

2. durch Vergleich des IR-Spektrums einer vom Diphenyl befreiten Hexanlösung mit der Lösung einer nach der reduzierenden Friedel-Crafts-Methode hergestellten Probe³,
3. durch die Farbreaktion mit Chloranil⁴.

Die Abtrennung des Bis-diphenylchrom(O) vom schwarzen Bodenkörper vor der Hydrolyse erklärt den Befund von ZEISS und HERWIG, daß bei der Deuterolyse des Reaktionsproduktes von ätherischem Phenylmagnesiumbromid und CrCl_3 im Bis-diphenylchrom kein Deuterium zu finden ist, da dieses schon vor der Deuterolyse entsteht⁵.

Im Gegensatz zu ZEISS, HERWIG und TSUTSUI^{1,6}, die als Hauptprodukte des Überganges vom Triphenylchrom in die Aromatenkomplexe neben Spuren Bis-diphenylchrom nur Dibenzolchrom und Benzoldiphenylchrom im Molverhältnis 1 : 1 angeben, haben wir unter unseren Bedingungen gefunden, daß das Bis-diphenylchrom(O) in Ausbeuten von über 10% der eingesetzten Chrommenge entsteht.

Erst bei der Hydrolyse des verbleibenden pyrophoren schwarzen Rückstandes entstehen Dibenzolchrom(O), Benzol-diphenylchrom(O), Chromhydroxid, Wasserstoff und Benzol. Der Wasserstoff, der durch die qualitative Molybdänblaureaktion und durch quantitative Bestimmung in der DENNIS-Pipette als solcher erkannt wurde, entstammt einem noch nicht aufgeklärten Redoxvorgang, da bei der Deuterolyse praktisch reines D_2 entsteht (Isotopenhäufigkeit 93% D^*). Das Benzol wurde im ätherischen Extrakt des Hydrolysates IR-spektroskopisch durch das Auftreten der intensivsten Bande bei 677 cm^{-1} nachgewiesen.

Quantitative Untersuchungen dieser Befunde sind im Gange.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

³ E. O. FISCHER u. D. SEUS, Chem. Ber. **89**, 1809 [1956].

⁴ F. HEIN, P. KLEINERT u. E. KURRAS, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 229 [1957].

⁵ H. H. ZEISS u. W. HERWIG, Liebigs Ann. Chem. **606**, 209 [1957].

Darstellung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{THF}$

Reines $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{THF}$ wird mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt und geschüttelt; nach erfolgter Umwandlung werden die grünen Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Analyse:

Ber. für $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{THF}$:

Cr 12,17 C 73,1 H 7,3,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$: Cr 3 : 1 THF : Cr 2 : 1,

Gef.: (im Mittel)

Cr 12,1 C 74,2 H 7,15,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$: Cr 2,91 : 1 THF : Cr 2,1 : 1.

Magnetische Messungen:

$\chi_g = 15,10 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$ bei $291,2^\circ\text{K}$,

$\chi_g = 14,98 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{g}$ bei $290,8^\circ\text{K}$.

Gewinnung des Bis-diphenylchrom(O)

Triphenylchromtristetrahydrofuranat wird mit Diäthyläther versetzt und einige Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der Äther vorsichtig durch eine Kälte-destillation entfernt und der Rückstand mit Hexan im Vakuum extrahiert, bis dieses praktisch farblos abläuft. Der Hexanextrakt wird wiederum durch Kälte-destillation zur Trockne eingengt und aus dem Rückstand das Diphenyl im Ölpumpenvakuum bei 40°C Badtemperatur absublimiert.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Direktors der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Fr. HEIN durchgeführt. Für die Überlassung des Themas, die Bereitstellung von Mitteln sowie sein ständig förderndes Interesse sei ihm an dieser Stelle gedankt. Danken möchten wir auch Herrn Dr. E. KURRAS (Forschungsstelle für Komplexchemie) für seine anregenden Diskussionen, Herrn Dr. W. SEIDEL (Inst. f. Anorg. Chemie Jena) für die Ausführung der magnetischen Messungen und Herrn Dipl.-Chem. G. MARX (Inst. f. Physikal. Chem. Jena) für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

⁶ T. F. BURGER u. H. H. ZEISS, Chem. u. Ind. **1962**, 183; M. TSUTSUI, Ann. New York Acad. Sci. **93**, 133 [1961]; M. TSUTSUI u. H. H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1367 [1959].

* Die Isotopenanalyse wurde freundlicherweise vom Institut für stabile Isotope der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin durchgeführt.

N-Dimethylmethioninol — eine Substanz mit Camembert-Aroma

VON TH. ECKERT, A. KNIEPS UND H. HOFFMANN

Pharmazeutisches Institut der Universität Frankfurt/Main
(Z. Naturforsch. **19 b**, 1082—1083 [1964]; eingeg. am 13. August 1964)

Während der Käsereifung entstehen durch Proteolyse zahlreiche freie Aminosäuren, die z. T. weiter biochemisch abgebaut werden. Als Aroma- und Duftstoffe der verschiedenen Käsesorten werden hauptsächlich Fettsäuren, Aminosäuren, Alkohole und Carbonylverbindungen angegeben¹.

Über den speziellen Aromastoff des Camembert-Käses, der von *Penicillium Camemberti* erzeugt wird, ist bisher nichts Näheres bekannt. Insbesondere die biochemischen Reduktionsprodukte des Methionins scheinen uns in diesem Zusammenhang interessant. Das Methioninol (2-Amino-4-methylthio-butanol-1), das zunächst synthetisiert und auf seinen Geruch überprüft wurde, zeigte einen charakteristischen, aber nur wenig an Camembert-Käse erinnernden Geruch.

¹ Zusammenfassend dargestellt: J. SCHORMÜLLER, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961, S. 353.

Es erschien denkbar, daß das durch Proteolyse entstehende Methionin durch *Penicillium Camemberti* nicht nur zu Methioninol reduziert wird, sondern darüber hinaus auch in Form des Adenosyl-Methionins („aktives Methyl“) als Methylgruppen-Donor für Methioninol auftritt. Es war daher naheliegend, das an der Aminogruppe methylierte Methioninol auf seinen Geruch zu überprüfen. Bei der Synthese des *N*-Dimethylmethioninols wurde vom Methioninmethylester ausgegangen, der zunächst mit Formaldehyd und Ameisensäure an der Aminogruppe methyliert wurde. Der entstandene *N*-Dimethylmethioninmethylester wurde schließlich mit Lithiumaluminiumhydrid zum *N*-Dimethylmethioninol reduziert.

Das auf diesem Wege synthetisierte *N*-Dimethylmethioninol (2-Dimethylamino-4-methylthio-butanol-1) zeigte den intensiven, von *Penicillium Camemberti* auf den verschiedensten Nährböden entwickelten Geruch. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz bzw. die entsprechende Monomethyl-Verbindung der Hauptaromastoff des Camembert-Käses ist.

Versuchssteil

N-Dimethylmethioninmethylester

Zu 82 g Methioninmethylester (0,5 Mol) wurden 182 g Ameisensäure (2 Mole) und 30 g Formaldehyd (1 Mol, gelöst in 100 ml absol. Methanol) gegeben, und die Mischung so lange unter Rückfluß am Sieden gehalten, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten war. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wurde

mit konz. Ammoniak schwach alkalisch (Phenolphthalein) gemacht, das Methanol i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wurde der Äther abgezogen und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert.

Es wurden 70 g (= 65% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₂ = 113–115° erhalten.

C₈H₁₇O₂NS (191,3) Ber. N 7,32,
Gef. N 7,33.

N-Dimethylmethioninol

95,6 g *N*-Dimethylmethioninmethylester (0,5 Mol) wurden in 200 ml absol. Äther gelöst und zu einer Mischung von 19 g Lithiumaluminiumhydrid (0,5 Mol) und 500 ml absol. Äther zugetropft. Es wurde anschließend noch 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung vorsichtig mit einem Überschuß von Wasser versetzt worden war, wurde die ätherische Phase abgetrennt, filtriert und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Es wurden 74 g (= 92% d. Th.) eines schwach gelbliches Öles vom Sdp.₁₂ = 128° erhalten. Die Verbindung hat ein intensives Camembert-Aroma.

C₇H₁₇ONS (163,3) Ber. N 8,58,
Gef. N 8,55.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Zum Mechanismus der *p*-Fluorphenylalanin-Resistenz bei Bakterien; zellfreie Synthese von Poly-*p*-fluorphenylalanin

VON A. WACKER, R. SELZER, D. PFAHL UND R. SCHMITT
Institut für Therapeutische Biochemie der Universität
Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 19 b, 1083–1084 [1964]; eingegangen am 31. Juli 1964)

p-Fluorphenylalanin, ein Antagonist des Phenylalanins, hemmt sowohl die Vermehrung von Bakterien und Viren als auch die Induktion von Enzymen¹. Kultiviert man *E. coli* B., dessen Wachstum schon durch 4 µg/ml *p*-Fluorphenylalanin halbmaximal gehemmt wird, mehrere Passagen hindurch in Gegenwart steigender Mengen dieses Antimetaboliten, so beeinflussen nach 24 Passagen auch 320 µg/ml *p*-Fluorphenylalanin nicht mehr das Wachstum.

Es war nun von Interesse, bei dem empfindlichen und zwei gegen verschiedene Konzentrationen von *p*-Fluorphenylalanin-resistenten Stämmen von *E. coli* B. einmal die Aufnahme von Phenylalanin und *p*-Fluorphenylalanin zu bestimmen und zum anderen mit zell-

freien Extrakten aus diesen Bakterien² die Biosynthese des Poly-phenylalanins und Poly-*p*-fluorphenylalanins näher zu untersuchen.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, nehmen 100 mg getrocknete Bakterien, die gegen *p*-Fluorphenylalanin empfindlich sind, 4,3 µMol Phenylalanin auf. Bei dem Stamm, der gegen 32 µg/ml *p*-Fluorphenylalanin resistent ist, verringert sich die Aufnahme des Phenylalanins um 14%, bei dem 320 µg resistenten Stamm um 7% im Vergleich zum Wildtyp. Bei der Aufnahme des *p*-Fluorphenylalanins beobachtet man dagegen bei den resistenten Stämmen eine stetige Abnahme. Ermittelt man den Wert der *p*-Fluorphenylalanin-Aufnahme für den empfindlichen Stamm durch Extrapolation, so zeigt sich, daß im Vergleich hierzu der 32 µg resistente Stamm weit weniger als die Hälfte aufnimmt. Beim 320 µg resistenten Stamm sind es nur noch 0,3 µMol. Danach hat sich beim resistenten Stamm die Affinität zum Metaboliten Phenylalanin nicht wesentlich verändert, dagegen die zum Antimetaboliten *p*-Fluorphenylalanin.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, werden in dem zellfreien System der Proteinbiosynthese nach NIRENBERG und

¹ M. H. RICHMOND, Bacteriol. Rev. 26, 398 [1962].

² M. W. NIRENBERG u. J. H. MATTHAEI, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1588 [1961].