

Erst bei stärkeren Dosen blieb er auch dann bestehen; d. h. schwache Reize werden über intakte Reflexbögen geleitet, starke gelangen auch ohne Reflexbögen über myoneurale Bahnen zu den Erfolgsorganen. Wie jedes andere Gift wird auch das DDT im Körper „unwirksam“ gemacht. Zu diesem Zweck wird es in den Malpighischen Gefäßen angereichert, vielleicht sogar ausgeschieden und im Fettkörper gespeichert³⁾. Besonders an dieser Stelle werden unterletale Mengen blockiert. Das wurde an Kartoffelkäfern und Heimechen demonstriert. Die Tiere erholten sich bei unerschwelligem Gaben und höheren Temperaturen vollkommen; nach Hungern und Verbrauch der Fettreserve trat jedoch Tremor und Tod ein. — Über die Auslösung der tödlichen Wirkung bestehen verschiedene Vorstellungen: 1) HCl-Abspaltung soll in den Zellen die tödliche Acidose bewirken. 2) Infolge Störung der Zellwandpermeabilität kommt es zu untrüglich hohem Wasserverlust. 3) Die übersteigerte Aktivität führt zur Intoxikation, da die Stoffwechselprodukte nicht schnell genug abtransportiert werden können. Die letzte These dürfte die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Tatsächlich hat man einen 200proz. Anstieg des Acetylcholins im Blute nachweisen können, obwohl die Acetylcholinesterase durch DDT nicht gehemmt wird.

ROEGNER-AUST, München: Die Wirkung von Kontaktinsektiziden auf Fische.

Als Ergebnis wurde herausgestellt, daß Stäubemittel gegen Fische weniger gefährlich sind als Spritzmittel, denn Suspensionen setzen sich schneller ab als Emulsionen. Von den neuen Kontaktinsektiziden sind die Hexamittel gegen Fische am harmlosesten, die E-Mittel am gefährlichsten. Meist erholten sich die vergifteten Fische wieder, wenn sie in Frischwasser kamen. Zu den direkten Schäden an den Fischen kommen noch die indirekten, die darin bestehen, daß die Fischnährtiere (Daphnien) getötet werden. Auch die Kahmhautprotozoen sind empfindlich und werden geschädigt.

Weitere Vorträge wurden von *Krauss*, Wolfspoint, und *Kaeser*, Freiburg, über „Bienenzucht und Schädlingsbekämpfung“ gehalten, in denen scharf gegen die meist unsachgemäße Anwendung der neuen Kontaktinsektizide Stellung genommen wurde und von *Neugebauer*, Hannover, der über *Eidmanns* letzte Arbeiten sprach.

Am ersten Tag wurde die Gesellschaft neu gegründet. In geheimer Abstimmung wurden gewählt: 1. Vorsitzender: Prof. *Zwölfer*, München, 2. Vors.: Prof. *Kemper*, Berlin, 3. Vors.: Prof. *Andersen*, Freising. Schriftführer: Dr. *Frickhinger*, München; in den Beirat wurden gewählt: Prof. *Blunck*, Bonn, Prof. *Martini*, Hamburg, und Dr. *Bölcher*, Erlangen. Den Ehrenvorsitz nahm Geh.-Rat Prof. *Escherich*, München, an. C. [VB 159]

Universität Tübingen

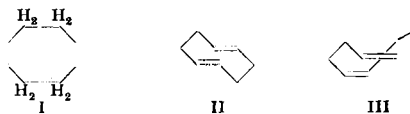
Chemisches Kolloquium am 1. 7. 1949

K. ZIEGLER, Mülheim-Ruhr: *Raumisomerie ungesättigter Kohlenstoffkettlinge* (nach Versuchen von *Ziegler* und *Wilms*).

Votr. isolierte aus den beim Erhitzen von Butadien erhaltenen Produkten ein Cyclooctadien-(1.5). Dieses Ringsystem bildet sich bei höheren Temperaturen leichter: bei 120° wurden 2,2%, bei 270° 11% des Kohlenwasserstoffs gefunden⁴⁾. Nähere Untersuchung ergab, daß dies Cyclooctadien-(1.5) verschieden von dem von *Willstätter* und *Veraguth* 1905 aus Pseudo-Pelletierin, einem Alkaloid aus der Granat-Apfelbaumrinde, durch Zersetzung seines quaternären Ammonium Salzes hergestellt, ist. *Willstätters* Angaben konnten aber an synthetischem Pseudo-

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 138 [1948]. ⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 177 [1947].

Pelletierin bestätigt werden: Sein Cyclooctadien-(1.5) stellt einen äußerst labilen Körper vom Fp -62° dar, der mit Phenylazid, dem Reagens auf Doppelbindungen in gespannten Ringsystemen sofort unter Bildung des kristallisierten Adduktes reagiert. Die Lage der Doppelbindungen wurde durch Ozonabbau von *Harries* in 1.5-Stellung bestimmt. Das *Ziegler'sche* Cyclooctadien besitzt nach dem Ozonabbau ebenfalls die Doppelbindungen in 1 und 5, reagiert aber auch bei wochenlangem Stehen nicht mit Phenylazid, schmilzt bei -70° und ist so stabil, wie ein Cyclo-Olefin dieser Konstitution sein sollte. Beide Produkte besitzen also die gleiche Struktur (I), sie können sich nur sterisch unterscheiden. Als einzige Möglichkeit kommt durch die Doppelbindungen cis-trans-Isomerie in Frage, wie sie auch am Cycloocten von *Ziegler* und *Wilms*⁵⁾ gefunden wurde. Trans-Doppelbindungen sind wegen zu großer Spannungen bei Dreier- bis Siebener-Ringen nicht herstellbar, bei Acht-Ringen gerade unter Spannung möglich; bei weiteren Ringsystemen ist modellmäßig kein Unterschied zwischen cis- und trans-Form zu erwarten. Das labile Cyclooctadien-(1.5) ist die mäßig gespannte trans-trans-Form (II), das

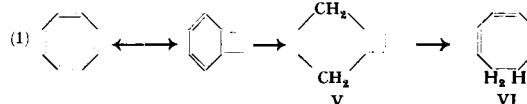


stabile die spannungsfreie cis-cis-Form (III). III konnte in folgender Weise in II umgewandelt werden:



Die direkte Umlagerung labil → stabil gelingt nicht, sie ist aber bei den zwei Cyclooctenen — mit Säure — möglich. Die Konfiguration (IV) (cis-trans) hätte stärkste Spannung; die Form ist also unmöglich.

Es wurde versucht, Cyclooctadien aus Cyclooctatetraen darzustellen. Dabei entsteht zunächst ein Dihydro-cyclooctatetraen (V), das sich in der Wärme in Cyclooctatrien (VI) umlagert.



Die weitere Hydrierung von V mit Pt/H₂ ergab in der Kälte den Bicyclus VII, in der Wärme das monocyclische Cyclooctan (VIII). Die bicyclische Form des Cyclooctatetraens ist also auch bei der partiellen Hydrierung die hochreaktionsfähige, und es ist zweifelhaft, ob es unmittelbare Reaktionen der echten Acht-Ring-Form überhaupt gibt; es besteht offenbar ein Gleichgewicht, aus dem nur die bicyclische Form reagiert. Daher tritt die Frage auf, ob das wirkliche Cyclooctatetraen nicht doch aromatisch-stabilen Charakter besitzt und *Reppes* (nicht sehr zahlreiche) Acht-Ring-Reaktionen nicht sekundär durch Rückumlagerung bicyclischer Reaktionsprodukte in monocyclische zu erklären sind. J. [VB 168]

⁵⁾ Vgl. Naturwiss. 35, 157 [1948].

Rundschau

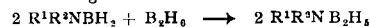
Neue Einheiten der Radioaktivität wurden der International Union of Chemistry and Physics von einem Komitee, dem *L. F. Curtiss*, *D. D. Evans*, *W. Johnson* und *G. T. Seaborg* angehören, vorgelegt. Sie beziehen sich auf die Anzahl Teilchen, die je Sekunde von einem radioaktiven Präparat oder Radio-Isotop ausgesandt werden, nicht mehr, wie früher auf eine bestimmte Radium- bzw. Radon-Menge. Es ist: 1 Curie = 3700 × 10¹⁰ Emissionen/sec., 1 Rutherford = 10⁶ Emissionen/sec. Zum quantitativen Vergleich von radioaktiven Gamma-Strahlern, für die keine Zerfalls-Geschwindigkeit festgelegt werden kann, wurde das „rhm“ eingeführt, 1 Röntgen/Stunde auf 1 Meter Abstand. (Science 110, 542 [1949]). —J. (764)

Die jodometrische Bestimmung des Kupfers in sulfidischen Erzen gelingt nur, wenn Cu, As, Sb und Fe in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe vorliegen, letzteres mit Fluorid komplex gebunden, p_H 4,8 aufrecht gehalten und Rhodanid erst kurz vor dem Endpunkt zugegeben wird. Außerdem beansprucht die Auflösung der Erze sehr erhebliche Zeit. *C. A. Goetz* und Mitarbeiter berichten über eine gleich genaue und rasche Methode: in heißer 70–72proz. Perchlorsäure lösen sich die Proben in weniger als 5 min und alle Metalle befinden sich dann, wegen der oxydierenden Wirkung des entstehenden Chlors in der höchsten Valenzstufe. Es wird mit Ammoniak neutralisiert. Ammonfluorid hinzugefügt und jodometriert. Der Fehler beträgt nur ± 0.01%. (Anal. Chemistry 21, 1520/21 [1949]). —J. (773)

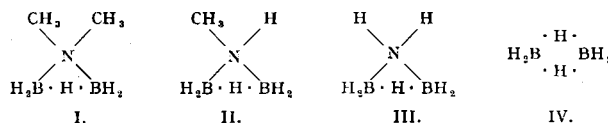
Der positive Krater des Kohle-Lichtbogens ist eine äußerst günstige Lichtquelle zur Infrarot-Spektroskopie, fanden *C. S. Rupert* und *J. Strong*. Die in allen Wellenbereichen große Helligkeit erlaubt stärkste Auflösung und kleine Stromschwankungen machen sich nur in der Form, nicht aber in der Temperatur des Kraters bemerkbar. Wenn das Krater-

Bild auf den Eintritts-Spalt scharf eingestellt wird, beträgt die Lichtausbeute konstant 2%. Wegen des störenden Streulichtes ist allerdings ein Doppel-Monochromator notwendig. Der Bogen brennt ohne Überwachung 15 bis 30 min völlig befriedigend. Diese Lichtquelle ist besonders wertvoll in der Infrarot-Mikroskopie und wenn man ein stark aufgelöstes oder schnell intermittierendes Spektrum braucht. (Anal. Chemistry 21, 1587 [1949]). —J. (768)

Derivate der Aminoverbindung B₂H₇N wurden von *A. B. Burg* und *C. L. Randolph jr.* dargestellt durch Reaktion von B₂H₆ mit Alkylaminen. Zunächst entsteht dabei das bereits von *E. Wiberg*¹⁾ beschriebene Alkylaminoboran; dies reagiert in der Hitze mit Diboran weiter nach:



So wurden erhalten Dimethylamino-diboran (I), eine farblose Flüssigkeit, Fp. -54,4–-54,8° und Methylamino-diboran (II) Kp. 66,8° (ber.) Ihre Struktur läßt sich erklären als Derivate des Diborans (IV), in dem ein Brückenwasserstoff durch N ersetzt ist. Damit ist auch die Struktur des Aminodiborans (III) erwiesen. Durch Chlor läßt sich ein Wasserstoffatom ersetzen; dadurch entsteht das selbstentzündliche instabile (CH₃)₂N-B₂H₄-Cl. Die Beständigkeit der Verbindungen steigt von (III) über (II) nach (I). Dies ist bei Raumtemperatur beständig.



(J. Amer. Chem. Soc. 71, 3451/55 [1949]). —J. (756)

¹⁾ Z. anorg. Chem. 256, 285 [1948]; vgl. diese Ztschr. 61, 343 [1949].

Der Grad der Ungesättigtheit organischer Verbindungen läßt sich elektrometrisch bestimmen, wie Ben Braas zeigte. Die durch Quecksilber katalysierte Brom-Addition an Olefine geht so rasch vor sich, daß isolierte Doppelbindungen direkt mit Brom titriert werden können. Die Lösung enthält keinen Brom-Überschuß; deshalb besteht die Gefahr einer Substitution oder Oxydation nicht und die Methode ist daher besonders geeignet zur Bestimmung der Jod-Zahl in Gegenwart leicht substituierbarer Verbindungen, also Gasolin-, Schmieröl- und Terpentin-Kohlenwasserstoffen. Der Endpunkt der Titration wird elektrometrisch durch die Methode des „dead-stop“-Endpunktes indiziert. Sie beruht auf dem Potential-Sprung zwischen Platin-Elektroden, wenn ein kleiner Überschuß Brom zu einer Bromid-Ionen enthaltenden Lösung gegeben wird. Die Endpunktsbestimmung ist unabhängig von der Farbe der Lösung, sehr rasch und einfach ausführbar und daher im Betriebslaboratorium besonders wertvoll. — Als Anzeige-Instrument dient ein Magisches Auge in einer gegen Spannungsschwankungen stabilisierten Schaltung. Bei dieser Schaltung kann der Effektiv-Widerstand der Zelle am Endpunkt zwischen 10^2 und 10^7 Ohm liegen. (Anal. Chemistry 21, 1461/65, 1578/79 [1949]). —J. (771)

Eine neue Aldehyd-Synthese beschreibt P. Brandt. Werden aromatische Säurehalogenide mit Lithium-Aluminiumhydrid in Toluol oder Xylol längere Zeit unter Rückfluß erhitzt, entstehen in 55proz. Ausbeute die entsprechenden Aldehyde. In der aliphatischen Reihe wird am günstigsten zunächst aus dem Halogenid mit Blei-mercaptid der Thiol-ester hergestellt und dieser dann reduziert. Man erreicht so bis zu 70% Ausbeute gegen sonst nur 25 bis 35%. Die Methode ist am besten geeignet für anders schwer zugängliche ungesättigte Aldehyde, da LiAlH_4 Doppelbindungen nicht hydriert. (Acta Chem. Scand. 3, 1050/57 [1949]). —J (776)

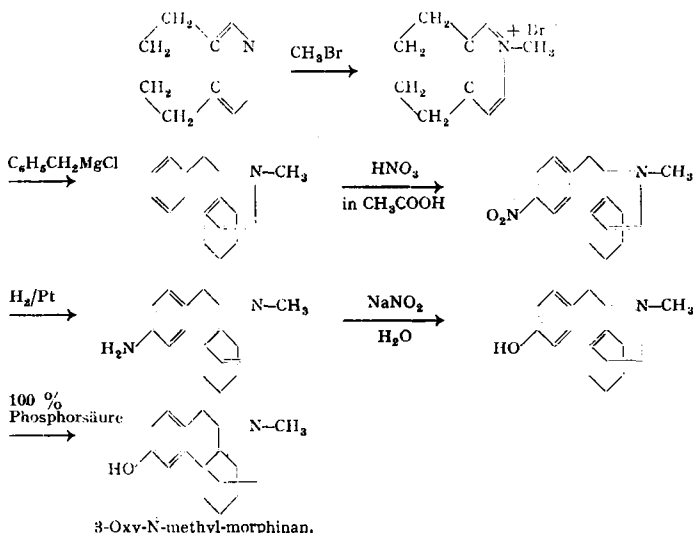
Zur vollständigen Bausteinanalyse eines Proteins mit der neuen quantitativen Methode der Stärkekromatographie von W. H. Stein und St. Moore werden insgesamt 25–50 mg Protein benötigt. Der einzelne Ansatz erfordert nur etwa 2,5 mg. Die gesamte Analyse ist in wenigen Tagen beendet. Ein Chromatogramm mit n-Butanol/n-Propanol/0,1 n HCl wie 1:2:1 ergibt eine Verteilungskurve (nach Ausmessen aufeinanderfolgender aliquoter Teile der auslaufenden Phase mit Ninhydrin), in welcher 10 Komponenten des Hydrolysates quantitativ erfaßt sind, mit insgesamt $100 \pm 2\%$ des gesamten Protein-N. Die Kombination von Chromatogrammen mit 3 verschiedenen Lösungsgemischen führt dann zur Auflösung der zusammen auslaufenden Aminosäuren in ihre Einzelkomponenten. Serin und Threonin werden bei der Hydrolyse teilweise zerstört, und ihre Werte müssen korrigiert werden. Ebenso müssen aus den gleichen Gründen Tryptophan und Cystein/Cystin mit anderen Methoden bestimmt bzw. kontrolliert werden (z. B. für β -Lactoglobulin Cystein/Cystin nach obigem Verfahren 3,25%, nach Brand 3,40%). Die Autoren teilen folgende Totalanalysen von β -Lactoglobulin und Rinderserum-Albumin mit:

	β -Lactoglobulin		Rinderserum-Albumin	
	g Aminosäure/100g Protein	% von Protein-N	g Aminosäure/100g Protein	% N von Protein-N
Phenylalanin	3,78	2,06	6,59	3,48
Leucin	15,50	10,61	12,27	8,17
Isoleucin	5,86	4,01	2,61	1,74
Methionin	3,22	1,94	0,81	0,47
Tyrosin	3,64	1,81	5,06	2,44
Valin	5,62	4,31	5,92	4,41
Prolin	5,14	4,01	4,75	3,60
Glutaminsäure	19,08	11,64	16,50	9,78
Asparaginsäure	11,52	7,80	10,91	7,15
Alanin	7,09	7,15	6,25	6,12
Threonin	4,92	3,71	5,83	4,27
Serin	3,96	3,39	4,23	3,52
Glycin	1,39	1,66	1,82	2,11
Arginin	2,91	6,00	5,90	11,80
Lysin	12,58	15,45	12,82	15,30
Histidin	1,63	2,83	4,00	6,75
Cystin/Cystein	3,40	2,54	6,52	4,73
Tryptophan	1,94	1,71	0,58	0,50
Amid-NH ₂	1,31	6,93	0,95	4,87
Total		99,6		101,2

(J. biol. Chemistry 178, 79 [1949]). —R. (774)

Eine chemische, spektrophotometrische Methode zur klinischen Bestimmung des Streptomycins geben W. Eisenman und C. E. Bricker an. Sie beruht auf der Bildung von Maltol, 2-Methyl-3-oxy- γ -pyron, aus Streptomycin beim Erhitzen mit Alkali. Wird die Lösung angesäuert, läßt sich das leichtflüchtige Maltol mit Wasserdampf abdestillieren. Im Destillat wird es dann bei Mengen über 500 Einh. durch die Färbung mit FeCl_3 bei 550 m μ , bei geringeren Mengen durch die Färbung mit Folin-schem Phenol-Reagens bei 775 m μ im Spektrophotometer bestimmt. Die Methode unterscheidet nicht zwischen Streptomycin und Mannosido-Streptomycin. Dies kann in Verbindung mit einer der biologischen Test-Methoden herangezogen werden, um in einer Probe den Gehalt an den beiden Streptomycinen zu bestimmen. (Anal. Chemistry 21, 1507/08 [1949]). —J. (772)

Mit der Synthese von Oxymorphinanen gelangten O. Schneider und Mitarbeiter dem Problem der Morphin-Synthese um einen Schritt näher. Die Synthese lehnt sich an die Grewesche Morphinan-Synthese¹⁾ an:



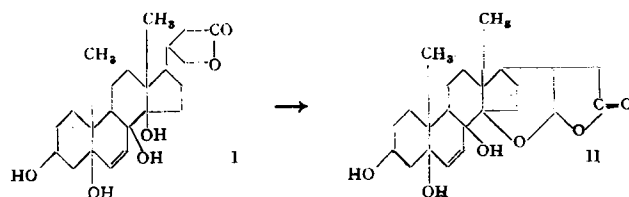
Außer dem hier beschriebenen Wege wurden noch zwei weitere beschrieben, die aber geringere Ausbeuten ergaben. Das 3-Oxy-N-methylmorphinan zeichnet sich durch besonders intensive und langanhaltende analgetische Wirkung aus, auch bei oraler Verabreichung. (Helv. Chim. Acta 32, 821/28 [1949]). —J (670)

Vitamin B₁₂²⁾ wirkt nur unter aeroben Bedingungen. V. Kocher und unabhängig von ihm auch R. D. Greene, A. J. Brook und R. B. McCormack konnten eindeutig beweisen, daß Vitamin B₁₂ nur unter aeroben Bedingungen zum Wachstum notwendig ist. Arbeitet man unter Paraffinabschluß oder besser im Vacuum, so wachsen *L. lactis Dornier* oder *L. Leichmannii* genau so gut ohne B₁₂. Macht man durch Zusatz von Cystein, Thioglykolsäure, oder am besten Vitamin C die Bedingungen quasianaerob, so erreicht man dasselbe. Um das Wachstum der Bakterien B₁₂-abhängig zu machen, genügt bereits eine 10proz. Sättigung des Nährmediums mit Luft. (Unklar bleibt bis jetzt nur, daß nach Kocher in Abwesenheit kleiner Pepton-Mengen B₁₂ auch anaerob notwendig sein soll). Man ist geneigt, Vitamin B₁₂ als ein neues Koferment der aeroben Atmung anzusehen. (Intern. Z. Vitaminforsch. 20, 369 [1949]; J. biol. Chemistry 178, 999 [1949]). —M. (651)

Als neues Antirheumatikum „Glucurone“ soll demnächst das Anhydrid der Glucuronsäure von der Corn Products Refining Co. in den Handel gebracht werden. Der Preis steht noch nicht fest, jedoch liegt er unter dem des Cortisons³⁾. Auf Grund klinischer Erfahrungen rechnet man mit 60% Heilwirkung. Ferner soll gegen die rheumatische Arthritis Desoxyocorticosteron kombiniert mit Vitamin C erfolgreich sein. Man erzielte damit die gleichen Erfolge wie mit Cortison. Man hofft, daß sich die 3 Präparate bei der Behandlung der rheumatischen Erkrankungen gegenseitig ergänzen. (Ind. Engng. News 28, 44 [1950]). —Tos. (775)

Zur Synthese des Cortisons³⁾ ist die Einführung einer Hydroxylgruppe an C₁₇ des Pregnans der entscheidende Schritt. R. E. Marker fand eine einfache Methode, die mit hohen Ausbeuten aus natürlich vorkommenden Sapogeninen die 17-Oxy-sapogenine ergibt. Wird ein solches Sapogenin zum 12-Keto-sapogenin oxydiert und dann mit alkoholischer Kalilauge behandelt, erhält man in 40–55proz. Ausbeute das 12-Keto-17-oxy-sapogenin, das den Ausgangsstoff zur Produktion von anti-Arthritis-wirksamen Steroiden des Cortison-Typus bildet. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 4149/51 [1949]). —J. (777)

Corechortoxin kommt neben dem Glycosid Corechorin, mit dem Aglycon Corechogenin und Corechoritin im Jute-Samen (*Corchorus capsularis*) vor³⁾. Es schmeckt sehr bitter und besitzt Digitalis-Wirkung, wird jedoch sehr leicht entgiftet. Nach P. Karrer und Mitarb. handelt es sich um ein Steroidgenin. Corechortoxin, Fp. 247°, ist mit der Summenformel C₂₂H₃₂O₂ isomer mit Strophantidin und Galotropagenin. Es besitzt vermutlich Struktur (I), jedoch ist die Lage der Kern-Doppelbindung und der OH-Gruppen an 5 und 8 noch nicht sichergestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 217 m μ . Durch verdünnte Lauge wird es in Isocorechortoxin (II) in bekannter Reaktion übergeführt.



Helv. Chim. Acta 32, 2385/92 [1949]). —J. (781)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 194 [1947]. ²⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 394 [1949]. ³⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 82 [1950].