

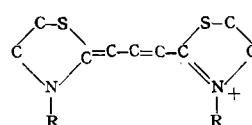
Neuartige Radium-Beryllium-Neutronenquellen, die gegenüber den bisher besten Präparaten z. Teil um über 20% stärker sind, konnte die United States Radium Corp., New York, herstellen. Jede Serie ist überdies verhältnismäßig gleichmäßig. Es sind Radium-Beryllium-Neutronenquellen mit Radiumgehalten von 1–1000 mg erhältlich, desgleichen Polonium- und ^{210}Pb -Beryllium-Neutronenquellen. Experimente mit radioaktiven Isotopen laufen noch. — Das Oak-Ridge National-Laboratorium stellt Neutronenquellen her indem 32g Sb in einer dünnen-Al-Hülle der Strahlung eines Piles ausgesetzt werden, wobei ^{122}Sb und ^{124}Sb entsteht. Vor Gebrauch läßt man die Strahlung des ^{122}Sb (Halbwertszeit 2,8 Tage) abklingen. Eine gesättigte Neutronenquelle dieser Art emittiert $8 \cdot 10^6$ n/sec. — Bo. (646)

Die Deutung der Absorption organischer Farbstoffe gelingt H. Kuhn, indem er in die Bohrsche Frequenzbedingung $\lambda = h \cdot c / \Delta E$ für ΔE die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten freien Zustand $N/2 + 1$ und dem höchsten besetzten $N/2$ einsetzt. N ist die Zahl der π -Elektronen, die innerhalb der Farbstoffmolekeln miteinander in Resonanz stehen. Es wird also das Bild des freien Elektronengases, wie es für Metalle üblich ist, auf die Farbstoffe übertragen. Für unsymmetrisch gebaute Verbindungen ergibt sich aus dieser Theorie für das erste Absorptionsmaximum:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{V_0}{h \cdot c} \left[1 - \frac{1}{N} \right] + \frac{h}{8m \cdot c} \frac{N+1}{L^2}}$$

(h = Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit, m = Elektronenmasse, L = Länge der in Resonanz stehenden Kette, V_0 = Amplitude der Potentialänderung). Ermittelt man diesen Wert für den Grundkörper einer Farbstoffklasse aus der Wellenlänge der ersten Absorption und den Molekeldaten N und L , so kann man für die Absorption der höheren Homologen λ_1 -Daten errechnen, die befriedigend mit dem Experiment übereinstimmen. — Für die symmetrischen Farbstoffe ist $V_0 = 0$. Bei ihnen läßt sich sogar die Intensität der Absorptionsbanden voraussagen. Z. B. ergibt sich für den Polymethin-Farbstoff (I) nach Kuhn $\lambda_1 = 4530 \text{ Å}$ und experimentell 4450 Å . Für die Oszillatorenstärke findet man theoretisch 1,86, experimentell 1,2.

(I):



(Z. Elektrochem. 53, 165/78 [1949]). — W. (649)

Unbekannte kritische Drucke organischer Verbindungen lassen sich nach L. Riedel befriedigend abschätzen. Es zeigt sich, daß $p_k = 10^4 M/\bar{\varphi}^2$ ist (M = Molekulargewicht, $\bar{\varphi}$ setzt sich additiv aus Atom- und Bindungswerten, die unten wiedergegeben sowie einem Grundwert $A = 39$ zusammen). So findet man bei n-Hexan C_6H_{14} für $\bar{\varphi} 33 + 6 \times 23 = 171$, während sich aus dem experimentell ermittelten kritischen Druck (29,9 atm.) $\bar{\varphi}$ als 170 ergibt. Isomere Paraffine können nach dem neuen Verfahren noch nicht unterschieden werden. Experimentell findet man für iso-Hexan ebenfalls 170. Zur Errechnung von $\bar{\varphi}$ bei Cyclohexan sind von dem oben abgeleiteten Wert (171) $6 \times 4,3$ abzuziehen, so daß man 145,2 erhält. Bei Benzol sind weitere 3×6 Einheiten für die vorkommenden Doppelbindungen zu subtrahieren. $\bar{\varphi}$ für Benzol beträgt also 127,2. Die experimentellen Daten der Substanzen sind 145,5 und 127,8. Auch für H_2 , Cl_2 , H_2S , NH_3 u. a. einfache Verbindungen ist die Additivität relativ gut erfüllt.

Grundwert A	33	$C=C$ -Bindung	- 6
H-Atom	0	$C=O$ -Bindung	- 12
C-Atom	23	$C=N$ -Bindung	0
F-Atom	23	$O-H$ -Bindung	- 11
Cl-Atom	32	$N-H$ -Bindung	- 2
Br-Atom	54	Ringatom	- 4,3
O-Atom	18		
N-Atom	14		
S-Atom	27		

(Z. Elektrochem. 53, 222/8. [1948]). — W. (703)

Absorptionspektroskopie im Mikrowellenbereich von 0,2 bis 2 cm^{-1} eröffnet einen neuen Weg der Analyse und der Konstitutionsforschung. Darüber berichtet B. P. Dailey. In dem Wellenbereich haben $5 \cdot 10^{-6}$ nicht miteinander interferierende Linien Platz, so daß ca. 1000 verschiedene Verbindungen quantitativ in einer Probe von weniger als 1γ untersucht werden können, ohne die Probe zu verbrauchen. Im Mikrowellenbereich liegen die Frequenzen der Molekellrotation; die Methode berücksichtigt also keine speziellen Gruppen, wie die Infrarotspektroskopie, so daß sich die beiden Methoden weniger überschneiden, als einander ergänzen. Begrenzt ist die Methode dadurch, daß nur gasförmige Stoffe untersucht werden können; allerdings genügen bereits 10^{-8} Mol, so daß Substanzen bis zu einem Dampfdruck von 10^{-4} mm der Untersuchung noch zugänglich sind. Aber auch das Fehlen von Dipolmomenten und chemische Reak-

tionsfähigkeit lassen die Untersuchung nicht zu. Es wurden zahlreiche Spektren aufgenommen; die komplizierteste Molekeln ist bisher Pyridin. Für zu kleine und zu große Molekeln sind die heute vorhandenen Apparate unbrauchbar, ebenso für Gase bei Drucken über 1 mm. Die Frequenzmessung ist aber mit einfacheren Substanzen so genau, daß die Verbindungen meist an einer Linie erkannt werden können. Sehr bemerkenswert ist, daß mit Isotopen markierte Molekeln ein charakteristisches unterschiedliches Spektrum geben, so daß mit äußerst geringen Substanzmengen tracer-Untersuchungen mit Hilfe der neuen Analysenmethode durchgeführt werden können. (Anal. Chemistry 21, 540/44 [1949]). — J. (641)

Eine schnelle und einfache Bestimmung kleiner Calcium-Mengen veröffentlicht R. Klement. Die zu analysierende Lösung mit ca. 1 mg Ca wird mit überschüssiger Pikrolonsäure-Lösung oder mit einer 0,05 m Lithium-Pikrolonat-Lösung gefällt, der Niederschlag von Calciumpikrolonat abgesaugt, in alkoholischer HCl gelöst und die Pikrolonsäure mit einer gemessenen Menge Methylenblau-Lösung als schwerlösliches Methylenblausalz gefällt. Dies wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung colorimetrisch gegen eine Vergleichslösung, die auf analoge Weise mit bekannten Mengen Ca-Pikrolonat hergestellt wurde, verglichen. Die Methylenblau-Fällung kann auch umgangen und die Lösung gleich photometriert werden (2 cm-Küvette, Filter S 43). Das erste Verfahren erfordert je Analyse 30–45 min zuzüglich einer Wartezeit von 3–4 h zur vollständigen Abscheidung des Ca-Pikrolonats. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 5\%$. Das zweite Verfahren arbeitet noch etwas schneller. (Z. analyt. Chem. 128, 431 [1948]). — J. (658)

Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Thalliums für forensische Untersuchungen, auch in Gegenwart von Eisen, arbeiteten G. Riedäcker und G. Knauel aus. Anwesenheit von Eisen ergibt einen Mehrverbrauch an Bromat, vermutlich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Fe^{2+}/Fe^{3+} . Durch Zusatz von Phosphat kann dieser Fehler vermieden werden. Bei größeren Mengen Tl kann mit Methylorange als Indikator titriert werden; bei Mikromengen empfiehlt sich die potentiometrische Indizierung des Endpunktes, wenn man mit möglichst geringen Flüssigkeitsmengen arbeitet. Die Grenzen der Methode sind gegeben durch die Größe der Differenzen der Redoxpotentiale und die Verdünnung der zu titrierenden Probe. Eine Unsymmetrie der Potentialkurve ergibt sich durch die bei Mikrotitrationen besonders ins Gewicht fallende Konzentrationsänderung, besonders vor und nach dem Äquivalenzpunkt. Organische Materialien werden mit Salpeter-Schwefelsäure oxydiert und das Tl^{3+} mit H_2SO_3 oder H_2O_2 in der Siedehitze zu Tl^+ reduziert. Thallium ist so bis zu Mengen von 5γ bestimbar. (Z. analyt. Chem. 128, 459/67 [1949]). — J. (692)

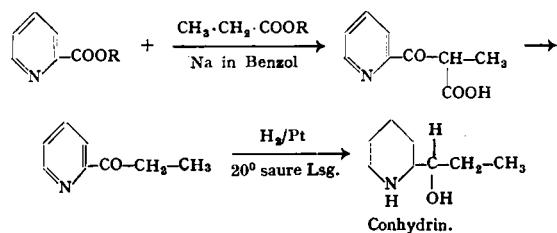
Rutheniumsalz ist als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung der tellurigen Säure brauchbar, wie R. Lang fand. Hierbei zeigt das RuO_4 einen spezifischen Unterschied gegenüber dem ihm sonst in den katalytischen Eigenschaften sehr ähnlichen OsO_4 . Die Wirkung beruht auf dem Wechsel von der III- zur VIII-wertigen Stufe. Angewandt wird ein Rutheniumsulfat, das durch Verschmelzen von $RuCl_3$ mit $KHSO_4$ erhalten wird. Die Titration erfolgt wie üblich in stark schwefelsaurer chlorid-freier Lösung. Die Methode läßt sich auch zur mangan- und cerimetrischen Bestimmung von seleniger- neben telluriger Säure anwenden. Besser geeignet ist jedoch die vorherige Oxydation des Te^{IV} mit Ce^{IV} -sulfat und Chromat als Katalysator zu Tellur-säure, wobei selenige Säure unverändert bleibt. Diese kann dann mit Zinn(II)-chlorid nachgewiesen werden, hierbei stören weder Tellursäure noch arsenige- oder Arsensäure. (Z. analyt. Chem. 128, 484, 164 [1949]). — J. (693)

Komplexe Metallalkyle der Formel $LiMe(CH_3)_4$ ($Me = Al, B$) bzw. $Li_2Me(CH_3)_4$ ($Me = Zn$) wurden von D. T. Hues durch Addition von Aluminiumtrimethyl, Zinkdimethyl bzw. Bortrimethyl an Lithiummethyl in Äther erhalten. Die Verbindungen enthalten negative Methylionen. (J. Org. Chemistry 13, 711/13 [1948]). — J. (629)

Die Bildung von Vinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure an Metall-salzkontakten untersuchten F. Patat und P. Weidlich. Als Trägermaterial dienten Ton oder Aktivkohle. Untersucht wurden $PtCl_6$, Hg_2Cl_2 , $CuCl_2$, $FeCl_3$, $BaCl_2$ und $HgCl_2$. Letzteres ist 100 bis 1000 mal besser wirksam als die übrigen Salze; das beruht nicht auf Herabsetzung der Aktivierungsenergie, sondern auf der sehr großen Aktionskonstanten (a) der Gleichung $k = a \cdot e^{-E/RT}$, die 10000 mal günstiger liegt bei der Sublimat-Katalyse gegenüber anderen Salzen. Beim Arbeiten mit Aktivkohle als Träger muß man mit dem Auftreten der verschiedenen möglichen Oxydationsstufen aller Salze rechnen. (Helv. Chim. Acta 32, 783/94 [1949]). — J. (623)

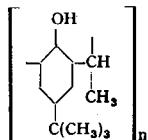
Die Spaltung des rac. Conhydrins — bisher vergeblich versucht — gelang F. Galinovsky und H. Mulley mit 6,6'-Dinitro-2,2'-diphenolsäure oder 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-dioxy-3,3'-dicarbonsäure. Die Trennung der Isomeren ist nach dem ersten Verfahren einfacher. So wurde das höher schmelzende Racemat ($Fp 100^\circ$) in methanolischer Lösung in die Isomeren gespalten, von denen die d-Form ($\alpha_D^{20} = +9,60^\circ$) identisch war mit dem natürlichen Conhydrin aus Schierling. Aus der d- und l-Form wurde wieder das oben genannte Racemat erhalten. Damit ist die unten angegebene Synthese des Conhydrins vollendet, bei der noch

das Auftreten eines zweiten, niedriger schmelzenden Racemats bemerkenswert ist.



(Mh. Chemie 79, 426/29 [1948]). — J. (689)

Die Pyrolyse von Koresin untersuchten J. W. Le Maistre und R. B. Seymour. Koresin, ein als Klebrigmacher für Synthesekautschuk verwendetes synthetisches Harz, wird durch Kondensation von 4-t-Butylphenol mit Acetylen gewonnen. Die Pyrolyse ergab als Hauptprodukt 4-t-Butylphenol. Koresin reagiert mit annähernd einem Mol Brom je Struktureinheit des Harzes. Das eingeführte Brom ist labil gegenüber Erwärmung und Alkali. Die Acetylierung von Koresin lässt erkennen, daß annähernd eine freie Hydroxyl-Gruppe je Struktureinheit vorhanden ist. Es wird für Koresin die Konstitutionsformel:



aufgestellt. (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1776 [1948]). — Ha. (683)

Eine neue Ketonsynthese wird von R. E. Bowman beschrieben. Die Acyimalonsäure-benzylester werden mit katalytisch erregtem Wasserstoff hydriert gespalten und die freien Dicarbonsäuren durch Erhitzen auf 50–70° decarboxyliert. Die Synthese ist sehr weiter Anwendung fähig. Es wurden u. a. folgende Ketone dargestellt: Heptadecan-8-on, Octacosan-10, 19-dion, Heptadecan-9-on-1-carbonsäure. Etwas abweichend wurde aus 1,1,2-Äthan-tricarbonsäurebenzylester und Undecylchlorid Tridecan-3-on-1-carbonsäure hergestellt. (Nature [London] 162, 111 [1948]). — J. (632)

Pyridin-perbromid-Bromhydrat („Tribrom“) bringt die S. and T. Biochemical Supply als festes Bromierungsmittel in den Handel. Die Reaktionen damit verlaufen sehr milde ohne weitere Katalysatoren. Die Verbindung schmilzt bei 132° und ist löslich in Pyridin, Eisessig und verd. Alkali. Sie wird auch von Geigy hergestellt. (Chem. Engng. News 27, 940 [1949]). — J. (639)

Zur Darstellung von Lepidin im Laboratorium ist nach Untersuchungen von R. L. Hammick und B. H. Thewlis die Reduktion des Methylcarbostyrls mit Jod, Phosphor und HCl in siedendem Xylol besonders gut geeignet. Die Ausbeuten sind mit ca. 50% befriedigend. (J. Chem. Soc. 1948, 1457/58). — J. (598)

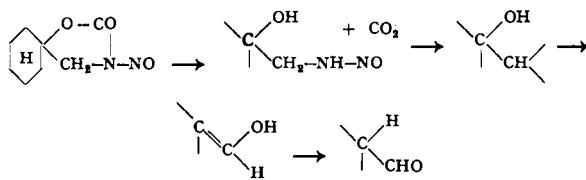
„Oktogen“, Cyclotetramethylen-tetranitramin, stellten Heilmuth Fischer und Mitarb. durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniumnitrat und konz. Salpetersäure sowie Essigsäureanhydrid auf essigsäure Lösung von Hexamethylenetetramin in etwa 40% Ausbeute her (Fp 250–260°). Da das Oktogen keine sprengstofftechnischen Vorteile gegenüber Hexogen zeigte, wurden die Versuche nicht fortgeführt. (Chem. Ber. 82, 192 [1949]). — Bo. (644)

Über aromatische Polyfluoride und einige Chlor-Derivate berichteten G. C. Finger und F. H. Reed. Die aromatischen Fluoride sind leicht entzündlich (Flammpunkt des 1,2,4,5-Tetrafluor-benzols = 4°). Die höheren aromatischen Polyfluoride sind ungewöhnlich schwer zu chlorieren. Es bilden sich durch Anlagerung von Chlor eher gesättigte Ringsysteme, als daß Wasserstoff substituiert würde. Auch die Nitrierung ist erschwert. Unter unerwarteter Fluor-Abspaltung bildete sich bei der Nitrierung von 1,2,4,5-Tetrafluor-benzol eine kleine Menge Difluor-p-benzoquinon. Aus Benzotrifluorid wurden eine Reihe Polychlorfluor-Derivate durch Umsatz der Diazotate entsprechender Nitramine mit Halogen synthetisiert, z. B. 2,6-Dichlor-3,5-difluor-benzo-trifluorid und 2,3,6-Trichlor-5-fluorbenzo-trifluorid. (Tagung d. Amer. Chem. Soc. 1948). — Lu. (707)

Trialkyl-n-alkyl-aminosilane tauschen ihre Alkylamino-Gruppe gegen andere Alkylamino-Reste aus. Wie E. Lawsson zeigte, besonders dann, wenn das entstehende Alkylamin leichter flüchtig und aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen ist. So wurden hergestellt aus Triäthyl-N-äthyl-aminosilan die entsprechenden N-n-Hexyl, N-Butyl und N-iso-Propylbenzyl-Verbindungen. Der Austausch mit Anilin ist nicht gelungen. (Svensk. kem. Tidskr. 61, 59/61 [1949]). — J. (701)

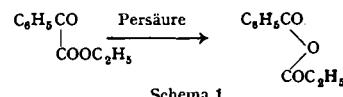
Eine neuartige Umlagerung fand M. S. Newman bei Untersuchungen über Ringerweiterungen cyclischer Ketone. 3-Nitroso-1-oxo-3-aza-spiro-(4,5)-decan-2-on, das durch Einwirken von HNO_2 auf 1-Oxy-cyclohexyl-essigsäurehydrazid entsteht, spaltet in alkoholischer Kalilauge Stickstoff

ab und geht in Hexahydrobenzaldehyd über, wahrscheinlich in folgender Weise:



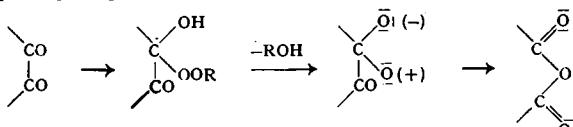
(J. Amer. Chem. Soc. 71, 378/79 [1949]). — J. (679)

Persäuren oxydieren α -Diketone und o-Chinone zu Dicarbonsäure-anhydriden, besonders ist dies bei der Perphthalsäure in ätherischer Lösung der Fall. P. Karrer und F. Haas fanden, daß α -Ketocarbonsäureester unter analogen Bedingungen einer gleichen Oxydation unterliegen (Schema 1), indem das die Carbonyl- und Carboxyl-Gruppe verbindende Elektronenpaar für die Bindung des eintretenden Sauerstoffs zur Verfügung gestellt wird:



Schema 1

Die Ausbeuten sind relativ gering; unverändertes Ausgangsmaterial kann allerdings wiedergewonnen werden. Die Reaktion verläuft unter H_2O_2 -Anlagerung und Polarisierung des Anlagerungsproduktes:



nach dem auch andere derartige Reaktionen, z. B. die Lacton-Bildung, aufgefaßt werden können, und die von Criegee untersuchte Umlagerung der Acyl-Derivate von Alkyldroperoxyden in Oxyde (1948) sowie die oxydative Abbaureaktionen in biologischen Systemen. (Helv. Chim. Acta 32, 950/57 [1949]). — J. (685)

γ -Hexachloreyclohexan-Bestimmung gelingt nach N. R. Trenner und Mitarb. mit γ -Hexadeuterocyclohexan-hexachlorid als „tracer“-Moleköl durch infrarot-spektrometrische Messung des Isotopen-Verdünnungsgrades im isolierten Gammexan. Die Bestimmung erfolgt nach der Gleichung:

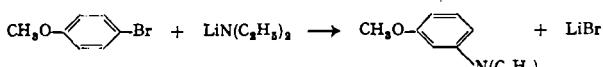
$$F_{\gamma} = \frac{W_{\gamma}D(1-f_{\gamma}D)}{W_s \cdot f_{\gamma}D}$$

F_{γ} = Anteil γ -Isomeres in der Probe
 $W_{\gamma}D$ = mg zuges. isotopes γ -Isomeres
 W_s = mg Substanz zuges. Deutero-Gammexan
 $f_{\gamma}D$ = Anteil Deutero-Isomeres im isolierten Gammexan.

Das Hexadeuterocyclohexan-hexachlorid wird aus Hexachlorcyclohexan durch katalytischen Austausch des Protons (1H) gegen Deuterium in D_2O unter Verwendung eines Nickel-Katalysators bei 200–300° dargestellt. Zur Gewinnung des γ -Isomeren werden die Rohöle mit Aceton und iso-Octan extrahiert und der Rückstand aus Äthylenglykoll-Wasser-Gemischen 9 : 1 umkristallisiert. Das erhaltene Krystallat ist nahezu reines γ -Isomeres vom Fp 108–112°. Die Methode läßt sich, obwohl von geringerem technischen Interesse auch auf das α -, β - und γ -Isomere ausdehnen. Gleichzeitig werden die Infratabsorptionsspektren der α -, β - und γ -Hexadeuterocyclohexan-hexachloride in dem Gebiet von 2,5 bis 15 μ m mitgeteilt. — Verunreinigungen besitzen keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmungen. (Anal. Chemistry 21, 285/90 [1949]). — J. (689)

Pinellinsäure läßt sich nach H. J. Pistor und H. Plieninger aus der leichtzugänglichen Hexahydrosalicylsäure durch 10-stündiges Erhitzen mit Alkalien auf 310° darstellen. Die Ausbeute ist sehr gut. Bei niedriger Temperatur, ca. 250°, erhält man das Zwischenprodukt Cyclohexen-(2)-carbonsäure, die auch aus Butadien und Acrylnitril über Cyclohexen-(3)-carbonsäure durch Verschieben der Doppelbindung mit Alkali erhalten werden kann. Dieser Verschiebungsreaktion sind alle solche Dienaddukte mit $\Delta^{3,4}$ -Doppelbindung zugänglich, deren 1,2-Stellung Wasserstoff enthalten, nicht dagegen Methyl-cyclohexan-(3)-carbonsäureester. Aus den $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexencarbonsäuren können dann durch Behandlung mit Alkali unter Ringöffnung Polycarbonsäuren dargestellt werden. (Liebigs Ann. Chem. 562, 239/45 [1949]). — J. (700)

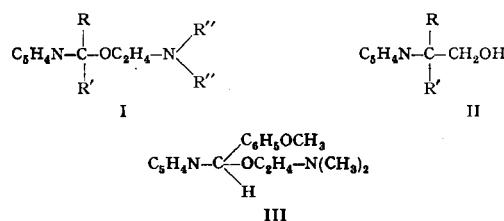
Über eine Meta-Umlagerung berichten H. Gilman und R. Kyle: wie o-Halogenanisol lagert sich auch p-Bromanisol unter Einwirkung von Lithium-dialkylamid in Äther oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak zu m-Amino- bzw. m-Dialkylamino-äther um nach:



(J. Amer. Chem. Soc. 70, 3945/46 [1949]). — J. (699)

Amidecarbonyl-Gruppen in Proteinen (Rinder-serumalbumin) wiesen I. M. Klotz und Patricia Griswold durch die charakteristische Absorption der $-CO-NH$ -Gruppierung im 6 μ -Gebiet nach. Sie geben damit eine Stütze für die Peptid-Struktur des Eiweißes. (Science [New York] 109, 309/310 [1949]). — J. (687)

Pyridylsubstituierte Alkan-äther sind wirksame Antihistaminica (allgemein. Formel I). Die Pyridylearbinole (II) als Ausgangskomponenten wurden von *E. Schlenk* auf verschiedenem Wege hergestellt: 1) durch Behandlung von 2-Brompyridin mit Äthylmagnesiumbromid und Reaktion der Grignard-Verbindung mit einem Aldehyd 2) durch Reduktion der Picolinsäure mit einem Aldehyd oder Keton, 3) wurde Acetopyridin mit einer Grignard-Verbindung umgesetzt. Die Carbinole wurden mit

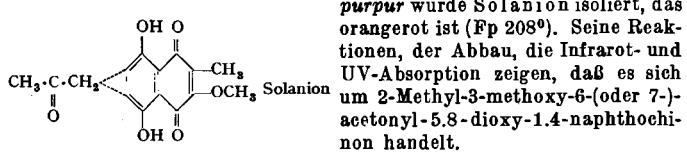


Dimethylaminoäthylchlorid zu den Äthern kondensiert. Besonders wirksam war u. a. die Verbindung III. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 887/90 [1949]). — J. (691)

Histamin und andere Imidazol-Derivate fördern das Wachstum verschiedener Bakterien in Konzentrationen zwischen 1 bis 5×10^{-1} mol, besonders von *Klebsiella pneumoniae*, wie *W. R. Straughn* und *M. G. Sevag* mitteilen. Histamin, 5(4)-Amino-4(5)-imidazolcarboxamid und etwas weniger Imidazol-4,5-dicarbonsäure sind fast so wirksam wie Histidin; Imidazol selbst wirkt viel schwächer, p-Aminobenzoësäure überhaupt nicht. Die aktiven Verbindungen verursachen hauptsächlich eine Verkürzung der Induktionsperiode. Der Wirkungsmechanismus ist sicherlich von dem des Histidins verschieden, da nur Histidin in nachweisbarer Menge parallel dem Wachstum verwertet wird, und weiterhin nur Histidin Glucose als Kohlehydratquelle ersetzen kann. Ob die Imidazol-Derivate in den Purin-Stoffwechsel eingreifen oder „vitaminähnliche“ Eigenschaften haben, soll weiter untersucht werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 71, 362 [1949]). — MÖ. (695)

Auf eine neue Funktion des Biotins glauben W. W. Carlson und V. Whiteside-Carlson aus ihren Versuchen mit *Leuconostoc* schließen zu dürfen. Sie fanden, daß *Leuconostoc*-Stämme in Gegenwart von Rohrzucker ohne Biotin wachsen, daß aber in Gegenwart von Glucose oder Fructose Biotin im Nährmedium nicht fehlen darf. Nur aus Rohrzucker werden bekanntlich Dextrane gebildet, aus Glucose und Fructose entstehen keine polymeren Kohlehydrate. Es könnten sich also 2 verschiedene Stoffwechselwege ergeben, die die Energie für das Wachstum der Bakterien liefern, je nachdem, ob Saccharose oder einfache Monosaccharide im Nährmedium vorhanden sind. Der eine würde über die Dextransynthese führen, an der Biotin unbeteiligt, der andere würde wahrscheinlich den normalen Kohlehydratstoffwechsel darstellen, an dem somit Biotin beteiligt wäre. Die Vermutung, daß der Effekt durch Biotin-Spuren in Rohrzucker, die bekanntlich hartnäckig darin festgehalten werden, nur vorgetäuscht sei, da auch ein Hydrolysat aus dem verwendeten Rohrzucker bei verschiedenen Stämmen mehr oder weniger starkes Wachstum ohne Biotin zeigte, bestätigten sich nicht. Hemmungsversuche mit Eiereiweiß ergaben totale Hemmungen in Anwesenheit von Glucose, Fructose und dem Rohrzuckerhydrolysat, nicht jedoch bei Verwendung von Rohrzucker selbst. Und zwar waren die Hemmungen durch Eiereiweiß im Rohrzuckermedium um so schwächer, je vollständiger die Stämme diesen in Dextrane überführten. Versuche mit Olsäure führten zu ähnlichen Ergebnissen. Auch zeigten Bestimmungen mit *Lactobacillus arabinosus*, daß in Gegenwart von Rohrzucker keine Synthese von Biotin einsetzt. Die Verwendung des Rohrzuckers als Kohlehydratquelle für *Leuconostoc* scheint also wirklich auf einem biotin-unabhängigem Stoffwechselweg zu erfolgen. (Fed. Proc. 8, 189 [1949]; Proc. Soc. exp. Biol. Med. 77, 416 [1949]. — Mö. (696)

Die *Fusarium*-Pilze, die die Schorfkrankheiten der Pflanzen verursachen, besitzen wegen ihres durch Farbstoffe gelenkten Stoffwechsels, der von dem anderer Pilze teilweise abweicht, hohes Interesse. Auf der Cambridger Biochemiker-Tagung berichtet F. N. Nord über die Struktur dieser Farbstoffe und ihre Funktion. Aus dem Mycel von *F. solani* D.

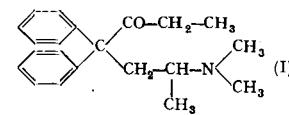


F. solani D_2 *purpur* vergärt Alkohol, ohne durch Fluorid gehemmt zu werden. Der Acetaldehyd entsteht demnach offenbar auf einem anderen Wege, als bei Hefen. Acetaldehyd stellt auch eine Zwischenstufe der Farbstoffbildung dar. Die Farbstoffe selbst greifen in den Wasserstoff-Transport ein. Die Dehydrierung von Isopropanol bei *F. kini* *B.* wird vermindert und damit die Zusammensetzung des entstehenden Fettes nach stärkerer Ungesättigung verschoben: die Jodzahl steigt durch eine Verschiebung des Verhältnisses Olein-Linolsäure von 84 auf 138. Auch hängt die Fettkonzentration von dem Farbstoffgehalt ab. Wird *F. lycopersici* auf Glucose gezüchtet, bildet es stark pigmentierte Mycelien, aus denen Lycopersin in hellroten Nadeln (aus Pyridin) isoliert werden konnte. Es besitzt die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ und gibt ein Diacetat, Dibenzozat und ein Di-p-nitrobenzoat. Es ist ebenfalls ein Naphthochinon-Farbstoff. — J. (731)

Bildung antibiotischer Wirkstoffe durch Mutation. *Kelner* hat kürzlich festgestellt, daß von 7 verschiedenen *Actinomyces*-Stämmen, die gegen eine Reihe von Organismen ohne antibiotische Wirksamkeit waren, 5 bei Behandlung mit Röntgenstrahlen und UV-Licht Mutanten ergaben, die Antibiotica bildeten. Ein inaktiver *S. griseus*-Stamm wurde zur Produktion von Streptomycin oder einer diesem sehr ähnlichen Substanz angeregt. (J. Bacteriol. 57, 73 [1949]). — Mai. (664)

Der Wirkungsmechanismus von Streptomycin scheint in einer Hemmung der Endstufen des Atmungsprozesses der Mikroorganismen zu bestehen. Umbret hat gefunden, daß bei der Brenztraubensäure-Oxalessigsäure-Kondensation Streptomycin den Eintritt der ersten verhindert. (J. biol. Chemistry 177, 703 [1949]). — Mai. (667)

Polamidon (I) ist ein neues Analgeticum, das in den Höchster Farbwerken während des Krieges entwickelt und danach besonders in den Angelsächsischen Ländern bekannt wurde. Die Synthese des „Höchst 10820“ erfolgte auf Grund von Überlegungen, wie sie früher zum Dolantin geführt hatten: eine basische Seitenkette wurde an das die beiden Phenyl-Reste tragende C-Atom von Diphenylmethan-Derivaten angegliedert und schließlich aus über 300 Verbindungen als wirksamstes das 2-Dimethylamino-4,4-Diphenylheptanon ausgewählt.

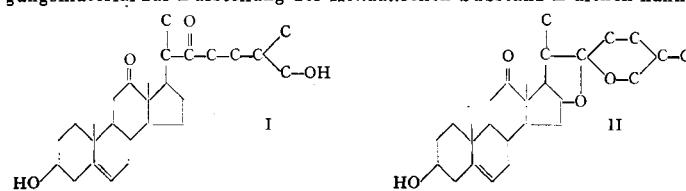


Das Chlorhydrat ist ein bitterschmeckendes Pulver, in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich, Fp. 236°. Es ist mit 5—15 mg, je nach der Intensität des Schmerzes, 20—30 mal wirksamer als Dolantin und auch wesentlich besser als Morphin. Seine therapeutische Wirksamkeit in der Humanmedizin ist vielfach erwiesen. Es vermag Morphin vollständig zu ersetzen bei der Narkosevorbereitung, postoperativen Schmerzen und chronische Schmerzzuständen ohne Gewöhnung oder Suchtgefahr. Nebenwirkungen, wie Erbrechen und Schwindel sind selten. Die Wirkung des Polamidons auf die Hirnzelle beruht vermutlich auf einer Hemmung der Dehydrasen. Zum Nachweis im Harn wird dieser mit konzentriertem Phosphatpuffer und Bromkresolpurpur versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphasen mit n/20 NaOH extrahiert und die Farbintensität kolorimetrisch bestimmt, neben einer Leerprobe, aus der das Polamidon an Superfiltrat adsorbiert wird; der Fehler beträgt \pm 3%. (Südd. Apothekerz. 89, 449/52 [1949]; Med. Monatsschr. 1949, 605/06).

Über tödliche Acrylnitril-Vergiftungen berichtet F. Grunske. Acrylnitril¹⁾ wird als „Ventox“ wirksam zur Raumentwesung benutzt. Gefährlich sind die geringe Warnwirkung und seine lange Haftfähigkeit des Dampfes an Wänden und Einrichtungsgegenständen. Als Nachweis wird lediglich der Farbumschlag von mit $n/_{10}$ KMnO₄-Lösung getränkten Filterpapier nach Gelb angegeben. Vergiftungssymptome sind Unruhe, Übelkeit, Brechreiz, Magenbeschwerden, Kopfschmerzen, Augenreiz und Benommenheit, bei deren stärkerem Auftreten die betr. Personen (bes. Kinder) sofort in ein Krankenhaus einzuweisen sind. Ein 3 jähr. Kind starb noch nach fast 16 h sorgfältiger Lüftung über Nacht und auch andere Fälle wurden bekannt. (Vergiftung in Nachbarwohnung). Der Sektionsbefund ist gleich dem einer HCN-Vergiftung. Es wird empfohlen, inskünftig einen geeigneten Warnstoff zu setzen, u. U. 48 h bei mindstens +15° Raumtemperatur zu lüften und auch angrenzende Nebenräume zu beachten. (Dtsch. med. Wschr. 74, 1082 [1949]. — Bo. (656)

Die Chemorheologie von Polysulfid-Kautschuken. Nach M. Mochulsky und A. V. Tobolsky lassen experimentelle Daten erkennen, daß das sog. Kaltfließen von Polysulfid-Kautschuken fast mit Sicherheit chemischer und nicht physikalischer Natur ist. Um diese Art „chemischer Plastizität“ zu kennzeichnen, wird der Ausdruck „Chemorheologie“ geprägt. Die experimentelle Methode besteht in der Messung der Spannungsrelaxation in gestreckten Kautschukproben, die unter konstanter Dehnung gehalten werden. Die durch Veränderung der molekularen Struktur des Kautschuks (Vernetzung), Einverleibung von Ruß, Bestrahlung mit UV-Licht oder Behandlung mit Substanzen wie Schwefel, Mercaptan, und solchen, welche die Thiol-Gruppen zerstören, hervorgerufenen Veränderungen der Relaxationsgeschwindigkeit wurden so untersucht. Verff. kommen zu dem Schluß, daß die für das Kaltfließen maßgebende chemische Reaktion eine zwischenmolekulare Austauschreaktion ist, die wahrscheinlich im Austausch einer endständigen Mercaptan-Gruppe von einer Kette mit einer Disulfid-Bindung einer benachbarten Kette besteht. (Ind. Engng. Chem. 40, 2155 [1948]. — Ha. (682)

Riconin. Ein neues Steroidsaponin, das im Ring C substituiert ist, wie das Cortison, das Anti-arthritishormon von Kendall²⁾, wurde von R. E. Marker aus *Dioscorea Macrostachya* isoliert, das Riconin (Fp. 285—289°) mit dem Genin Ricogenin (Fp. 225—227°). Ihm kommt nach seinem Verhalten bei der Acetylierung und beim Abbau die Struktur (I) zu. Mit ihm nahe verwandt ist das Botogenin (II) aus *D. Mexicana*, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Kendallschen Substanz E dienen kann.



(J. Amer. Chem. Soc. 71, 2656; 3856 [1949]). —J. (726)

¹⁾ Vgl. O. Bayer „Die Chemie des Acrylnitrils“, diese Ztschr. 61, 229 [1949].

2) Vgl. G. Bayer, „Die Chemie des Acrylnitrils“, u. Th. Wagner-Jauregg 60, 306 [1948].