

2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon¹³⁾ (C₆H₄O₄). Diese gelborange bis braune, feste Substanz vom Mol.-Gewicht 140,09, Fp 214–216° bildet wasserlösliche Salze und gibt farbige Komplexe mit Kationen. Als Verwendungszwecke sind vorgeschlagen: Polymerisationsinhibitor, Antioxydant, Metalldeaktivator, Pharmazeutika. – Bo. (1030)

Daß Kynurenin ein Zwischenprodukt der Nicotinsäure-Synthese in *Neurospora crassa* ist, konnte jetzt eindeutig durch Yanofsky und Bonner bewiesen werden. Untersucht wurde eine Mutante, die Kynurenin nicht, wohl aber alle seine Folgeprodukte zum Wachstum verwerten konnte, bei der also – infolge der vermuteten genetischen Blockierung des Reaktionsschritts: Kynurenin → Oxykynurenin – eine Anreicherung von Kynurenin erwartet werden mußte. Aus einem großen, in Gegenwart von Nicotinsäure gewachsenen Ansatz dieser Mutante wurde eine Substanz isoliert, die bei Kynurenin-verwertenden Mutanten Wachstum ermöglicht. Auf Grund ihrer Eigenschaften kann sie jedoch nicht Kynurenin sein. Saure Hydrolyse führte zu einer Ninhydrin positiv reagierenden Verbindung mit der vollen Wuchsstoff-Wirksamkeit des Kynurenins und gleichzeitig einer niederen organischen Säure. Die Identität der beiden Hydrolyse-Produkte mit Kynurenin, bzw. Essigsäure wurde sichergestellt. Danach muß die in der untersuchten Mutante angereicherte Substanz α-N-Acetylkynurenin sein, das nur dann aus Kynurenin gebildet wird, wenn der normale Reaktionsschritt in der Nicotinsäure-Synthese: Kynurenin → Oxykynurenin genetisch blockiert ist. In anderen Mutanten, in denen andere Schritte blockiert sind, konnte – der Theorie gemäß – keine entsprechende Menge α-N-Acetylkynurenin gefunden werden. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 36, 167 [1950]). – Mö. (1019)

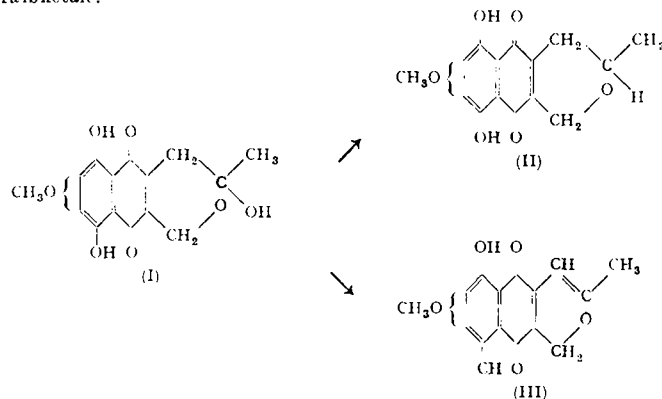
Die chemisch ausgelöste Entstehung sog. paramorpher Formen bei Mikroorganismen (Tatum), d. s. Formen verschiedener Wachstumsart unter unveränderten genetischen Bedingungen, ist an einem weiteren Beispiel durch Rogosa und Mitchell gezeigt worden. Angeregt durch Beobachtungen von Dubos an Tuberkelbakterien wurde gefunden, daß verschiedene Milchsäurebakterien in einem halbsynthetischen Agarmedium nach Tween-80 (Emulsionsmittel; Polyoxyalkylen-Derivat) Zusatz zu 100% als glatte Kolonien (S-Form) wachsen. Nach Überimpfung in Tween-freien Agar (der sonst gleichen Zusammensetzung) erfolgt wieder restlose Umwandlung in die R (rough)-Form. Die Koloniezahl wird durch Tween 80 nicht geändert, aber die Kolonien wachsen besser und werden größer als im Tween-freien Medium. (J. Bacteriol. 59, 303 [1950]). – Mö. (987)

Eine Verstärkung der mitosehemmenden Wirkung des Colchicins hatten H. Lettré und Mitarbb. durch eine Kombination mit Tryptamin erreicht. Da Tryptamin Katatonie (= andauernder Spannungs- und Krampfzustand der Muskulatur) erzeugt, wurde jetzt eine Kombination mit dem außerordentlich stark katatonieerzeugenden Bulbocapnin, einem Alkaloid der Corydalis-Knolle, versucht; die mitosehemmende Wirkung des Colchicins wird dadurch sehr stark vermehrt. (Naturwiss. 37, 378 [1950]). – W. (1037)

Viele *Fusarium*-Pilze bilden Pigmente und geben sie in die Kulturflüssigkeit ab. Es handelt sich um Abkömmlinge des 5,8-Dioxy-naphthochinons-1,4, wie A. H. Cook und F. F. Nord zeigten. Aus einem Stamm von *Fusarium solani* isolierten H. W. Ruehlus und Adeline Gauhe das Fusarubin (Fp 218°), C₁₅H₁₄O₁₇, dessen Konstitution einige interessante Besonderheiten zeigt. Als Naphthochinon-Derivat (I) wurde es durch das Absorptions-Spektrum erkannt; es gibt mit Kupfer und Kalium Salze. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt es 2 Mol Wasser-

¹⁾ Edwal Labs Inc.

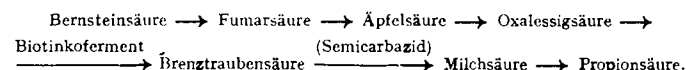
stoff auf und wird bereits nach Aufnahme des ersten entfärbt. Durch Luftzutritt wird die Substanz wieder reoxydiert, und zwar entsteht dabei in Eisessig Desoxyfusarubin (II), isomer mit Javanicin von Cook (Fp 208°). Dies Produkt entsteht auch bei der Reduktion des Fusarubins mit Glyceroeduktion bzw. Glucose und Alkali. Beim Kochen mit Eisessig entsteht ein tiefviolett Anhydro-Derivat, bereits beim Stehen mit n/2000 alkoholischer Salzsäure bilden sich äußerst leicht Äther, aus diesen beim Erwärmen mit Eisessig Anhydrofusarubin (III). Diese Reaktionen zeigen, daß Fusarubin sich wie ein cyclisches Halbacetal verhält, als Derivat des noch unbekannten 6,7-Benzo-iso-Chromans, das sich in seinem reaktiven Verhalten den 8-Oxy-ketonen anschließt. Bisher galten die Ketosen als die einzigen natürlichen Cyclo-Halbketale.



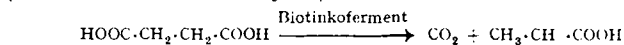
(Liebigs Ann. Chem. 569, 38–59 [1950]). – J.

(989)

Über den Mechanismus der Propionsäure-Bildung in Propionsäurebakterien berichtet E. A. Delwiche. Weitgehend Biotin-arm gezüchtete, gewaschene Propionsäurebakterien bilden aus Bernsteinsäure nur noch sehr wenig Propionsäure, eine enzymatische Reaktion, die durch Biotin gesteigert, durch Semicarbazid gehemmt wird. Eine solche Hemmung weist auf eine Carbonyl-Verbindung als Zwischenprodukt, als das Brenztraubensäure am nächstliegenden erscheint. Letztere könnte aus Oxallessigsäure entstehen, wobei Biotin in Form der Lichsteinschen Kodecarboxylase mitwirkt. Für diesen Weg der Propionsäure-Synthese erscheint somit als Reaktionsfolge wahrscheinlich:



Züchtet man die Propionsäure-Bakterien mit einer Biotin-Konzentration die nur wenig unter der für optimales Wachstum notwendigen liegt, so zeigen die gewaschenen Zellen eine noch recht erhebliche Propionsäure-Bildung, die sich ebenfalls durch Biotin steigern läßt (und zwar auf mehr als das Doppelte, d. i. auf den Wert, den man mit Biotin-reich ernährten Bakterien erhält). In diesem Falle wird aber keine Hemmung durch Semicarbazid beobachtet. Hier ist offenbar der Hauptweg der Propionsäure-Bildung gefaßt, der eine direkte Decarboxylierung der Bernsteinsäure darstellen dürfte. Gleichzeitig wäre eine neue Funktion des Biotins entdeckt (Bernsteinsäure-Kodecarboxylase):



(J. Bacteriol. 59, 439 [1950]). – Mö.

(985)

Literatur

Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, von W. Reppe¹⁾. Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1949. 184 S., 40 Abb., 39 S. Tabbl., 9 S. Literatur-Zitate geh. DM 21.–, geb. DM 24.60.

Die chemische Verwertung des Acetylen in der Technik basierte zunächst auf der Chlorierung und Anlagerung von Wasser zu Acetyldehyd und zahlreichen Folgereaktionen. Die Anlagerung von HCl und von Essigsäure zu Vinyl-Verbindungen führte erst 25 Jahre nach der Entdeckung der Reaktionen zum technischen Erfolg der Polyvinyl-Verbindungen. Reppe konnte durch Anwendung von Acetylen unter Druck diese Anlagerungen zu Vinyl-Verbindungen wesentlich erweitern auf höhere Fettsäuren und vor allem durch die Übertragung auf Alkohole zu Vinyläthern, auf gewisse Amine und Säureamide zu Vinylamin-Derivaten gelangen, Vinylierung. Das Arbeiten mit Acetylen unter Druck wurde durch Mitverwendung indifferenten Gase und apparative Maßnahmen sicher gestaltet und erwies sich als äußerst fruchtbar. Durch Ausarbeiten neuer Katalysatoren, wie Kupferacetylid, Molekelverbindungen von Metallocarbonylen, konnte eine Reihe sehr überraschender Reaktionen erzielt werden. Allgemein lagert sich Acetylen an Aldehyde und Ketone unter Erhaltung der Dreifachbindung zu Alkinolen und -diolen an, Äthylierung. Zu den Linearpolymeren des Acetylen kommen cyclische Polymere, vor allem Cyclooctatetraen, das sehr vielseitige und eigenartige Umsetzungen zeigt, Cyclisierung. Durch Einbeziehung von Kohlenoxyd

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 62, 82 [1950].

in die Druckreaktionen, Carbonylierung, gelangt man in einer Stufe vom Acetylen zur Acrylsäure und ihren Derivaten, zum Hydrochinon, mit Olefinen und Alkoholen zu Carbonsäuren. Es ist eine großartige Eigentümlichkeit dieses Arbeitsgebietes, daß zahlreiche der nach diesen neuen Methoden zugänglichen Verbindungen unmittelbar technisch verwendbar sind. Reppe gibt mit dem vorliegenden Werk einen kurzen Überblick über sein ausgedehntes Arbeitsgebiet, das ihm so ertragreich wurde, wie es selten einem Chemiker vergönnt war; es ist ein Standardwerk der modernen Acetylenchemie. A. Treibs [NB 304]

Elseviers Encyclopaedia of Organic Chemistry, herausgegeben von F. Radt und E. Josephy †. Serie III: Carboisocyclische kondensierte Verbindungen, Band 12 B I: Naphthalin-Kohlenwasserstoffe und Halogen-Verbindungen, 1948, 400 S., 32 \$ (Abonn. 24 \$); Band 13: Tricyclische kondensierte Verbindungen, 1288 S., 1946, 104 \$ (Abonn. 78 \$); Band 14: Tetra- und höher cyclische Verbindungen, 736 S., 1940, 60 \$ (Abonn. 45 \$). Elsevier Publishing Comp. Inc. New York–Amsterdam.

Von dem großzügig geplanten Werk¹⁾ liegen nunmehr insgesamt vier Bände vor. Literaturschluß für den Band 12 B I war im Dezember 1944, doch sind Arbeiten, die Struktur von Verbindungen betreffend, bis zum Druckbeginn (etwa 1947) berücksichtigt. Im ersten Teil werden das

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 272 [1949].