

**Von synthetischen Glimmern**, deren Herstellung in Japan seit 1938 vorgetrieben wird, haben sich nach T. Noda drei Typen besonders bewährt: POM<sub>2</sub> der mol. Zusammensetzung 0,51 K<sub>2</sub>O; 1,88 MgO; 0,50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,00 SiO<sub>2</sub>; 1,13 MgF<sub>2</sub> und die besser schichtenden P(KGS)M und P(KS)M (0,50 K<sub>2</sub>O; 1,58 MgO; 0,40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,00 SiO<sub>2</sub>; 1,40 MgF<sub>2</sub> bzw. 0,53 K<sub>2</sub>O; 1,98 MgO; 0,48 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,00 SiO<sub>2</sub>; 1,19 MgF<sub>2</sub>). Die Ausgangsgemische werden in Pt-Tiegeln in elektrischen Öfen zuerst langsam, dann schnell — um F-Verluste zu vermeiden — auf 1420—1450° C bis zur Schmelze erhitzt. Man kühlte dann bis zu den Kristallisationstemperaturen (um 1300°) ab, läßt sehr langsam kristallisieren und kühlte ganz ab. Es wird versucht, durch Ersatz einzelner Gruppen zu verbesserten Produkten zu kommen, so nimmt man z. B. statt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, BeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und statt K<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>O, CaO, BaO, SrO und erhält Zn-, Be-, Na- usw. -Glimmer. Schließlich kann man auch durch Zuschläge von Oxyden von Mn, Ni, Co, Cr, Ti zu gefärbten Glimmern gelangen. — Synthetische Glimmer haben gute optische Eigenschaften und sind mechanisch und thermisch hinreichend stabil; oberhalb 1200° tritt geringe Zersetzung unter Freiwerden von SiF<sub>6</sub> ein. (Bull. Chem. Soc. Japan 23, 40/43 [1950]). — W. (1122)

**Zur Geochemie von Cu und Zn** geben F. Heide und E. Singer interessante analytische Ergebnisse: In fast reinem Carbonat-Gestein aus der Umgebung von Jena findet sich ein mittlerer Gehalt von 0,0005% Cu und 0,0004% Zn. In Mergeltonen sind dagegen beide Elemente auf das 13- bis 16-fache angereichert (0,0065% Cu und 0,0064% Zn). Adsorptionsmessungen von Cu und Zn an Kaolin in 0,01 mol. Lösung machen das Ergebnis plausibel, beide Metalle werden in praktisch gleicher Menge adsorbiert. Für beide Gesteine ergibt sich somit ein gegenseitiges Mengenverhältnis von etwa 1:1, ein Resultat, das in guter Übereinstimmung mit dem Gehalt beider Metalle im Meerwasser von je 5 γ/l steht. (Naturwiss. 23, 541/42 [1950]). — W. (1112)

**Ultraschall beschleunigt die Verteilung entspr. dem Nernstschen Verteilungssatz**, wie R. Haul und Mitarbb. für die Verteilung von Phenanthren im System Methanol/Benzin nachweisen konnten. Die Wirkung beruht auf der Aufrauhung der Phasengrenzflächen und wahrscheinlich auch in der Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle. Sie ist von der US-Leistung und auch von der Richtung des US abhängig; für das genannte System kann man eine Beschleunigung von 76% durch Beschallung erzielen. Wichtig ist, daß der Maximalwert der US-Leistung unterhalb des Schallwertes liegt, bei dem Kavitation eintritt, weil sonst eine Emulsion von Benz in Methanol entsteht. (Naturwiss. 22, 523/24 [1950]). — W. (1117)

**Die N<sub>2</sub>-Absorption von Zr und Zr-Fe** interessiert, weil Zr-Zuschläge zum Stahl gute Entgasungseffekte haben sollen. S. Fujiwara fand, daß Zr bereits ab 265°, Zr-Fe- und Fe-Proben dagegen erst ab 650° N<sub>2</sub> aufnehmen. Die Absorptionskurven steigen linear mit der Temperatur an, bei Fe-Zr und Fe allerdings wesentlich steiler, so daß ein verschiedenartiger Absorptionsmechanismus vermutet werden muß. In den Temperaturbereichen bei 700 und 900° stellen sich Gleichgewichte ein, in denen keine weitere N<sub>2</sub>-Aufnahme erfolgt; sie fallen mit Modifikationsänderungen zusammen. (Bull. Chem. Soc. Japan 23, 20/22 [1950]). — W. (1121)

**Exoelektronen** sind Elektronen, die aus Metallen austreten, wenn diese mechanisch in einer exothermen Reaktion (z. B. Schmirgeln) behandelt werden. J. Kramer hat jetzt auch an einer Reihe von nichtmetallischen Stoffen, wie Flüsspat, Quarz, Pyrit durch Messungen mit dem Geiger-Spitzenzähler zeigen können, daß beim Zertrümmern Exoelektronen austreten. Der Ausschlag klingt schneller als bei Metallen ab. Der Effekt ist offenbar an das Vorhandensein kristalliner Struktur gebunden (Gläser sind inaktiv). Es wird vermutet, daß der Austritt von Exoelektronen im Zusammenhang mit der Silicose steht, die als gefürchtete Berufskrankheit im Bergbau und in der Gesteine-verarbeitenden Industrie auftritt. (Z. Physik 128, 538/45 [1950]). — W. (1118)

**Das Kallumamalgame intermetallische Verbindungen** darstellen, machen J. Degenkolbe und F. Sauerwald erstmals durch Viscositätsmessungen an den Schmelzen im Hochvakuum wahrscheinlich. Die Viscositäts-Konzentrations-Isotherme zeigt ein ausgeprägtes Maximum. (Naturwiss. 23, 539 [1950]). — W. (1111)

**Das Isotop <sup>40</sup>K** hat nach neueren Untersuchungen von F. G. Houtermans und Mitarbb. eine Halbwertszeit von  $(1,33 \pm 0,08) \cdot 10^8$  a, während bisher  $(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^8$  a angenommen wurde. Der neue Wert widerlegt die Annahme, daß zu Beginn der Erdgeschichte vor  $3,3 \cdot 10^8$  a das K-Isotop 40 eine Häufigkeit von 60% gehabt hätte, und beseitigt eine Reihe von geothermischen Widersprüchen bei der Berechnung des Alters der Erde. Die Argon-Produktion ergibt sich zu  $3,6 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> Argon/g Kalium · Jahr. (Z. f. Physik 128, 657/67 [1950]). — W. (1113)

**Molybdäntrioxid ändert sich im Elektronenmikroskop** infolge Belichtung, wobei ein schneller Zerfall von MoO<sub>3</sub>-Einkristallen in kleinere Kristalle zu beobachten ist. O. Glemser und G. Lutz konnten experimentell nachweisen, daß diese Kristalle aus den niedrigeren Molybdänoxyden Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> und wahrscheinlich auch MoO<sub>2</sub> bestehen. Die Untersuchungen bestätigen erneut, daß bei Prüfung von Präparaten im Elektronenmikroskop eine evtl. Veränderung durch die Bestrahlung beachtet werden muß. (Kolloid-Z. 119, 99/102 [1950]). — W. (1116)

**Beziehungen zwischen der Diffusionskonstanten und dem Molekulargewicht** elektrisch neutraler Verbindungen mit kompakter Struktur wurden von A. Polson und D. van der Reyden untersucht. Für Stoffe mit einem Molekulargewicht > 1500 gilt die aus der Stokes-Einsteinschen Gleichung folgende Beziehung

$$D = \frac{a}{M^{1/3}} \quad (1)$$

in der D die Diffusionskonstante, M das Molekulargewicht und a eine empirische Konstante darstellt. Sie ähnelt der Gleichung von Pedersen und Syngle

$$D = \frac{k}{M^{1/3}} \quad (2)$$

Bei kleinen Molekülen steigt der Wert von a, so daß Zusatzglieder notwendig werden, um das gesamte Gebiet zwischen den Molekülen des Wassers und den Riesenmolekülen, wie Viren, zu beherrschen. Die Glieder, um die Gleichung (1) erweitert wird, müssen die Oberfläche ( $M^{2/3}$ ) bzw. die Solvation und das Volumen ( $M^{3/3}$ ) der Molekel berücksichtigen. Diese Glieder sind bei Molekulargewichten über ca. 1500 gegen das Radius-Glied ( $M^{1/3}$ ) zu vernachlässigen, so daß Gleichung (3)

$$D = \frac{a}{M^{1/3}} + \frac{b}{M^{2/3}} + \frac{c}{M^{3/3}} \quad (3)$$

dann wieder in (1) übergeht. Aus Gleichung (3) geht gleichzeitig hervor, daß die Diffusionskonstante eine Funktion des Radius, der Oberfläche und des Volumens der Molekel ist. a, b und c stellen Konstanten dar. (Biochim. Biophys. Acta 5, 358 [1950]; J. Phys. Coll. Chemistry (im Druck)). — J. (1079)

**Der Schmelzpunkt von Acetylsalizylsäure** (Aspirin) liegt für das Bayerprodukt bei 137° C, während andere Fabrikate zwischen 132 und 135° schmelzen. Y. Tsuzuki und M. Sawada haben die Fp. von Acetylsalizylsäure untersucht, die aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert wurde. Es ergab sich:

Chloroform	136,3—137,4	Äthanol	135,1
Dioxan	135,7	Methanol	132,6—133,6
Essigsäureanhydrid	135,7	Wasser	131,6
Aether	135,6		

Während Aspirin in kleinen Plättchen kristallisierte, erschienen aus den angeführten Lösungsmitteln vereinzelt auch prismatische Kristalle. Ein exakter Zusammenhang zwischen Kristallform und Schmelzpunkt wurde nicht festgestellt. (Bull. Chem. Soc. Japan 23, 23/25 [1950]). — W. (1120)

**UV in der Papierchromatographie** wird mittels „Mineralight“, einer kurzweligen Ultraviolet-Lampe, jetzt auch in Amerika häufig zur Identifizierung im UV-Licht absorbierender Substanzen verwandt. Die durch Papierchromatographie getrennten Substanzen erscheinen als dunkle Schatten auf dem schwach fluoreszierenden Papier. Chargaff und Mitarbb. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 1513 [1949]) benutzten es zur Auffindung der Purine, E. Magasanik und H. E. Umbarger bei der Papierchromatographie der Ketosäuren. Da diese selbst nicht absorbieren, werden sie auf dem Papier in die absorbierenden Semicarbazone überführt. Zur quantitativen Bestimmung dient die Färbung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone oder die Wachstumsförderung auf bestimmte Mikroorganismen nach der Elution. Mit diesen Methoden können noch 5 γ der Ketosäuren bestimmt und ihre Anhäufung in gewissen Mutanten von *Escherichia* nachgewiesen werden, denen die Fähigkeit zur Aminierung des Valins und Norvalins fehlt. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2308/09 [1950]). — J. (1146)

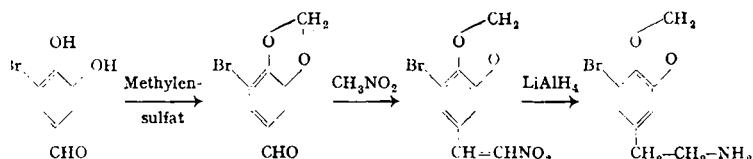
**Die Titration von organischen Basen** gelingt in nichtwässrigen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Essigester, Diäthyläther, Petroläther und Acetonitril mit großer Genauigkeit. Als Indikator verwendet J. S. Fritz Methylviolettt, als Titrationsmittel eine Lösung von 8,5 ml 70—72proz. Perchlorsäure in Eisessig oder einer Mischung von Essigsäure und Chlorbenzol. Da der Umschlag des Indikators bei völliger Abwesenheit von Wasser schärfer ist, können zu dessen Bindung ca. 14 g Essigsäureanhydrid dem Titrationsmittel zugestellt werden. Dieses wird gegen Diphenylguanidin als Urtitersubstanz eingestellt, das günstiger ist, als Natriumcarbonat, da es ein höheres Äquivalentgewicht hat und einen schärferen Endpunkt gibt. Nach Zusatzz des Indikators wird auf grün titriert. Zur potentiometrischen Titration dient ein pH-Meter mit Glaselektrode als Indikator- und Silber-Silberchlorid als Bezugselektrode; man spart sich dadurch die Salzbrücke und zudem ist die Glaselektrode gegen die üblichen chemischen Reagentien unempfindlich. Geringe Wassermengen stören nicht, größere jedoch, Alkohole, Dioxan und Aceton müssen vermieden werden. Für die visuelle Titration soll die Ionisations-Konstante > 10<sup>-13</sup> sein. (Analyt. Chemistry 22, 1028 [1950]). — J. (1075)

**Die Infrarot-Absorptionsbande der n-Butyl-Gruppe** wurde von St. E. Wiberley und L. G. Bassett bestimmt. Aus den Arbeiten von Thomsen gehen folgende ungefähre Werte für die vorhergehenden Homologen hervor:

1 Methylen	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	760—780 cm <sup>-1</sup>
2 Methylen	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	730—750 cm <sup>-1</sup>
1 Methylen	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	715—730 cm <sup>-1</sup>

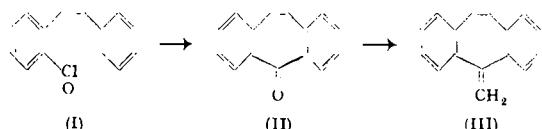
Tatsächlich wurde bei 18 verschiedenen Verbindungen, die ein oder mehrere n-Butyl-Gruppen enthielten, stets eine Bande bei  $739\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Eine Absorptionsbande im Bereich  $734\text{--}742\text{ cm}^{-1}$  ist also bezeichnend für die Gegenwart der n-Butyl-Gruppe, aber nicht voll beweisend, da dieses Gebiet auch von den Absorptionen einiger n-Propyl- und n-Amyl-Verbindungen überlappt wird. Die n-Butyl-Bande ist mittelstark, bei Verbindungen mit mehreren n-Butyl-Gruppen, wie Äthern und Estern, etwas stärker. (Analyst. Chemistry 22, 841 [1950]). —J. (1157)

**$\beta$ -Nitrostyrole werden mit Lithium-aluminium-hydrid zu den  $\beta$ -Phenyläthylaminen reduziert.** M. Erne und F. Ramirez stellen auf diese Weise z. B. 3,4,5-Trimethoxy- $\beta$ -phenyl-äthylamin (Mezkalin) in 85 proz. Ausbeute und DL- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-äthylamin (Benzedrin) in 87 proz. Ausbeute dar. Bei der Reduktion des 3,4-Methylen-dioxy-5-brom- $\beta$ -nitrostyrols, das auf folgendem, für Methylenedioxy-Verbindungen allgemein gangbaren Wege gewonnen wurde:



zeigte es sich, daß bei Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel das Brom aus dem Kern weghydriert wird und man Homo-piperonylamin erhält. Mit der berechneten Menge erhält man das bromierte Phenyl-äthylamin. Es ist also unter Umständen bei der Lithium-aluminium-hydrid-Reduktion mit einer Eliminierung genügend aktivierte aromatischen Halogens zu rechnen, wodurch die allgem. Anwendbarkeit dieses Reduktionsmittels eingeschränkt ist. (Helv. Chim. Acta 33, 912/16 [1950]). —J. (1072)

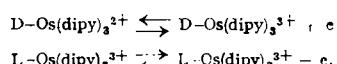
**1,2;4,5-Dibenzosuberon-(3) (II)** wurde von W. Treibs und H. J. Klinkhammer dargestellt durch Cyclisierung des Dibenzoyl-o-carbonsäurechlorids (I, aus Benzphthalid) mit Aluminiumchlorid.



Dibenzosuberon besitzt folgende physikalische Eigenschaften: Fp 203/04°,  $d_4^{20}$  1,1635,  $n_D^{20}$  1,6324. Aus sterischen Gründen reagiert (II) nicht mit Keton-Reagenzien, wohl aber mit Grignard-Reagens zum tertiären Alkohol; dieser spaltet leicht Wasser ab zum Dibenzosuberan (III), Fp 78/79°, das auch mit Natrium und Alkohol, aber nicht nach Clemmensen erhalten werden kann, da dabei Dimerisierung eintritt. Bei der Chromsäure-Oxydation entsteht als Nebenprodukt Anthrachinon, auch die Selen-Dehydrierung führt zu einem Anthracen-Derivat, ebenso, wie aus Cycloheptan Toluol und aus Cyclooctan Xylol bei dieser Reaktion erhalten wird. (Chem. Ber. 83, 367/71 [1950]). —J. (1076)

**Eine einfache Darstellung der halogensubstituierten Trinitrobenzol-Derivate,** Pikrylechlorid (2,4,6-trinitro-chlorbenzol) und Chlor-Pikrylchlorid (1,3-Dichlor-2,4,6-trinitro-chlorbenzol) besteht in der Einwirkung von Phosgen auf Pyridin-pikrat bzw. -styphnat bei erhöhtem Druck und 30 bis 60°. Wird ohne Verdünnungsmittel gearbeitet, können allerdings, wie H. B. Hass und Mitarbb. mitteilen, sehr gefährliche Explosionen auftreten. Beim Arbeiten in Aceton-Suspension sind die Reaktionen aber gefahrlos, und es werden Ausbeuten bis 70% erhalten. Bei der Aufarbeitung muß man Rücksicht auf die zahlreichen, durch Nebenreaktionen entstehenden Beiprodukte nehmen. Pyridin verbindet sich mit Styphninsäure im Verhältnis 1:1 oder 2:1. Dieses Salz verliert beim Erhitzen ein Mol Pyridin. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2282/83 [1950]). —J. (1145)

**Eine Reaktion zum Studium der Elektronen-Übertragung** fanden F. P. Dwyer und E. C. Gyarfas. Die Isolierung der stabilen optischen Formen des intensiv grün gefärbten Tris-2,2'-dipyridyl-osmium(II)-Ions, Os(dipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>,  $[\alpha]_{546}^{25} = 2200^\circ$ , und des ungefährten Tris-2,2'-dipyridyl-osmium(III)-Ions, Os(dipy)<sub>3</sub><sup>3+</sup>,  $[\alpha]_{546}^{25} = 200^\circ$  (J. Chem. Soc. [London] 1950, 953), erlaubt eine einzigartige Demonstration des dynamischen Elektronen-Gleichgewichtes zwischen der oxydierten und reduzierten Form eines Ions. Falls ein solches Gleichgewicht besteht, muß beim Mischen äquivalenter Mengen der dextro-Form des Os(II)-Komplexes mit der laevo-Form des Os(III)-Komplexes, die optische Aktivität beider Ionen verschwinden.

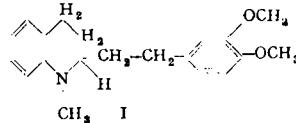


Dies ist der Fall. Die gleichen Versuche wurden von van Alton am Äthyldiamin-Komplex des zwei- und drei-wertigen Eisens und von Lewis und Mitarbb. an den entspr. Salzen des Kobalts mit Radio-Isotopen ange stellt. Es lassen sich die Geschwindigkeiten der Elektronen-Übertragung bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Dielektrizitäts-Konstanten des Lösungsmittels messen, ohne die Bedingungen durch Isolierung der Reaktionsprodukte zu verändern, durch bloße Messung der Drehung der Lösungen. (Nature [London] 166, 481 [1950]). —J. (1144)

**Zur Ausführung der Mollisch-Reaktion auf Kohlenhydrate empfiehlt A. W. Devor die Verwendung folgender Reagenslösungen:** 1) 0,4 g reines  $\alpha$ -Naphthol werden in 100 ml konz. Schwefelsäure gelöst und vor Gebrauch mindestens 8 h im Dunkeln stehen gelassen. Mit der erhaltenen Lösung wird die Probe 10 min im siedenden Wasserbad erwärmt. 2) eine wäßrige Lösung von sulfonierte  $\alpha$ -Naphthol. Eine 8 h alte Lösung von 0,4 g  $\alpha$ -Naphthol in 10 ml konz. Schwefelsäure wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Gleiche Teile der Probe- und Reagenslösung werden mit konz. Schwefelsäure 15-normal gemacht und ebenfalls 10 min im Wasserbad gehalten. Der Vorteil der Methode liegt besonders in der großen Empfindlichkeit, da die erhaltenen Farbstoffe höher und ausgeprägter absorbieren als die bei dem üblichen Verfahren erhaltenen, wie durch spektrometrische Messungen gefunden wurde. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2008/12 [1950]). —J. (1077)

**Polyazine aus Dialdehyden und Hydrazin** bilden eine neue Klasse von Polymeren. Sie wurden aus aromatischen Dialdehyden, wie Terephthaldehyd und Isophthaldehyd, als sehr hochschmelzende, in Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen vom Molgew. 500—1000 erhalten. Aus einfachen aliphatischen Aldehyden, wie Malonaldehyd und Bernsteinsäuredialdehyd konnten keine Polyazine hergestellt werden. Aus substituierten aliphatischen Dialdehyden, z. B. 2,4-Dimethyl-2-methoxy-methylglutaraldehyd, entstanden Polymere mit niedrigem Molgew. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4819 [1950]). —Ma. (1127)

**Die Aufklärung der Konstitution von Cusparelin,** einem in der Angosturarine vorkommenden Alkaloid, gelang J. Schläger und W. Leeb. Es



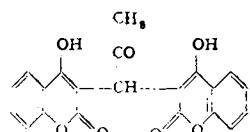
ist N-Methyl-2-[3',4'-dimethoxy- $\beta$ -phenyläthyl]-tetrahydrochinolin (I). Die Synthese der d,L-Form gelang ausgehend von Veratrumaldehyd und Chinolin oder von o-Nitrobenzalacetone und Veratrumaldehyd; Fp. 32—35°. (Mh. Chemie 81, 714 [1950]). —Ma. (1129)

**Die Synthese des Tropolons,** Cyclohepta-3,5,7-trien-1-ol-2-on, wurde von J. W. Cook und Mitarbh. durchgeführt. Die Bromierung von Cycloheptan-1,2-dion in Eisessig oder  $\text{CCl}_4$  führt nach Sublimation zum Bromtropolon, dessen Na-Salz durch katalytische Hydrierung zum Tropolon (I) debromiert wird. Es ist leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und org. Solventien, bildet eine  $\text{CHCl}_3$ -lösliche grüne Cu-Komplexverbindung und gibt eine tiefgrüne  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion; Fp. 49—50°. Bei der katalytischen Hydrierung mit  $\text{Pt}/\text{H}_2$  werden leicht 3, schwieriger ein 4. Mol  $\text{H}_2$  aufgenommen. (Chemistry a. Ind. 1950, 427). —Ma. (1131)

**Die Trennung der  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ -Fettsäuren durch eine umgekehrte Verteilungschromatographie** beschreiben G. A. Howard und A. J. P. Martin. Das Hauptproblem bestand darin, daß die lipophilen Substanzen Verteilungskoeffizienten besitzen, die zu weit zu Gunsten der weniger polaren Phase liegen. Daher mußte eine Verteilungschromatographie entwickelt werden, bei der, im Gegensatz zu der Papierchromatographie, die unpolare Phase stationär ist. In mit Dichlordimethylsilan-Dampf gesättigter Kieselgur wurde ein hydrophober Träger des weniger polaren Systems gefunden. Die Organosilicium-Verbindung dient also als Befestigungsmittel der unpolaren Phase auf dem stationären Träger. Dieser wurde nun mit dem Lösemittelgemisch, z. B. Wasser-Methanol-Octan oder Wasser-Aceton-Paraffinöl getränkt (auf 9 g Kieselgur 8 ml des Gemisches) und in Kolonnen von 12 mm Durchmesser und 20 cm Länge gefüllt, was einige Geschicklichkeit erfordert. Dann wird die Kolonne in üblicher Weise mit der zu trennenden Substanz „geladen“ und mit dem Lösemittelgemisch chromatographiert. Die Durchlauf-Geschwindigkeit beträgt zwischen 2 und 50 ml/h. Die austropfende Lösung läuft in ein Gefäß mit Siphon, der nach dem Heberprinzip jeweils eine abgemessene Menge von selbst entleert, die dann quantitativ bestimmt wird. Auf diese Weise lassen sich die geradzahligen Fettsäuren von Laurin- bis Stearinäure ausgezeichnet trennen. Die ungesättigten Säuren haben etwas größere Verteilungskoeffizienten, und zwar ist der der trans-Form wieder größer als der der cis-Form. Zur Trennung der ungesättigten Säuren eignen sich allerdings die daraus durch Oxydation erhältlichen Oxysäuren besser. Durch Variation der prozentualen Zusammensetzung des Lösemittel-Gemisches lassen sich die Trenn-Effekte weiter spezifizieren. (Biochemie. J. 46, 532/38 [1950]). —J. (1070)

**Die Identifizierung des *Lactobacillus bulgaricus*-Faktors als ein Pantothensäurekonjugat** ist W. L. Williams und Mitarb. sowie im Snellschen Laboratorium gelungen. Der kürzlich entdeckte Wuchsstoff ist zu optimalem Wachstum von *L. bulgaricus*-Stämmen und von *L. helveticus* SO unbedingt erforderlich. Es hat sich nun herausgestellt, daß Pantothensäure nicht nur spärende Wirkung gegenüber dem neuen Wuchsstoff hat, sondern ihn in sehr hohen Konzentrationen fast vollständig ersetzen kann. Andererseits ist der *L. bulgaricus*-Faktor als Ersatz der Pantothensäure, z. B. bei *L. arabinosus* etwa 4-mal inaktivier als Pantothensäure und ersetzt letztere bei *Saccharomyces carlsbergensis* überhaupt nicht. Man kann nach saurer Hydrolyse oder Verdauung mit Hühnchenleber-Enzym 30%  $\beta$ -Alanin bzw. 65—75% Pantothensäure in der Trockensubstanz nachweisen. Der *L. bulgaricus*-Faktor ist somit wahrscheinlich ein Pantothensäure-Konjugat, das ein Zwischenprodukt bei der Biosynthese von Koenzym A aus Pantothensäure darstellt. (Arch. Biochem. 27, 471, 473 [1950]). —Mö. (1095)

**Dl-(4-oxyumaryl-3)-propanon, ein hochwirksames Blutanticoagulans**, wurde von K. Fučík und Mitarb. durch Kondensation von 2 Mol 4-Oxyumarin mit 1 Mol Isonitrosoaceton in wässriger Lösung dargestellt.



Es erwies sich beim Kaninchen (Quick Meth.) als sehr wirksam. Seine Toxizität ist sehr gering. Bei oraler Verabreichung zeigt es früh einsetzende Wirkung und kürzere Dauer der Hypoprothrombinämie als Dicumarin. (Nature [London] 166, 830 [1950]). — Ma. (1130)

**Die Darstellung und Eigenschaften adrenocorticotrop wirksamer Peptide** beschreiben Choh Hao Li und Kai O. Pedersen. Das Adrenocorticotrope Hormon (ACTH) des Hypophysen-Vorderlappens ist ein Protein mit dem Molekulargewicht ca. 20.000 und besitzt einen isoelektrischen Punkt bei pH 4,70. Das Hormon enthält 15,65% N und 2,3% S, der zu etwa 1,9% aus Methionin und zu 7,19% aus Cystin besteht. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Hormons ist seine Hitzebeständigkeit und die Beständigkeit seiner Aktivität gegen Pepsin-Verdauung. Die Hormoneigenschaft beruht in Peptid-resten der Proteid-Molekel, die nach der Hydrolyse isoliert werden konnten, wenn diese nicht mehr als 60% betrug. Das ACTH-Peptid besitzt ein mit der Ultrazentrifuge ermitteltes Durchschnittsmolekulargewicht von 1200, keine freien Amino-Gruppen, und durch Papierchromatographie kounten Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Serin, Glycin, Threonin, Alanin, Histidin, Valin, Prolin, Leucin, Phenylalanin, 1,5% Tyrosin und 1% Tryptophan gefunden werden. Das Peptid ist sehr leicht wasserlöslich und wird bei der weiteren Hydrolyse mit 6-n HCl bei 37,4° zerstört. Durch Papier- und Stärke-Chromatographie konnte aus dem Peptidgemisch die wirksame Komponente isoliert werden. Im letzteren Falle steht ihre Reinheit jedoch nicht fest. (Arkiv för Kemi I, 533/39 [1950]). — J. (1071)

Cortison schützt gegen Nierenbeschädigungen durch übermäßige Fettzufluss, wie C. H. Best und Mitarb. mitteilen. Diese renalen Schädigungen beruhen auf zu geringer Zufuhr von Cholin oder seinen Vorstufen. Die Wirkungen des akuten Cholin-Mangels, die sich besonders in Hämorragien äußern, werden durch gleichzeitige Gabe von Cortison (11-Dehydro-17-oxy-cortieosteron-acetat) zum großen Teil aufgehoben. Der Mechanismus dieser merkwürdigen Errscheinung ist noch nicht klar. (Nature London] 166, 514 [1950]). — J. (1143)

**Der Leuconostoc citrovorum-Faktor — eine Formyl-tetrahydro-folinsäure.** Es ist Forscher der Lederle Laboratories und der American Cyanamid Co gelungen, den Leuconostoc citrovorum-Faktor kristallisiert zu erhalten: Folinsäure nimmt in Ameisensäure durch katalytische Hydrierung mit Pt unter bestimmten Bedingungen 2 Mole H<sub>2</sub> auf, worauf sich der Wirkstoff nach einigen chromatographischen Reinigungen als kristallisiertes Ba-salz gewinnen lässt. In neutraler und schwach alkalischer Lösung ist er relativ stabil, bei der Inaktivierung durch Säure (pH = 2) entsteht unter aeroben Verhältnissen Folinsäure, unter anaeroben ein labiles Derivat der Tetrahydrofolinsäure. Die Verbrennungswerte der aktiven Substanz stimmen gut auf die Summenformel einer Formyltetrahydrofolinsäure. Der neue Faktor ist nun auch als B-Vitamin bei Küken erkannt worden und entgiftet bei Mäusen besser und höhere Dosen von Aminofolinsäure, als es mit Folinsäure möglich ist. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4325 [1950]). — Mö. (1088)

**Stoffwechselbeziehungen zwischen p-Aminobenzoësäure und einer „unnatürlichen“ Aminosäure: d-Lysin** sind von Sevag und Mitarb. erkannt worden, nachdem über solehe zwischen Vitamin B<sub>6</sub> und verschiedenen anderen d-Aminosäuren bereits von mehreren Seiten Angaben vorliegen<sup>1)</sup>. d-Lysin — nicht jedoch l-Lysin — ersetzt in 240.000-facher Konzentration (teilweise) p-Aminobenzoësäure (p-AB) als Wuchsstoff bei *Lactobacillus arabinosus*. Eine Verunreinigung der d-Lysin-Präparate mit p-AB konnte ausgeschlossen werden, da ihre Aktivität durch Behandeln mit Kohle und mehrfaches Umkristallisieren nicht verändert wird, eine Prozedur, die künstlich mit entsprechenden p-AB-Mengen unreinigte l-Lysin-Präparate vollständig von p-AB befreit. Erklärungsmöglichkeiten für den neuen Effekt werden noch nicht gegeben. Jedenfalls steht auf Grund der leichteren Sulfonamid-Hemmbarkeit des d-Lysin gegenüber dem p-AB-bedingten Wachstum die zunächst nahelegende Annahme, daß p-AB ein Aktivator der d-Lysin-Synthese ist, nicht mehr zur Diskussion. (Arch. Biochem. 28, 144 [1950]). — Mö. (1096)

**Hexachlorcyclohexan** zeigt bei Warmblütern neurotrope Wirkung, die besonders bei der γ-Komponente auffällt. Zur Prüfung haben H. Herken und I. Klempau weißen Ratten Cardiazol subcutan injiziert (80 mg/kg, eine Dosis, die sicher zu reproduzierenden Krampfanfall auslöst) und bei einmaliger oraler Gabe von HCH beobachtet, daß die Auslösung der Cardiazol-Kräämpfe über längere Zeit (8 bis 14 Tage) verhindert wird. Am schwächsten wirken α- und δ-Isomere, während bei β- und γ-HCH bereits Dosen von 40 bis 50 mg/kg ausreichen. Auch die Kombination von α mit γ-Komponente wirkt schwach, während die Isomeren-Kombinationen von β/γ und α/β Synergismus zeigen, also kombiniert bereits in Dosen krampfhemmend wirken, die allein keinen Effekt zeigen. Es gibt bisher keine andere Substanz, die die Auslösung pathologischer Erregungen so stark verhindern kann wie Hexachlorcyclohexan. — (Naturwiss. 37, 493/94 [1950]). — W. (1100)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 149 [1950].

Als Zusammensetzung des Koenzyms A geben, nach Untersuchungen an einem weitgehend gereinigten, aber noch nicht kristallisierten Präparat aus Schweineleber, Lipmann und Mitarb. (in Gemeinsch. mit Guirard) zusammenfassend an:

Komponente	%-Gehalt	mol. Verhältnis
Pantothenäsäure	11 9,3–9,9	1
Adenin .....	20 16,1	3
Ribose .....	22,4	3
Reduz. Zucker ..	26,5	
Phosphorsäure ..	9,1	6
Adenylysäure ..	50	3
Cystein .....	0	
Cystin .....	6,1	1
Methionin .....	0	
Schwefel .....	1,97	
Glutathion .....	0	
Glutaminsäure ..	4	1

Adenin, Ribose und Phosphorsäure scheinen als Adenylysäure vorhanden zu sein, welche letztere wenigstens teilweise mit einer Phosphorsäuregruppe an eine der OH-Gruppen der Pantothenäsäure gebunden ist. Die andere OH-Gruppe dürfte im Koenzym A frei vorliegen. Für die Verknüpfung der Aminosäuren, Glutaminsäure und Cystin, wird peptidische Bindung, davon eine an der Carboxyl-Gruppe der Pantothenäsäure angenommen. (J. biol. Chemistry 186, 235 [1950])<sup>1)</sup>. — Mö. (1087)

**Die Adenosin-Polyphosphate ADP und ATP sind durch Ionen-Austausch und Papierchromatographie zu trennen**, wie W. E. Cohn und C. E. Carter mitteilen. Die Methode ist gleichzeitig als exakte präparative Trennung brauchbar. Die Ammonalsale der Säuren (1–10 mg) werden aus ammoniakalischer Lösung an Anionen-Austauscher-Säulen (Dowex-1) bei einer Durchfluß-Geschwindigkeit von 3 ml/min adsorbiert. Dann werden die einzelnen Bestandteile (in Klammern) mit folgenden Lösungen n 100 ml-Portionen eluiert. (1) 0,1 M NH<sub>4</sub>OH (Adenosin), (2) 0,01 M NH<sub>4</sub>Cl in Wasser (Adenin), (3) 0,003 M HCl (Adenosin-Monophosphat), (4) 0,02 M NaCl in 0,01 M HCl (Adenosin-diphosphat + anorganisches Ortho-phosphat), (5) 0,2 M NaCl in 0,01 M HCl (Adenosin-triphosphat). Wird ein Schritt ausgelassen, erscheint die betreffende Substanz in der nächsten Fraktion. Bei der Papierchromatographie, die als präparative Methode ungeeignet ist, ist auch die Trennschärfe nicht so gut wie bei der Austauscher-Chromatographie. Es wird dabei mit dem System Iso-Amylalkohol-saures Phosphat gearbeitet, wobei aber ADP zusammen mit ATP wandert. Diese beiden können dann unter Verwendung von sekundärem Phosphat getrennt werden. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4273 [1950]). — J. (1148)

**Trehalose-Gewinnung in größeren Mengen aus Hefe** ist einfach, wie L. C. Stewart und Mitarb. mitteilen. Ober- oder untergärige Preßhefe wird mit Alkohol extrahiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols die wässrige Phase mit Zinksulfat und Bariumhydroxyd entweißt. Die filtrierte Lösung wird von Aminosäuren und anorganischen Ionen befreit, indem sie über je einen Kationen- und Anionen-Austauscher gegangen wird. Aus der eingeengten Lösung kristallisiert Trehalose nach Zusatz von Alkohol aus. Die Ausbeuten liegen zwischen 17,3 und 9,2% pro Kilo Preßhefe, je nach deren Alter. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 2058/61 [1950]). — J. (1147)

**Xanthatin, ein pflanzliches Antibiotikum**, wurde von J. E. Little und Mitarb. aus *Xanthium pennsylvanicum* durch Benzol-Extraktion und Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert isoliert: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>; in Wasser wenig, in org. Solventien gut löslich, 3fach ungesättigt. Gegen gramnegative Bakterien zeigt es fast keine Wirkung, hemmt dagegen grampositive sowie Pilze. (Arch. Biochem. 27, 247 [1950]). — Ma. (1128)

**Dithiobiuret** (H<sub>2</sub>N · CS · NH · CS · NH<sub>2</sub>) ist farblos, hat den Fp 181° und hat bisher, obgleich schon über 50 Jahre bekannt, noch keine größere Verwendung gefunden. Es wird jetzt von der Amer. Cyanid Co. in Forschungsmengen angeboten. — Bo. (1098)

**Als Konservierungsmittel werden die Dehydracetösäure und ihre Na-, K-, NH<sub>4</sub>- und Ca-Salze durch die US-Patente 2474227 und 2474229 geschützt.** Die Säure ist wesentlich wirksamer als Ca-Propionat, Benzoesäure u. a., geschmacklos und in den angewandten Konzentrationen von 0,01 – 0,5% unschädlich. Sie wirkt in neutralem wie saurem Medium und ist ausreichend löslich. Anwendungsbereiche: Schutz des Brotes gegen Verschimmeln, Konservierung von Früchten, Fruchtsäften, Käse, Wurst, Bier, Wein. — Ma. (1132)

**Acetylentriithiocarbonat, ein neues Insektizid**, wurde bei Stauffer Chemical Co. entwickelt. Es dient zur Vernichtung von Blattläusen und Schildläusen. Das Produkt eignet sich außerdem als Lösungsmittel für Schwefel. (Agric. Chemicals 5, 61 [1950]). — Ma. (1124)

<sup>1)</sup> Nach neuen Untersuchungen von Lipmann u. Mitarb. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4838 [1950]) enthält Koenzym A aus *Streptomyces fradiae* keine Glutaminsäure. Die „Cystin“-Komponente dürfte in der Tat β-Mercapto-äthylamin sein.