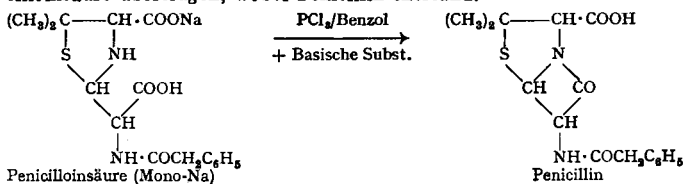


Die Kondensationsprodukte von Penicillamin und der 5,5-Dimethylthiazolidincarbonsäure mit Phenacetursäure, die zu interessanten Penicillin-Zwischenprodukten geführt haben, wurden eingehend besprochen. Die Kondensationsreaktion von Phenacetursäure mit dem 5,5-Dimethylthiazolidin-4-carbonsäuremethylester⁴⁾ wurde auf die Penicilloinsäure übertragen, wobei Penicillin entsteht.



⁴⁾ Ebenda 564, 54 [1949].

Rundschau

Berkellium, und als entsprechendes Symbol Bk, ist als Bezeichnung für das Element 97 vorgesehen. Das neue Element wurde durch Beschuss von ²⁴¹Am mit α -Teilchen hoher Energie im 60-Zoll-Cyclotron des Crocker-Radiation-Laboratoriums hergestellt und von G. T. Seaborg, A. Ghiorso und St. G. Thompson, alle von der Universität von Californien, entdeckt. Vermutlich handelt es sich um das ²⁴³Bk oder das ²⁴⁴Bk. Die Halbwertszeit soll nach Elektroneneinfangs-Methoden 4,5 h betragen. Bei dem Zerfall scheinen 3 α -Teilchen aufzutreten, von denen das stärkste 6,72 MeV Energie hat. Nach theoretischen Überlegungen ist das neue Element nicht für die Produktion von Atomwaffen geeignet. Abgeschieden wurde das Bk durch eine Kombination von Niederschlags- und Ionenaustausch-Adsorptions-Methoden, wobei die Drei- und Vierwertigkeit sowie die Stellung in der Actiniden-Serie benutzt wurden. Der Name Berkellium wurde zu Ehren der Stadt Berkeley gewählt, analog zu dem Element Ytterbium in der Reihe der Seltenen Erden, das nach dem Fundort Ytterby (bei Stockholm), wo zahlreiche Seltenen Erden vorkommen, genannt wurde. In Berkeley wurden ja auch bereits verschiedene Elemente der Aktiniden-Serie (Np, Pu, Am, Cm) entdeckt. (Chem. Engng. News 28, 326 [1950]). —Bo. (799)

Bei Elektronenmikroskop-Aufnahmen hat sich als mitzuphotographierender Maßstab eine bestimmte Polystyrol-Dispersion (Dow Chemical Co.) als vorzüglich erwiesen, die einheitlich Kugeln von $2590 \pm 30 \text{ \AA}$ Durchmesser liefert. Als man dies entdeckte, war zwar schon die gesamte Produktionscharge bis auf 1 gal verbraucht, doch wird diese Menge noch für viele Jahre für zahlreiche Forscher reichen. Es soll nun studiert werden, unter welchen Bedingungen sich derart gleichmäßige Dispersionen bilden. (Ind. Engng. News 27, 3504 [1949]). —Bo. (761)

Der Schmelzpunkt des Kallumhydroxyds wird außerordentlich stark durch einen geringen Gehalt an Kaliumcarbonat erniedrigt. Deshalb schwanken die Literaturangaben sehr beträchtlich. R. P. Seward und K. R. Martin untersuchten diese Frage erneut und fanden für reines KOH, extrapoliert aus den unten angegebenen Werten, den Schmelzpunkt $410 \pm 1^\circ$. Ein Umwandlungspunkt existiert bei 249° . Die Schmelzwärme wurde zu 1830 cal/Mol. berechnet.

K ₂ CO ₃ , Gew.-%	1,0	4,9	7,0	12,2	16,2
Fp. °C	408,0	400,0	395,5	384,2	373,5
Eutektikum °C	358,7	365,0	365,0	366,9	366,5

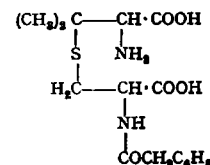
(J. Amer. Chem. Soc. 71, 3564/65 [1949]). —J. (757)

Die Existenz des Siliciummonoxyds, SiO, wurde durch Untersuchungen von G. Grube, H. Speidler und H. v. Wartenberg gesichert. SiO scheidet sich beim Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges von Silicium und Siliciumdioxid im Hochvacuum auf 1250° als schwarzes amorphes Sublimat ab. Die Zersetzung mit KOH zeigt, daß das Produkt zu 95% aus SiO besteht, neben 4% SiO₂, 0,5% Al₂O₃ und 0,5% Na₂O. Die Dichte beträgt 2,18, die Härte nach Mohs 7; es ist stark negativ geladen. Kalorimetrisch wurde die Wärmetönung der Reaktion $\text{Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SiO}$ zu 103 ± 3 kcal gefunden durch Umsetzung von Si und SiO mit Silberfluorid-Lösungen. Die Bildungswärme von gasförmigem SiO aus dem Reduktionsgleichgewicht $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ beträgt 32 ± 6 kcal. Daraus läßt sich die Verdampfungswärme zu ~ 70 kcal berechnen. (Z. Elektrochem. physikal. Chem. 53, 339/42; 343/47 [1949]). —J. (760)

Die Änderung des Spektrums von Murexid (Purpuration) bei Zugabe von Calciumionen kann zur Titration der letzteren Verwendung finden. Die Farbänderung beruht auf Komplexbildung (Spektrern mit gemeinsamem Schnittpunkt bei konstantem pH und verschiedener Calciumionenkonzentration). Die Gleichgewichtskonstante läßt sich aus den Spektren berechnen. Sie ist pH-abhängig, was dadurch bedingt ist, daß die Imidowasserstoffe des Purpureations im Calciumkomplex stärker sauer sind, so daß die Komplexbildung mit einer Abgabe von Protonen verbunden sein wird. Aus den Aciditätskonstanten der verschiedenen Purpureationen sowie der entsprechenden Komplexe läßt sich die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung quantitativ vorausberechnen. Auch mit anderen Metallionen bildet das Purpureation Komplexe, wobei die Lage der ersten Absorptionsbande mehr oder weniger nach kürzeren Wellen rückt. Die Größe der Verschiebung steht in keinem Zusammenhang mit der Größe der Komplexbildungskonstanten, sondern scheint eher durch den Ionenradius der Metallionen bedingt zu sein. Die am meisten veränderten Spektren zeigen Ähnlichkeit mit demjenigen des Methindibarbiturates, dessen Elektronenanzordnung derjenigen des Murexidkomplexes entspricht. (G. Schwarzenbach und H. Gysin: Helv. Chim. Acta 32, 1314 [1949]). Kortüm-Seiler. (808)

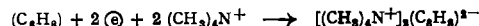
Diese Penicillin-Synthese verläuft bis jetzt noch in sehr schlechter Ausbeute. Der Nachweis für das entstandene Penicillin wurde mit Hilfe bekannter biologischer Testmethoden (Penicillinase u. a.) erbracht.

Auf die Möglichkeit einer Biosynthese des Penicillins aus den Bausteinen Valin (Dehydrovalin), Cystein und Phenyllessigsäure wird hingewiesen und in Verfolgung dieser Auffassung wurde ein mögliches Zwischenprodukt der nebenstehenden Konstitutionsformel dargestellt. Die biologischen Versuche mit dieser Verbindung (ihre Verwendung als Bestandteil in synthetischen Nährböden) haben im Hinblick auf eine Steigerung der Ausbeute an Penicillin zu Anfangserfolgen geführt.



S. [VB 162]

Cyclooctatetraen läßt sich an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzieren, wie R. N. Eloffson mitteilt. In Gegenwart von Tetramethylammonium-Ionen gibt es eine definierte polarographische Kurve mit einem Umkehrpotential von $-1,51$ Volt bei $25,0^\circ \text{C}$ gegen die ges. Kalomel-Elektrode, unabhängig von pH. Da der Diffusionsstrom der Konzentration über das Gebiet von 5×10^{-1} bis 2×10^{-1} Mol direkt proportional ist, kann Cyclooctatetraen bequem polarographisch bestimmt werden. Als Lösemittel dient 50proz. Alkohol. Aus den polarographischen Daten läßt sich sagen, daß das Cyclo-octatetraen in Gegenwart von Tetramethylammonium-Kation ein stabiles Anion noch ungeklärter Struktur gibt; da zwei Elektronen gebraucht werden, etwa nach folgendem Schema:



Der Kohlenwasserstoff ist nicht aromatisch, da Aromaten erst bei höheren Potentialen reduziert werden; auch olefinische und acetylenische Kohlenstoff-Bindungen sind nicht bekannt, die bei derart niedrigen Spannungen hydriert werden. Aus dem Verlauf der polarographischen Kurve muß auf eine ungewöhnlich stark polarisierte oder polarisierbare Doppelbindung geschlossen werden. (Analyt. Chemistry 21, 917/19 [1949]). —J. (752)

Chloreyan zersetzt sich exotherm in Polycyanurchlorid, besonders in Gegenwart bestimmter Metallsalze. Explosionen großer Behälter sind nicht selten, da in ihnen die Hitze schlecht abgeführt und daher die Reaktion beschleunigt wird. Chloreyan, meist in Stahlbehältern in 98% Reinheit im Handel, enthält Wasser und lösliche Eisensalze, die besonders wirksame Polymerisationskatalysatoren sind. Zum Stabilisieren empfiehlt M. S. Kharash Natriumpyrophosphat, das als spezifischer Inhibitor der Eisen-Katalysen, besonders in biologischen Systemen, bekannt ist. Zusatz von 2–5 Gew.-% Na₂P₂O₇ unterbindet die Wirkung der Verunreinigungen und stabilisiert das Chloreyan, wenn der Wassergehalt unter 0,2% gehalten wird. Gleichzeitig werden die Metallbehälter geschützt. Durch Dekantieren, Filtrieren oder Destillation kann der Inhibitor entfernt werden. (Ind. Engng. Chem. 41, 2840/42 [1949]). —J. (751)

Die Sandmeyersche Reaktion (SR) untersuchen E. Pfeil und O. Velten. Sie finden, daß Kupfer(II)- oder Eisen(III)-salze die Reaktion an p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid nicht auslösen können. Die Befunde von Hodgson¹⁾ erklären sich dadurch, daß im Verlauf der SR Reduktionsmittel, vermutlich Amine (durch Spaltung der Diazoniumsalze), gebildet werden, welche die genannten Metallsalze in ihre hochwirksamen, niedrigen Oxydationsstufen überführen. Ähnlich wirken Sulfinsäuren oder salpetrige Säure. Auf Grund früherer Untersuchungen²⁾ wird folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:

Stufe I: $[\text{CuCl}_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{CuCl} + 3 \text{Cl}^-$
reguliert die Katalysatorkonzentration und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Stufe II: $\text{Ar-N}_2^+ + \text{CuCl} \rightarrow \text{Ar-N}_2^+ \cdot \text{CuCl}$ (Primärkomplex)

Stufe III: $\text{Ar-N}_2^+ \cdot \text{CuCl} \rightarrow \text{Ar}^- + \text{N}_2 + \text{CuCl}^+$

Die Teilnehmer der Stufe III bleiben im Bereich der molekularen Anziehung.

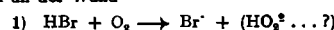
Stufe IV: $\text{Ar}^- + \text{ClCu}^+ \rightarrow \text{ArCl} + \text{Cu}^+$

Stufe V: $\text{Cu}^+ + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{3-}$

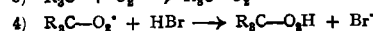
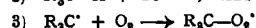
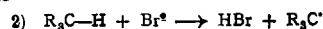
Die nebenher ablaufende Bildung von Azo- bzw. Diphenylkörpern kommt durch Reaktion zweier Primärkomplexe zustande. (Liebigs Ann. Chem. 566, 183 [1949]). —P. (762)

Die durch Bromwasserstoff katalysierte Oxydation von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde von F. F. Rust und W. E. Vaughan untersucht. Sie geht in der Gasphase bei ca. 150 – 200° vor sich und verläuft wohl nach folgendem Kettenmechanismus:

Initialreaktion an der Wand



Reaktionskette



¹⁾ Chem. Rev. 40, 267 [1946].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 561, 220 [1949]; 562, 1 [1949].

³⁾ J. Chem. Soc. [London] 1948, 266.

Die Reaktion wird beschleunigt durch UV-Licht und Peroxyde. Aus Äthan entstehen Essigsäure, aus Normalparaffinen Ketone und Säuren, aus Iso-Paraffinen besonders stabile Peroxyde. Bestimmend für das Produkt ist die Stelle der reaktivsten C-H-Bindung der Molekel, die in der Richtung primär < sekundär < tertiär ansteigt. In geringem Maße werden C-C-Bindungen angegriffen, es entstehen CO₂ neben Methan und niederen Säuren. Produkte und Ausbeuten bei 165°:

Ausgangs- verbindung	Hauptprodukt	Nebenprodukte
Äthan	Essigsäure 75 %	
Propan	Aceton 75 %	
n-Butan	Methyl-äthyl-keton 42.2 %	Propionsäure 8 %
i-Butan	tert. butyl-peroxyd 69.5 %	Essigsäure 26.5 %
i-Pentan	tert. Amylperoxyd 14.0 %	tert. Butylalkohol 9.6 %
	Di-tert. Amylperoxyd 12.6 %	26.6 %
i-Butylchlorid	Chloro-tert.-butylperoxyd 41.2 %	i-Butylen-chlorhydrin 38.9 %
i-Propylchlorid	Aceton 28.6 %	Essigsäure 25.5 %

Auch aromatische Verbindungen werden, unter Erhaltung des Benzolkernes, gespalten. Aus Toluol entstehen Benzoesäure 27.8 % und Benzylbromid 34.2 %; aus Äthylbenzol Acetophenon 10.7 %, Phenol 7.0 % Essigsäure 18.6 %, CO₂ und Methan in großen Mengen. Undurchsichtiger verläuft die Oxydation beim Cumen. (Ind. Engng. Chem. 41, 2595/2616 [1949]). —J. (739)

Zur quantitativen Acrylonitril-Bestimmung wird nach Brockway die

Addition von Piperidin zu C#CCN in der Kälte (bzw.

unter Kühlung) benutzt. Das Pikrat der Verbindung hat nach Umkrystallisation aus Alkohol den Fp 161—162°. (Anal. Chemistry 21, 1207 [1949]). —Bo. (744)

Über Hydrolyse von Stärke durch polarisierte UR-Strahlung berichtet E. Sidney-Semmens. Die von einem Glühdraht stammende Strahlung wird von schwarzem Glas unter dem Polarisationswinkel reflektiert und trifft dann auf die Quarzschale, die die Suspension von gut ausgewaschenen Kartoffelstärkekörnern enthält. Nach etwa 7 h läßt sich die gebildete Glucose wie üblich erkennen. Spuren NaCl verstärken den Effekt stark. Das Ergebnis wirft ein ganz neues Licht auf den natürlichen Prozeß der enzymatischen Stärkehydrolyse. (Nature [London] 163, 371 [1949]). —W. (758)

Sojabohnen-protein läßt sich mit schwelliger Säure aus den entfetteten Flocken extrahieren, wie L. L. McKinney und W. F. Sollars mitteilen. Mehr als 80 % des in Sojabohnen enthaltenen Stickstoffs können so durch Einstellen des p_H auf 1,5 bis 3,0 (I. E. P. der Proteine) aus mit Hexan entfetteten Flocken peptisiert werden. Nach Extraktion mit Alkohol sind die Ausbeuten wesentlich geringer. Die durch reduzierende Zucker verursachte Braunfärbung kann durch HCl-Zugabe verhindert werden. (Ind. Engng. Chem. 41, 1058/60 [1949]). —J. (613)

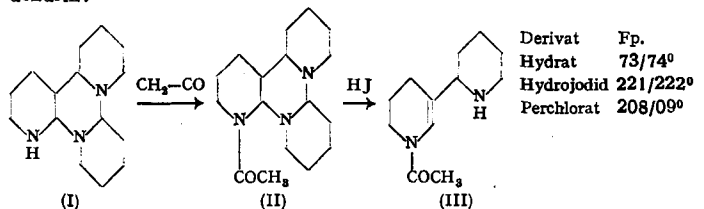
Der Lycopin-Gehalt von Tomaten dient als Maß für ihre Qualität. Er wird spektroskopisch gemessen. Zum Herstellen der Eichkurven benutzt man krystallisiertes Lycopin, das nach W. B. Davis ohne Vorichtsmaßregeln und chromatographische Methoden gewonnen wird; Vorbedingung ist nur rasches Arbeiten. Tomatenmark wird mit 30proz. methanolischer Kalilauge verseift und mit Fullererde geschüttelt. Dann wird abgesaugt und der Filterkuchen auf der Nutsche mit Aceton extrahiert. Aus dem Extrakt krystallisiert Lycopin spontan aus. Es wird unter der Mutterlauge im Eisschrank aufbewahrt. Bei Bedarf wird jeweils eine kleine Menge aus Chloroform/Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum getrocknet. (Analyt. Chemistry 21, 1226/28 [1949]). —J. (743)

Eine Methode zur paplerchromatographischen Trennung des Penicillins K aus *Penicillium Chrysogenum* Q 176, das auf synthetischem Nährmedium ohne Vorläufer erhalten wurde, beschreiben M. L. Karnovsky und M. J. Johnson. Es wurde Whatman-Papier No. 1 verwendet

Typ Polare Typen Penicillin	Positions- Konst.
x	4,3
7c	8,0
7d	11,5—19,5
G	28,0—32,7
F	48,0—50,9
FH ₂	77,0—77,5
K'g	100,0
K	136—145
K''	159—168
K'''	188

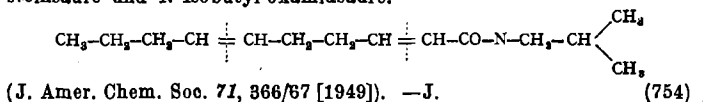
und in 20 % Phosphat-Puffer vom p_H 6,2 20 h im geschlossenen System mit einem Äther-Wasser-Gemisch chromatographiert. Das Chromatogramm wurde entweder als Ganzes auf eine Agar-Platte gelegt und die Hemmung von *B. subtilis* untersucht, oder, in schmale Streifen zerschnitten, auf dieselbe Art quantitativ gemessen. Mindestens 8 verschiedene Penicilline wurden gefunden, von denen bisher nur Penicillin F, K und Dihydro-F bekannt waren. Am wirksamsten ist Penicillin G. Die folgenden Positions-Konstanten, die analog den R_f-Werten sind, können zur Charakterisierung der Komponenten in unbekannten Mischungen dienen. (Analyt. Chemistry 21, 1125 [1949]). —J. (741)

Das Alkaloid Ammodendrin aus der Leguminose *Ammodendron conollyi* Bge. Aus der Verseifung, Acetylierung und Hydrierung folgt nach C. Schöpf und F. Braun die Formel (III), die durch die Synthese bewiesen wurde: Iso-tripiperidin (I) wurde mit Keten acetyliert und das Monoacetyl-Derivat (II) mit H₂ in Δ¹-Piperidein und Mono-Acetyl-tetrahydroanabasin (III) zerlegt. Dies ist identisch mit authentischem Ammodendrin:



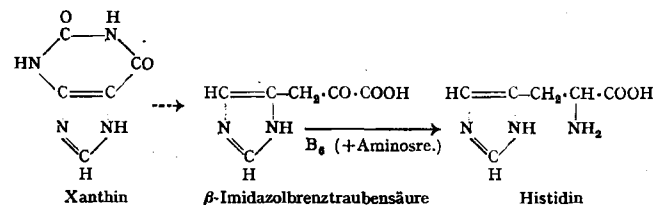
Die Biosynthese könnte aus Lysin wie folgt erfolgen: Lysin → ω-Aminovaleraldehyd → Δ¹-Piperidein → Tetrahydroanabasin. Aus diesem könnte enzymatisch Anabasin gebildet werden. (Naturwiss. 36, 377/78 [1949]). —J. (740)

Pellitorin, ein aus *Anacyclus pyrethrum* gewonnenes Insektizid ist nach M. Jacobson das N-Isobutylamid der Deca-2,6-diensäure. Es krystallisiert in farblosen leichten Nadeln, Fp. 72°, Kp. 0,3–0,5 mm 155 bis 165°. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Oxydation mit alkalischem Permanganat festgelegt. Es entstanden Buttersäure, Bernsteinsäure und N-Isobutyl-oxamidsäure.



Das Alkaloid Capsaicin (MG 805) verursacht den scharfen Geschmack des roten Pfeffers. Eine einfache kolorimetrische Bestimmungsmethode, um den Gehalt der Gewürzdroge oder des ätherischen Öles zu ermitteln, arbeitete H. North aus. Sie beruht auf der von Folin angegebenen Blaufärbung von Derivaten des Methoxybenzaldehyds, z. B. des Vanillins (Molgew. 152) mit Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframsäure. Vanillin dient als Vergleichssubstanz; dabei entsprechen 0,5 mg Vanillin 1 mg Capsaicin. Die Droge wird mit gereinigtem, geruchlosem Kerosin („Ultrasene“) extrahiert und das Extrakt mit wässrigem Aceton ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Acetons und Entfernung der sauren Bestandteile hinterbleibt das Capsaicin in wässriger Lösung. Ein aliquoter Teil wird mit dem Folinschen Reagens versetzt und nach Entfernung der Phosphorsäure mit Soda rasch kolorimetriert. (Analyt. Chemistry 21, 934/36 [1949]). —J. (753)

Über den Mechanismus der Histidin-Synthese konnten H. P. Broquist und E. E. Snell durch mikrobiologische Versuche mit verschiedenen Milchsäurebakterien Aufschlüsse erhalten. Aus der gegenseitigen Vertretbarkeit von Histidin und Purinen beim Wachstum von *Lactobacillus arabinosus* 17–5 folgt zunächst eine Vorläufer-Endprodukt-Beziehung, Purine ⇌ Histidin, bei der die Richtung noch unbestimmt ist. Da bei *Lactobacillus casei*, der Histidin zum Wachstum nicht unbedingt benötigt, Histidin-Zusatz zu einer Verringerung der optimal benötigten Flavinder Menge führt und ferner bei *Streptococcus faecalis* R das Histidin-Bedürfnis nicht geändert wird — ob dieser unter Bedingungen wächst, die eine Synthese von Purinen bedingen (Gegenwart von Folinssäure), oder die eine exogene Zufuhr von Purinen verlangen (Gegenwart von Thymin) —, darf angenommen werden, daß die Purine Vorläufer von Histidin sind. Die quantitative Auswertung der Enthemmung von Imidazolaldehyd durch Purine oder Histidin, bzw. Purine + Histidin bekräftigt dies. An der Histidin-Synthese ist Vitamin B₆ beteiligt; wird B₆ bei *L. arabinosus* weggelassen, ist Wachstum nur noch mit Histidin, nicht mehr mit Purinen möglich. Eine Zwischenstufe der Histidin-Synthese wurde in der β-Imidazol-brenztraubensäure gefunden, die ebenfalls nur in Anwesenheit von B₆ Wachstum erzeugt. Dies ist offenbar die Stufe, bei der B₆ eingreift, indem es — wahrscheinlich durch Transaminierung — die Ketosäure in die Aminosäure überführt:



(J. biol. Chemistry 180, 59 [1949]). —Mö. (750)

Methoxychlor, das Methoxyanalogue des DDT wurde von G. H. Schneller und G. B. L. Smith dargestellt durch Kondensation von Anisol mit Chloral in Gegenwart von 96proz. Schwefelsäure. Das Verfahren weicht nur insofern von der Darstellung des DDT ab, als wegen der großen Reaktivität des p-Wasserstoffs im Anisol im Vergleich zum Chlorbenzol geringere H₂SO₄-Konzentrationen genügen und Oleum überflüssig ist. Die Verbindung existiert in zwei dimorphen Formen vom Fp. 92 und 78°. Sie hat in speziellen Fällen bessere Eigenschaften als DDT. (Ind. Engng. Chem. 41, 1027/29 [1949]). —J. (620)