulphonate (2.5%, w/v). As a result it was observed that α -amino butyric acid gave a dark ash-grey spot instantly and β -amino butyric acid, β -amino isobutyric acid and γ -amino-butyric acid first appeared as pale pink spots. Later, β -amino isobutyric and γ -amino butyric acids turned grey, finally assuming brownish greyish green colour tinged with pink whereas in the case of β -amino butyric acid only the intensity of the pink colour increased and remained as such. It is very interesting to note that the faint blue spot of α -amino isobutyric acid turning to a steel blue shade does not appear for quite some time after spraying the chromatograms with the reagent.

Biochemistry Section, The University, Allahabad, India

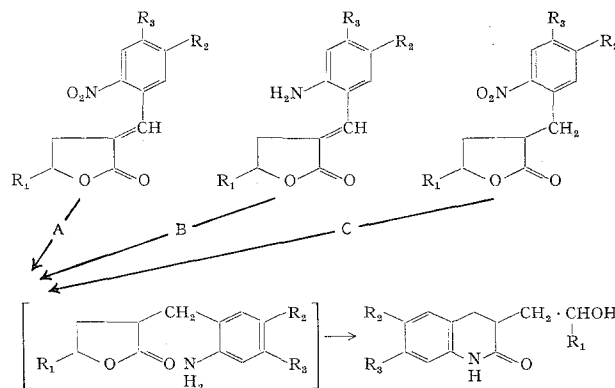
RADHA PANT and H. C. AGRAWAL

Eingegangen am 5. November 1962

¹⁾ MUTING, D.: Naturwissenschaften **39**, 303 (1952). — ²⁾ ACKERMANN, D., and R. PANT: HOPPE-SEYLER'S Z. physiol. Chem. **326**, 197 (1961).

Eine neue Synthese von 2-Oxo-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolinen

Synthesen von 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolinen (Dihydrocarbostyrylen) sind gelegentlich in der Literatur beschrieben worden¹⁾. Zu ihrer Herstellung existieren verschiedene Methoden. Es soll hier eine neue Methode, ausgehend von α -substituierten γ -Lactonen, mitgeteilt werden, die offenbar ganz allgemein zur Synthese dieser Klasse von Verbindungen geeignet ist. Kürzlich berichteten wir über eine neue Umlagerung. Durch Licht konnte α -(2-Aminobenzyliden)- γ -butyrolacton zu einem Gemisch von Carbostyryl und Dihydrofurochinolin umgelagert werden²⁾. Reduziert man α -(2-Nitrobenzyliden)- γ -lactone unter Bedingungen, bei denen Doppelbindung und Nitrogruppe gleichzeitig hydriert werden, erhält man in quantitativer Ausbeute sofort die entsprechenden Dihydrocarbostyryl-Derivate (Schema A). Zu den gleichen Verbindungen gelangt man bei der Hydrierung von α -(2-Aminobenzyliden)- γ -lactonen (Schema B), oder bei der Reduktion von α -(2-Nitrobenzyl)- γ -lactonen mit Sn(II) -chlorid und Salzsäure (Schema C).



Im einzelnen wurden die folgenden 3,4-Dihydrocarbostyryle erhalten: 3-(2-Hydroxyäthyl)-3,4-dihydrocarbostyryl (I), ($R_1=R_2=R_3=\text{H}$), $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, Fp. 103–104°, ber. C 69,09,

H 6,85, N 7,33, gef. C 69,69, H 7,31, N 6,97; 3-(2-Hydroxyäthyl)-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydrocarbostyryl (II), ($R_1=H$, $R_2-R_3=CH_2-O-CH_2$), $C_{12}H_{13}NO_4$, Fp. 149–151°, ber. C 61,27, H 5,57, N 5,96, gef. C 60,64, H 5,69, N 6,20 und 3-(2-Hydroxypropyl)-3,4-dihydrocarbostyryl (III), ($R_1=CH_3$, $R_2-R_3=CH_2O-CH_2$), $C_{13}H_{15}NO_4$, Fp. 134–135°, ber. C 62,64, H 6,07, N 5,62, gef. C 62,28, H 6,31, N 5,74. Die Strukturen der Verbindungen wurden weiterhin bestätigt durch die Herstellung folgender Derivate: I-Benzozat, $C_{18}H_{17}NO_3$, Fp. 167–168°, ber. C 73,20, H 5,80, N 4,74, gef. C 73,24, H 5,63, N 4,72, II-Benzozat, $C_{18}H_{17}NO_5$, Fp. 205–207°, ber. C 67,25, H 5,05, N 4,13, gef. C 66,88, H 4,85, N 3,46 III-Acetat, $C_{15}H_{17}NO_5$, Fp. 174–175°, ber. C 61,85, H 5,88, N 4,81, gef. C 62,23, H 5,67 N 4,98, sowie durch die IR-Spektren, welche typische Absorptionsmaxima bei 2,91 μ (alkohol. OH), 3,11–3,20 μ (NH) und 6,1–6,2 μ (Säureamid) zeigten.

Die vorliegende Arbeit wird in großzügiger Weise von den National Institutes of Health, Bethesda 14, Maryland, U.S.A., durch Grant RG-8797 unterstützt.

Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio.

HANS ZIMMER und R. WALTER

Eingegangen am 13. November 1962

¹) BUCHANAN u. GLASER: Z. Chem. 12, 193 (1869). — BAYER, A., u. O. R. JACKSON: Chem. Ber. 13, 115 (1880). — GABRIEL, S., u. J. ZIMMERMANN: Chem. Ber. 13, 1680 (1880). — FRIEDLAENDER, P., u. A. WEINBERG: Chem. Ber. 15, 1421 (1882). — LELLMANN, E., u. C. SCHLEICH: Chem. Ber. 20, 437 (1887). — REISSERT, A.: Chem. Ber. 29, 667 (1896). — RADULESCU, D.: Chem. Ber. 44, 1024 (1911). — MEYER, H., u. R. BEER: Monatsh. Chem. 34, 1179 (1913). — LEUCHS, H., u. H. V. KATINSKY: Chem. Ber. 55, 710 (1922). — MAYER, F., L. V. ZÜTHERN u. H. PHILLIPS: Chem. Ber. 60, 858 (1927). — HÜCKEL, W., u. F. STEFF: Liebigs Ann. Chem. 453, 163 (1927). — BRIGGS, H., u. G. C. DEATH: J. Chem. Soc. 1937, 456. — ²) ZIMMER, H.: Angew. Chem. 73, 149 (1960).

Die Bildung von 2,5-substituierten Thiophenen aus Diacetylenen und Glutathion

Vor kurzem wurde über die Synthese von 2,5-substituierten Thiophen-Derivaten aus Substanzen mit einer Diacetylen-Gruppierung und Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung ($pH = 8-10$) berichtet¹). Die Tatsache, daß in verschiedenen Pflanzen Thiophene neben Polyacetylenen gleicher C-Zahl vorkommen, legt die Vermutung nahe, daß auch die Pflanze befähigt ist, Thiophene aus Polyacetylenen zu bilden. Der Schwefel steht in der Pflanzenzelle unter anderem als Cystein, Cystin und Glutathion zur Verfügung. Wir haben deshalb zunächst untersucht, ob diese Aminosäuren als H_2S -Donatoren für die in-vitro-Synthese von Thiophen-Derivaten in Frage kommen, und gefunden, daß letztere in guter Ausbeute entstehen, wenn z.B. Diacetylglykole mit Cystein in $n/10$ KOH zur Reaktion gebracht werden. Enthalten die Ausgangsstoffe jedoch in Nachbarschaft zu den beiden Dreifachbindungen noch eine Doppelbindung, so bilden sich ätherunlösliche, amphotere Produkte, wahrscheinlich Thioäther-Aminosäuren, die durch Cystein-Anlagerung an die Doppelbindung entstehen.

Auch Glutathion ist zur Bildung der Thiophen-Derivate aus den Alkinen geeignet. Im Gegensatz zum Cystein treten bei Anwesenheit einer zusätzlichen Doppelbindung in der Molekel keine Sekundärprodukte auf; außerdem geht die Reaktion schon bei Raumtemperatur vonstatten.

Auf diesem Wege konnte unter anderem aus dem in Chrysanthemum-Arten vorkommenden Dehydromatricaria-säureester der in der gleichen Species enthaltene 2-Propinylthiophenacrylsäure-(5)-ester dargestellt werden²).

Ob diese Reaktion auch in vivo abläuft, wird zur Zeit in unserem Laborium mit Hilfe der Tracer-Technik untersucht.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, Münster

K. E. SCHULTE, J. REISCH und W. HERRMANN

Eingegangen am 14. Dezember 1962

¹) SCHULTE, K. E., J. REISCH u. L. HÖRNER: Angew. Chem. 72, 920 (1960); — Chem. Ber. 95, 1943 (1962). — ²) SÖRENSEN, J. S., T. BRUUN, D. HOLME u. N. A. SÖRENSEN: Acta Chem. Scand. 8, 26 (1954). — GUDDAL, E., u. N. A. SÖRENSEN: Acta Chem. Scand. 13, 1185 (1959).

Strahlenschutzwirkung von Äthylstearat

Kürzlich haben wir über eine Strahlenschutzwirkung von Äthylpalmitat bei röntgenbestrahlten Mäusen berichtet¹). Wir erörtern in diesem Zusammenhang eine ursächliche Beteiligung der von STUART als „chemische Splenektomie“ bezeichneten, histologisch sichtbaren destruktiven Milzveränderungen, die bei diesen Tieren nach intravenöser Äthylpalmitat-injektion eintreten²). Die schädigende Wirkung des Äthylpalmitats erstreckt sich darüber hinaus aber auch auf die Funktion des reticulo-endothelialen Systems (RES) in seiner Gesamtheit, nicht etwa nur seines Milzanteils, wie daraus hervorgeht, daß die phagozytische Aktivität dieses Systems durch Äthylpalmitat stark herabgesetzt wird³). Es könnte somit nicht nur die Milzschädigung, sondern auch die Aktivitätsverminderung des RES an der Strahlenschutzwirkung von Äthylpalmitat beteiligt sein. Im Hinblick auf eine mögliche RES-Beteiligung erschien es zweckmäßig, den Einfluß von Äthylstearat auf die Strahlenwirkung zu prüfen, weil diese Verbindung nach intravenöser Injektion bei Mäusen ausschließlich die RES-Funktion herabsetzt und keine histologischen Veränderungen, weder in der Milz noch in anderen Organen, hervorruft³).

Die entsprechenden Versuche wurden an weißen Mäusen beiderlei Geschlechts eines institutseigenen Inzuchtstamms vorgenommen. Die Tiere wurden 48 Std nach intravenöser

Tabelle. Erhöhung der Überlebensrate röntgenbestrahlter Mäuse durch Äthylstearat

Dosis r	Kontrollen		Äthylstearat i.v.		Signifikanz P
	Tierzahl	Überlebend	Tierzahl	Überlebend	
590	100	50 = 50 %	85	64 = 75 %	< 0,001
650	154	35 = 23 %	127	86 = 68 %	< 0,001
750	100	1 = 1 %	78	3 = 4 %	nicht signifikant

Injektion von 20 mg Äthylstearat mit Röntgenstrahlen total bestrahlt. Strahlendosen: 590, 650, 750 r; 200 kV, 15 mA; Dosisleistung 90 r/min.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ergab sich an der Überlebensrate nach 30 Tagen ein signifikanter Unterschied zwischen den mit Äthylstearat behandelten, mit 650 r bestrahlten Mäusen und den unbehandelten, in gleicher Weise bestrahlten Kontrolltieren. Die Überlebensrate erhöhte sich nach Äthylstearatinjektion von 23 auf 68%, also um 198%. Bei einer Bestrahlung der Tiere mit 750 r war keine Schutzwirkung von Äthylstearat festzustellen; bei 590 r dagegen war eine solche Wirkung noch sicher vorhanden.

Die beobachtete Strahlenschutzwirkung von Äthylstearat entspricht etwa derjenigen von Äthylpalmitat, bei dem wir bei der Röntgendosis von 690 r eine Erhöhung der Überlebensrate von 21 auf 74% (= 252%) fanden. Diese Äthylstearatwirkung ist in zweifacher Hinsicht von Interesse. Erstens steht sie in einem bemerkenswerten Gegensatz zu der verbreiteten Auffassung, daß eine Aktivitätssteigerung des RES die Widerstandsfähigkeit des Organismus gegen Röntgenstrahlen erhöht und umgekehrt⁴); diese Auffassung scheint nicht in vollem Umfang zuzutreffen, und wir werden weitere Versuche zur Klärung der Beziehungen zwischen RES und Strahlenwirkung vornehmen. Zweitens weist sie darauf hin, daß für die Strahlenschutzwirkung von Äthylpalmitat wahrscheinlich nicht nur der schädigende Einfluß dieses Stoffes auf die Milz, sondern auch die Herabsetzung der RES-Aktivität von Bedeutung ist. — Ergänzend sei bemerkt, daß noch andere Erklärungsmöglichkeiten für die Strahlenschutzwirkung der hier erwähnten Fettsäureester (Äthylpalmitat, Äthylstearat) in Betracht gezogen werden müssen. Es liegen nämlich Befunde vor, daß den genannten Verbindungen verwandte Stoffe, so pflanzliche Öle, Strahlenschutzwirkungen und therapeutische Wirkungen bei Strahlenschäden ausüben⁵).

Mit Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie.

Biophysikalische Abteilung des Heiligenberg-Instituts, Heiligenberg/Baden, und Radiologisches Institut der Universität, Freiburg/Br. (Leitung: Prof. Dr. H. LANGENDORFF)

KURT FLEMMING

Eingegangen am 28. November 1962

¹) FLEMMING, K.: Naturwissenschaften 49, 87 (1962). — FLEMMING, K., u. CH. FLEMMING: Strahlentherapie 1963 (im Druck). — ²) STUART, A.E.: Lancet 1960 II, 896; — J. Pathol. Bacteriol.