

**Bergakademie Clausthal, Gmelin-Institut und
Ortsverband Harz der GDCh**

am 11. Januar 1951 in Clausthal

Festliche Kolloquiumssitzung aus Anlaß der Vollendung des 75. Lebensjahres von Prof. Dr. Julius Meyer, bis 1946 Ordinarius für anorganische und analytische Chemie an der Universität und TH. Breslau.

Prof. Dr. E. Pietsch, Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz, würdigte die wissenschaftlichen Verdienste des Jubilars und übermittelte die Glückwünsche verschiedener Institutionen zugleich im Namen von Prof. Ziegler sowie der Bergakademie Clausthal. Prof. Hartmann, Braunschweig, überbrachte im Namen des Rektors die Grüße seiner Hochschule, die die Patenschaft für Breslau übernommen hat.

W. KLEMM, Kiel: Anomale Wertigkeiten.

Es wird zunächst gezeigt, daß bei festen Substanzen die stöchiometrische Wertigkeit durchaus nicht immer eindeutige Rückschlüsse auf die vorhandenen Ionen gestattet. Es werden dann die in den letzten Jahren neu entdeckten Wertigkeiten bei Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Ag besprochen und die ungelösten Probleme bei Sc, Ti und Au behandelt. Bei den Alkalimetallen wird auf die in ihrer Struktur noch ungeklärten höheren Fluor-Verbindungen (H. Bode) hingewiesen¹⁾. Während die Ca(I)-Verbindungen nach neueren amerikanischen Untersuchungen nicht existieren, ist AlI sichergestellt, tritt aber nur in gasförmigen Verbindungen auf. Si kommt, insbes. nach den Untersuchungen von R. Schwarz, in sehr verschiedenen Ladungszuständen vor. Das von Zintl entdeckte Na_2NO_2 mit N^{II} enthält im wesentlichen $(\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2)^{4-}$ -Ionen, wie das magnetische Verhalten zeigt. Schließlich wird auf andere Wertigkeitsprobleme, besonders bei den Anionen der 4. Gruppe hingewiesen. H. [VB 261]

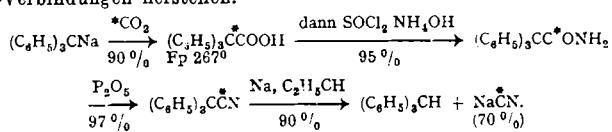
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 338, 449 [1950]; 61, 327 [1949].

Rundschau

Eine einfache Gewinnung von ^{64}Cu über das Cu-Phthalocyanin mit einer Ausbeute von 90% Radiokupfer geben W. Herr und H. Götte an. Die verbleibende geringe Menge inaktives Cu stören bei chemischen, biologischen oder medizinischen Versuchen im allgem. nicht. 50 g des mit langsamem Neutronen bestrahlten ^{63}Cu (n, γ) ^{64}Cu) und feingepulverten Cu-Phthalocyanins werden in 11–12 n H_2SO_4 oder HCl , der etwas Methanol zugesetzt ist, 20 min gekocht. Danach wird der unveränderte Farbstoff filtriert und das Radiokupfer im Filtrat mit Zn oder durch Elektrolyse an Pt isoliert. Die Ausbeute beträgt nur 24%, jedoch ist die Methode wesentlich einfacher und billiger als die Abtrennung über den Cu-Salizylaldehyd-o-phenylen-diiimin-Komplex, wie es L. Szilard vorgeschlagen hatte¹⁾. (Z. Naturforsch. 5a, 629/30 [1950]). — W. (1114)

Zur Beurteilung von Arbeit und Leistung analytischer Methoden hat A. Schleicher die Begriffe „analytisch genutzte Arbeit“ (in Analogie zur maximalen Arbeit) und „analytisch genutzte Leistung“ vorgeschlagen. Für eine elektrolytische Bestimmung ergibt sich z. B. folgende Ableitung: Eine Stromstärke/Zeit-Kurve ergibt die Gesamtmenge Coulombs C entsprechend $C = \int_{t_0}^t i \cdot dt$. Durch Division mit 96 490 erhält man hieraus die Strommenge F in Farad. Die Zeit t ist in den Formeln in sec. einzusetzen. Bezieht man auf ein bestimmtes Zeitintervall, z. B. 5 min, so ergibt sich die analytisch genutzte Arbeit als Produkt aus aufgewandten Coulombs und dem Spannungs- bzw. Potentialgefälle Volt-Coulombs innerhalb dieser Zeit. Da beide Größen mit der Zeit variabel sind, muß integriert werden und man erhält $A = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_5} C \cdot (V - C) \cdot d\epsilon$, wobei ϵ_0 und ϵ_5 die Potentiale bei 0 und 5 min darstellen. Entsprechend ergibt sich die Leistung zu $L = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_5} i \cdot W \cdot d\epsilon$ (W = Watt). — Die auftretenden Integrale lassen sich aus den graphischen Diagrammen durch Auszählen der Flächen oder durch Abwiegen ermitteln. — (Z. analyt. Chemie 131, 325/333 [1950]). — W. (1099)

Eine Methode zur Darstellung markierten Natriumcyanids aus Kohlendioxyd unter Umgehung hoher Temperaturen und hoher Drucke geben B. Belleau und R. D. H. Head an. Triphenylmethyl-natrium wird zur Triphenyl-essigsäure carboxyliert, dieses in das Amid durch Behandlung mit Thionylchlorid und Ammoniak überführt und daraus durch 50 h Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol das Nitril erhalten. Dies wird mit Natrium in Alkohol zu Triphenylmethan und Natriumcyanid in einer Gesamtausbeute von 68–72% gespalten. Eine Reinigung der Zwischenprodukte ist nicht nötig. Besonders angenehm ist, daß aus der kleinen CO_2 -Molekel eine große, hochschmelzende entsteht, was die Handhabung erleichtert. Aus dem Reaktionsprodukt lassen sich dann andere C-1-Verbindungen herstellen.



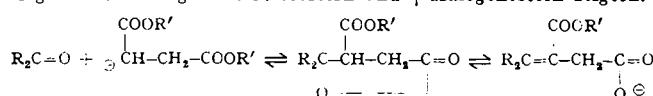
(J. Amer. Chem. Soc. 72, 4268 [1950]). — J. (1136)

Die Addition von Polyhalomethan an Alkine untersuchten M. S. Kharash und Mitarb. Unter der Wirkung von sichtbarem Licht oder Radikal-Initiatoren addiert sich Brom-trichlor-methan an 1-Oktin und bildet ausschließlich das 1:1-Addukt; dies wurde durch den Halogen-Gehalt, durch Messung des scheinbaren Molekulargewichts in Benzol und durch das Ergebnis der Ozonisation erkannt, bei der man neben der Säure RCOOII Trichlor-acetaldehyd, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$, erhält. Mit 2-Oktin oder Phenyl-acetylen entstehen neben dem 1:1-Addukt in 16–20 proz. Ausbeute 1:2-Addukte. Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion mit aliphatischen Alkinen und Tetrachlor-kohlenstoff an Stelle von Brom-trichlor-methan ganz anders: es entstehen nicht destillierbare Produkte der Zusammensetzung $\text{R}'\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ und Polymere; mit Phenylacetylen entstehen bei der gleichen Reaktion kurzkettige Polymere, die Chlor enthalten. Unter denselben Bedingungen erhält man mit Alkenen einheit-

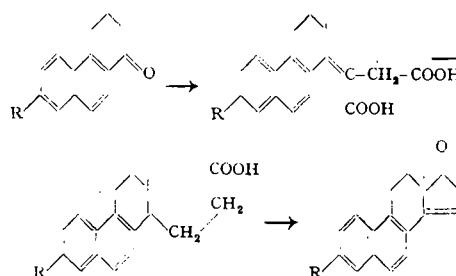
liche 1:1-Addukte in guter Ausbeute. Daher wurde untersucht, wo die geringere Reaktionsfähigkeit der Alkine gegenüber den Alkenen liegt. Zunächst fand man, daß die entspr. Alkene nur größere Reaktivität mit Polyhalomethanen zeigen, als die entspr. Alkine. Die liegt sowohl in der Fähigkeit freies Trichlor-methyl-Radikal zu addieren, wie in der Fähigkeit des dadurch entstandenen neuen Radikals $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CR}'\text{C}^+$, mit weiterem Brom-trichlor-methan zu reagieren. Phenyl-acetylen reagiert bedeutend rascher als 1-Oktin, so daß in Gegenwart beider das Phenyl-acetylen alle Trichlor-methyl-Radikale abfängt; allerdings vermag das genannte resultierende Intermediär-Radikal nicht, mit BrCCl_3 , $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}=\text{CR}'\text{Br} + \text{Cl}_3\text{C}^+$ zu bilden, so daß im Netto-Effekt kurzkettige Polymere entstehen. (J. Org. Chemistry 15, 966 [1950]). — J. (1133)

Die Synthese aromatischer Fluoride durch Diazotierung in wasserfreiem Fluorwasserstoff empfehlen R. L. Ferm und C. A. Vander Werf. Die Methode basiert auf dem Patent von Oswald und Scherer (D. R. P. 600 706 (30. 7. 1934)). Amine, die mit Gruppen mit einem oder mehreren einsamen Elektronen-Paaren ortho-substituiert sind, geben keine oder schlechten Ausbeuten, vermutlich durch Brückebildung des einsamen Elektronen-Paars mit dem äußeren Stickstoff der Diazonium-Gruppe. Man arbeitet in Monelmetall-Gefäßen. 20 Mol wasserfreier Fluorwasserstoff werden langsam zu 1 Mol des Amins gegeben und bei 0° mit 1,2 Mol reinem Natrium-nitrit diazotiert. Dann wird langsam erwärmt, bis sich mäßig schnell Stickstoff entwickelt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis verdünnt und Dampfdestilliert. Es wurden hergestellt: Fluorbenzol (87%), o-Fluortoluol (73%), m-Fluor-toluol (82%), p-Fluor-toluol (78%), 4-Fluoro-1,3-dimethylbenzol (57%), 2-Fluoro-1,4-dimethylbenzol (43%), m-Fluor-chlorbenzol (81%), m-Nitro-fluorbenzol (39%), p-Nitro-fluorbenzol (62%), m-Fluor-phenol (46%), o-Fluor-diphenyl (82%) und die drei Fluor-benzoësäuren (o: 57%; m: 78%; p: 98%). Behandlung von Sulfanilsäure-amid ergab eine kleine Menge p-Fluor-benzol-sulfonylfuorid, das in 38% Ausbeute nach folgender, bisher unbekannter, allgemein auf Sulfonamide zu übertragender Reaktion gewonnen wurde: Die Fluorwasserstoff-Lösung des Sulfonamids wird mit einem zweimolaren Überschuß an Natriumnitrit behandelt und das Reaktionsprodukt wie angegeben weiter verarbeitet. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4809 [1950]). — J. (1150)

Die Stobbe-Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Bernsteinäureanhydrid wurde von W. S. Johnson und Mitarb. untersucht. Der Mechanismus dieser in der Steroid-Chemie viel verwandten Reaktion verläuft in einer aldol-artigen Reaktion über einen γ -Lacton-Ester, wie analoge Beobachtungen an Ketoestern und γ -Halogenestern zeigten.



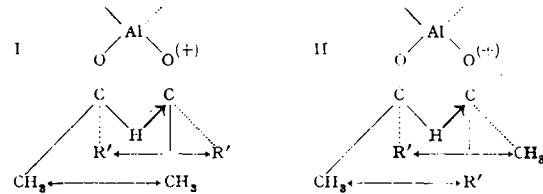
Als Katalysatoren dienen Natriumalkoholat, oder besser Natriumhydrid. Der Verlauf der Reaktion kann dann gleichzeitig an dem entwickelten Wasserstoff verfolgt werden. Mit dieser Reaktion wurde aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren 14,15-Dehydro-equilenin-methyläther dargestellt, der in bekannter Weise in Equilenin verwandelt werden kann. Damit wurde eine einfache neue Totalsynthese dieses Steroids beschrieben.



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 501/17 [1950]). — J. (1151)

¹⁾ Nature L. 134, 462 [1934].

Teilweise asymmetrisch verlaufende Meerwein-Ponndorf-Reduktionen teilen W. von E. Doering und R. W. Young mit. Sie waren nach dem von Woodward und Mitarb. angegebenen Pseudo-Sechsring-Mechanismus (I) für die durch Aluminium-Alkoxyl katalysierte Oxydo-Reduktion von Carbonyl-Carbinol-Systemen zu erwarten. Reduktion von 6-Methyl-2-heptanon mit (+)-2-Butanol (Katalysator: rae. Al-2-butoxyd) ergab (+)-6-Methyl-2-heptanol (5,9% asymm. Reduktion und 17% Racemisierung). Bei der Reduktion des Methyl-cyclo-hexylketons mit (+)-Methyl-2-butanol (Katalysator: rae. Al-3-Methyl-2-butoxyd) wurde (+)-Methyl-cyclohexylcarbinol bei 25% asymm. Reduktion und unter 21,8% Racemisierung erhalten. Diese Untersuchungen geben ein einzigartiges Verfahren in die Hand, geringe Unterschiede sterischen Ursprungs in der freien Aktivierungsenergie zu messen, da die sterische Interferenz beispielsweise im Verlauf (I) größer ist als im Schema (II).



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 630 [1950]). — J.

(1154)

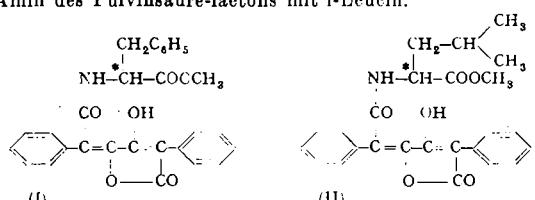
Die Darstellung von Toluidinen auf einem neuen Wege gibt D. A. Salzberg an. Die Methode ist eine Modifizierung der Wolff-Kishner-Reduktion und lehnt sich an das Verfahren von Huang-Minlon an, der Nitrobenzaldehyde mit Hydrazin-hydrat zu Toluidinen durch Kochen in Glykol unter Rückfluß reduzierte. Die Methode eignet sich besser zur Darstellung des m-Toluidins als der o- und p-Base:

Verbindung	Reduktionsprodukt	Ausbeute
m-Nitrobenzoësäure-methylester	m-Toluidin	25 %
o-Nitrobenzoësäure-methylester	o-Toluidin	ca. 4%
p-Nitrobenzoësäure-äthylester	p-Toluidin	ca. 4%

2 g des Nitrobenzoësäure-Esters werden in 12 ml Äthylenglycol gelöst und 3 ml Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es wird 1 min erhitzt und dann eine konz. wässrige Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Nun wird eine Kolonne auf den Kolben gesetzt und so langsam erhitzt, daß nach 10 min das Destillat abzutropfen beginnt, solange, bis kein Wasser mehr im Kolben ist. Das Toluidin wird durch Äther-Extraktion aus dem Dampf-Destillat gewonnen. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4308 [1950]). — J.

(1149)

Die Struktur der Rhizocarp-Säure (I) und des Epanorins (II), der einzigen Stieckstoff-haltigen Tang-Pigmente, wurde von R. L. Frank, S. M. Cohen und J. N. Coker aufgeklärt und durch Synthese erhärtet. Durch heißes Essigsäure-anhydrid wird Rhizocarp-Säure in das bekannte Pulvinsäure-lacton gespalten und einen Rest, $C_{10}H_{12}O_2N$, in dem die optische Aktivität der Verbindung verankert ist, der eine Carboxy-methyl-Gruppe und eine Phenyl-Gruppe enthält, und der durch den Stieckstoff an die Pulvinsäure gebunden ist. Für diese Kombination gibt es nur wenige Strukturen, die zur Wahl stehen könnten, und von denen der Methylester einer Phenyl-alanyl-Gruppe am wahrscheinlichsten war. Durch Kondensation von 1-Phenylalanin-methylester mit Pulvinsäure-lacton in Chloroform wurde tatsächlich 1-Rhizocarpsäure erhalten, die identisch war mit der natürlichen; Fp. und Misch-Fp. 177–178°. Ebenso ist Epanorin das entspr. Amin des Pulvinsäure-lactons mit 1-Leucin.



(J. Amer. Chem. Soc. 72, 4454 [1950]). — J.

(1109)

D,L-Cystein-hydrochlorid wurde von R. B. Turner und D. M. Voile hergestellt: An Benzylmercaptan wurde Dichlormethan zu Benzyl-thiomethyl-chlorid angelagert, das mit Phthalimid-kalium und Malonsäure zu Benzyl-thiomethyl-phthalimid-malonester kondensiert wird. Daraus erhält man S-Benzyl-cystein und nach katalytisch reduktiver Spaltung in 62 proz. Ausbeute D,L-Cystein. Da Benzylmercaptan aus Schwefel und Toluol leicht zugänglich ist, ist die Reaktion auch zur Darstellung mit ^{35}S markierten Cysteins geeignet. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 628/29 [1950]). — J.

(1156)

Die Trennung und Bestimmung von Ketosteroiden mit 2-Oxy-3-naphthoësäurehydrazid wurde in den Dajac-Laboratorien ausgearbeitet. Das Reagens kann zum histochemischen Nachweis der Keto-Verbindungen in Geweben, wie Nebennierenrinde, Ovarien, Plazenta, Testis usw. dienen. Nachdem das Hydrazon gefällt ist, wird es mit einem Diazoniumsalz gekuppelt, wobei intensiv gefärbte Verbindungen entstehen. Auch die quantitative kolorimetrische Bestimmung der Ketone in Körperflüssigkeiten ist derart möglich. Die chromatographische Trennung der Ketosteroide wurde ebenfalls durchgeführt und in einer Austauschsäule die Hydrazidhälfte auf Aldehyd-Gruppen übertragen, wodurch die freien Ketosteroide entstehen. (Chem. Engng. News 28, 3250 [1950]). — Ma.

(1123)

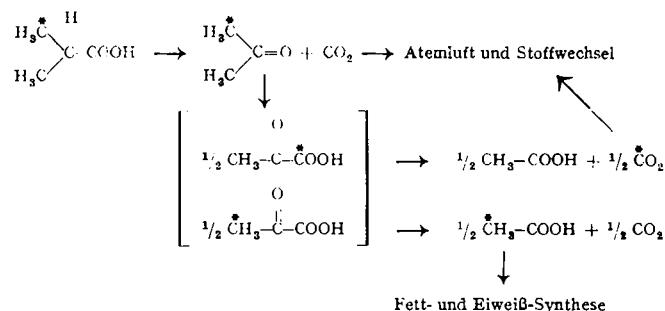
Eine ergiebige Quelle für Uroporphyrin I fand A. Comford in den Schalen verschiedener gehandelter Mollusken, wie der Persischen Lingah-Auster (*Pinctada vulgaris*) und des ebenfalls in der Knopf-Industrie verwandten *Trochus niloticus*, während sich in *Cypraea mappa* eine große Menge eines bisher noch nicht geklärten, unbekannten Porphyrins, aber kein Uroporphyrin I, findet. Die gewöhnliche Perlmutschel ist arm an Pigmenten. Die Schalen werden unter der UV-Lampe nach ihrem Porphyrin-Gehalt aussortiert, zerkleinert und bei Raumtemperatur mit 500 ml konzentrierter Salzsäure für je 50 g Schalen gelöst. Die filtrierte Lösung wird an einer Talk-Kolonnen chromatographiert und die Porphyrin-Zone mit Aceton entwickelt. Dabei treten Zonen bis jetzt noch unbekannter roter, blauer und violetter Porphyrine auf, von denen das Uroporphyrin nach dem Ausstoßen der Kolonne durch Abschneiden seiner Zone und Elution mit Aceton-Salzsäure (10%) getrennt wird. Das Extrakt wird eingedampft und mit Natrium-Acetat-Lösung auf $p_H = 3.2$ eingestellt, wobei das Uroporphyrin I ausfällt. Zur Reinigung wird das Präzipitat nochmals chromatographiert und aus Chloroform-Essigester umkristallisiert. Uroporphyrin III wurde in Molluskenschalen nicht gefunden. Uroporphyrin I besitzt bisher praktisch nur Laboratoriumsinteresse. (Science 112, 279 [1950]). — J.

(1138)

Urease wurde bisher für den Prototyp eines spez. Fermentes gehalten. Als ihr Substrat galt allein Harnstoff. W. H. R. Shaw und G. B. Kistakowsky beobachteten aber eine Hydrolyse von Biuret zu Ammoniak und Kohlendioxyd; die Urease hat also noch andere biologische Funktionen. Das Verhältnis der beiden Spaltprodukte war aber nicht das theoretische 3:2, sondern eher 3:1. Es wird daher vermutet, daß noch andere Stoffe gebildet werden. Die Ferment-Aktivität nimmt bei der Hydrolyse rasch ab, vermutlich infolge Hemmung durch Intermediär-Stoffe. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 634/35 [1950]). — J.

(1155)

Die biologische Verwendung verzweigt-kettiger Fettsäuren wurde an der Iso-Buttersäure von J. Gray, P. Adams und H. Hauptmann studiert. Carboxyl-markierte Isobuttersäure (I) wurde durch Grignard-Reaktion aus Isopropylbromid und $^{14}CO_2$ gewonnen, methyl-markierte (II) analog aus markiertem Isopropylbromid. Als Versuchstier diente die Ratte. Die ausgeatmete Kohlensäure besaß nach 5 h folgende prozentuale Aktivität: (I) 80–85%; (II) 45–50%. Das iso-Butyrat wird zunächst durch direkte Decarboxylierung in CO_2 und einen „C-3-Körper“ gespalten, und letzterer dann weiter abgebaut. Als „C-3-Körper“ wäre am

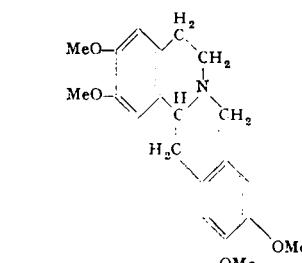


Fett- und Eiweiß-Synthese

hesten Aceton zu betrachten, das dann zu Brenztraubensäure oxydiert wird. Diese wird schließlich normal oxydativ zu Essigsäure und Kohlendioxyd abgebaut. Essigsäure wird zum Aufbau von Lipoiden und Proteinen verwandt, während es seit den Versuchen von Buchanan und Mitarb. bekannt ist, daß Kohlendioxyd und Propionsäure zur Synthese des Glykogens dienen. Kohlendioxyd wird darüber hinaus in den Harnstoff eingebaut. Diese Ergebnisse konnten größtenteils bestätigt werden. (Experientia 6, 430 [1950]). — J.

(1142)

Als erstes natürliches Alkaloid vom Norcoralydin-Typ wurde Coreximin von R.H.F. Manske erkannt. Der Dimethyläther stellt ein Tetramethoxy-tetrahydropytopoberin dar. Bei Racemisierung des Äthers entsteht Norcoralydin (I). Coreximin ist demnach eine der 4 möglichen Bis-desmethyl-Derivate von I. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4796 [1950]). — Ma.



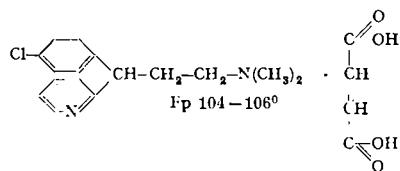
(1126)

Eine neue Synthese des Malariamittels Lapinon, wie das M-2350 jetzt genannt wird, wird von L. F. Fieser angegeben. Lapinon wird durch eine Grignard-Reaktion aus ω -(3-Oxy-1,4-naphtho-chinoyl-2)-nonansäure gewonnen, die vorher nur in schlechten Ausbeuten durch Peroxyd-Alkylierung des Oxy-naphthochinons erhältlich war. Eine Synthese, die diese Säure in genügender Ausbeute ergibt, war notwendig, um das Lapinon als Heilmittel zu erproben und einzuführen. Die Synthese geht aus vom α -Naphthol, an das mit Hilfe von Zinkchlorid Sebacysäure kondensiert wird. Das Friedel-Crafts-Produkt wird nach Clemmensen, reduziert, mit Chromsäure zum Naphthochinon oxydiert. Es folgen Oxydation mit H_2O_2 an C_3 und Verseifung mit H_2SO_4 . Diese Säure wird nach Hooker mit Kupfersalz und Wasserstoffperoxyd um ein C-Atom verkürzt, und es resultiert die gesuchte substituierte Nonansäure.

n einer Gesamtausbeute von 8%. Mit 2 g Lapinon 4 Tage lang wurden bis jetzt vielversprechende Erfolge gegen Malaria erzielt. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 996/1000 [1950]). — J. (1152)

Ein neues Antibiotikum, Rhodomycin, konnte aus Actinomyeten von W. Lindenbein und J. Olfermann isoliert werden. H. Brockmann und K. Bauer konnten jetzt das Rhodomycin als roten Farbstoff der Bruttoformel $C_{22}H_{29}O_7N$ isolieren, der sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze bildet. In saurer oder alkalischer Lösung zerfällt Rhodomycin durch Hydrolyse in eine farblose wasserlösliche und eine rote wasserunlösliche Komponente, die keinen Stickstoff enthält und keine basischen Eigenschaften zeigt. Sie entspricht der Bruttoformel $C_{15}H_{14}O_6$ und ist wahrscheinlich ein Oxynaphthochinon. Das farblose Spaltprodukt enthält Methylimid-Stickstoff und reagiert basisch. Sowohl für Rhodomycin wie auch für seine Farbstoffkomponente sind die Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen worden; während bei Rhodomycin beim Kochen keine Veränderung des Spektrums eintritt, zeigt die isolierte Farbstoffkomponente in der Hitze charakteristische Änderungen, wobei die Banden im allgem. schärfer werden. Rhodomycin hemmt noch in Verdünnungen von 1:5000000 das Wachstum von *Staphylococcus aureus*, das rote Abbauprodukt nur noch bis 1:300000. — (Naturwiss. 37, 492/93 [1950]). — W. (1102)

Chlor-trimeton-maleat, ein neues Antihistaminicum, das wirksamer sein soll als alle bisher verwandten, wurde von der Schering Corp. USA herausgebracht. Es erweist sich im Tierversuch als 20 mal wirksamer als die



bisher bekannten Spasmolytica; die spezifische Histamin-Blockierung setzt rascher ein. Es wird besonders gegen Heufieber, Asthma und andere allergische Spasmen empfohlen. Nebenwirkungen wurden noch nicht beobachtet. Die Dosis von 2–4 mg ist niedriger als die bei den Antihistaminics sonst angegebenen. (Amer. J. Digest. Diseases. 17, IX [1950], J. Amer. Med. Ass. 146, 624 [1950]). — J. (1108)

Derivate des Diäthylen-triamins (I), die von Marxer und Miescher synthetisiert wurden, hemmen in spezifischer Weise die Ganglion-Synapsen des autonomen Nervensystems und sind damit zur medikamentösen Dämpfung sympathischer oder parasympathischer Erregungen anwendbar.

Der Grundtyp dieser „ganglionie blockers“ ist das Tetra-äthyl-ammonium-bromid. Ihm an Wirksamkeit stark überlegen und zugleich das wirksamste aus der Reihe der geprüften Diäthylen-triamine ist das N,N,N',N' -3-Pentamethyl- N,N' -diäthyl-3-aza-penten-1,5-diamin-dibromid, CIBA 9295 ($R,R' = CH_3$; $R'' = C_2H_5$), es ist zudem weniger giftig und besitzt eine längere Wirkungsdauer. In Konzentrationen, kleiner als $1/1000$ der akut toxischen Dosis (DL_{50} (Kaninchen) 75 mg/Kg i. v.; 160 mg/Kg s. c.), senkt es den Blutdruck und die Puls-Frequenz bei gleichzeitiger Erhöhung des Stromvolumens in den Extremitäten. Reizung der glatten Muskulatur war nicht festzustellen. Es hemmt die Synapsen-erregende Wirkung des Nicotins (Antinicotin-Effekt). CIBA 9295 löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion. (Experientia 6, 351 [1950]). — J. (1153)

Aryl-cycloalkyl-amine als Sympathicomimetica wurden von A. Burger und Mitarb. durch Ringerweiterung mit Diazomethan und Phenyl-diazomethan dargestellt. Aus Cyclohexanon wurde 2-Phenyl-cycloheptanon ($K_p 133/37^{\circ}$) erhalten, das die Bucherer-Reaktion mit Sulfit und Ammoniak zum 2-Phenyl-cycloheptyl-amin (I) eingeht und sich zum 5,5 (2'-Phenyl-hexamethylen)-hydantoin kondensieren lässt. Struktur-analoge des Methadons erhält man durch Mannich-Reaktion des 2,2-Diphenyl-cyclohexanons mit sek. Aminen. Die entstehenden 6-Dialkyl-

(I) aminomethyl-2,2-diphenyl-cyclohexanone (II) (Dimethyl: Fp 106/107°; Morphinolomethyl: Fp 160°) können zu den entspr. Alkoholen mit Aluminium-alkoholat reduziert werden. Die Ausbeuten bei sämtlichen Schritten sind gut. (Science 112, 306 [1950]). — J. (1140)

Aminoguanidin als Aktivator der biologischen Formaldehydoxydation erkannte Bernheim. Rattenlebersuspensionen oxydieren Formaldehyd erst nach gewisser Latenzzeit, die der Konzentration des Formaldehyds proportional ist. Die Oxydation verläuft rasch bis zu Ameisensäure, dann langsamer zu CO_2 und H_2O . Gewaschene Suspensionen können Formaldehyd nicht oxydieren. Der Autor nimmt u. a. an, daß Formaldehyd zunächst mit einer auswaschbaren Substanz, wahrscheinlich einer Amino-Verbindung, reagiere und erst gebunden der Oxydation unterliegen könne. Von zahlreichen geprüften Substanzen steigt nur Aminoguanidin die Oxydation von Formaldehyd durch Rattenlebersuspension. Amino-

guanidin reagiert dabei offenbar mit Formaldehyd zu einer Zwischenverbindung; die Aktivität ist am größten, wenn das Verhältnis Aminoguanidin/Formaldehyd ~ 1 ist. Aminoguanidin ermöglicht überdies auch die Formaldehydoxydation gewaschener Suspensionen bis zur Formiat-Stufe. Daher wird auch die Oxydation der Ameisensäure in ungewaschenen Suspensionen durch Aminoguanidin nicht beeinflußt. Aminoguanidin ist Substrat-spezifisch; bei der Oxydation von Acetaldehyd spielt es keine Rolle. Es wird vermutet, daß eine ähnliche Substanz, vielleicht auch Aminoguanidin selbst, der natürliche Aktivator der Formaldehydoxydase ist. (J. biol. Chemistry 186, 225 [1950]). — MÖ. (1097)

Uracil-desoxyribosid bei der enzymatischen Hydrolyse der Herings-Sperma-Desoxy-ribo-nucleinsäure fanden C. A. Dekker und A. R. Todd. Es entsteht vermutlich durch enzymatische Desaminierung der entspr. Cytosin-Verbindung, da Uracil sonst nicht in Desoxy-ribo-nucleinsäure gefunden wird. Die im Handel erhältlichen Thymo-nucleinsäuren enthalten jedoch von der Aufarbeitung her beträchtliche Mengen Uracil, während ihr Cytosin-Gehalt gering ist. Uracil-Desoxyribosid schmilzt bei 163° , läßt sich aus 95 proz. Alkohol umkristallisieren und gibt langsam eine positive Dische-Reaktion mit Diphenylamin. Der R_f -Wert gegen Thymidin beträgt in Isopropanol/2 nHCl 0.94. (Nature [London] 166, 557 [1950]). — J. (1139)

Die immunspezifische Kapselsubstanz der Milzbrand-Bazillen (B. anthrax) und die serologisch identische Substanz verschiedener Sporeträger der Gattung *Bacillus mesentericus* konnte von Ivanovics und Bruckner (Naturwiss. 25, 250 [1937]) chemisch einheitlich abgetrennt werden. Aus neuen Untersuchungen unter Anwendung der zweidimensionalen Papierchromatographie an Schleicher und Schüll-Papier Nr. 604 mit Butanol/Wasser/Essigsäure oder Phenol/Wasser unter Zusatz von 0.1% Ammoniak und Kaliumcyanid und Kupron zur Bindung störender Metallionen konnte G. Pongor folgern, daß die Substanz ein nur aus D(-)-Glutaminsäure-Resten aufgebautes Polypeptid ist, das durch α -Peptid-Bindungen verknüpft ist. 13–15% der γ -ständigen Carboxyl-Gruppen liegen zu Pyrrolidon-Ringen verknüpft vor. Diese konnten durch die Papierchromatographie nicht sicher nachgewiesen werden. D(-)-Glutaminsäure, die sonst nicht in der Natur vorkommt, kann durch einfache Hydrolyse in 86 proz. Ausbeute aus der Kapselsubstanz isoliert werden. (Experientia 6, 421 [1950]). — J. (1141)

Zur Routine-Bestimmung der Serumeiweiß-Körper wird die Elektrophorese auf Filter-Papier nach Turba und Enenkel (Naturwiss. 37, 93 [1950]) von G. Körper als einfaches Verfahren verwendet. Auf die Mitte eines 5×30 cm großen Filterpapier-Streifens werden 15 mm^3 Serum in Form eines schmalen Querstriches aufgetragen und der Streifen mit Veronal-Puffer $pH = 8.6$ getränkt. Er wird dann in einer feuchten Kammer so aufgespannt, daß seine überhängenden Enden in Gefäße mit Pufferlösung eintauchen, die die Kohlelektronen enthalten. Ein Ton-Diaphragma verhindert störende pH -Verschiebung durch Ionenwanderung. Es wird ein Gleichstrom von 120 – 130 Volt und $1,5$ – $2,5$ m Amp 20 h angelegt. Der Nachweis erfolgt durch selektives Anfärben der Eiweiß-Fraktionen mit Azokarmin. Die quantitative Auswertung geschieht nach Elution des Farbstoffes mit $n/10$ Natronlauge aus den ausgeschnittenen Einzel-Fraktionen photometrisch. Die so gewonnenen Werte normaler und pathologischer Seren sind durchaus vergleichbar, die durch die Elektrophorese nach Tiselius und Antweiler erhalten werden. Für normales Serum ergibt sich folgende Zusammensetzung, wobei die Fehlerbreite in Klammern angegeben ist. Albumin 57,8% ($\pm 1.0\%$); α_1 -Globulin 4,5% ($\pm 0.3\%$); α_2 -Globulin 8,2% ($\pm 0.7\%$); β -Globulin 9,6% ($\pm 0.75\%$); γ -Globulin 19,9% ($\pm 1.05\%$). Die Differenzierung anderer Protein-Gemische ist ebenfalls leicht auszuführen. (Klin. Wschr. 28, 693 [1950]). — J. (1107)

Zustand und Eigenschaften homöopathischer Verreibungen werden durch neue physikalisch-chemische Grenzflächenbetrachtungen nach H. Erbring in dem Sinne diskutiert, daß durch den Verreibungsorgang Materie in einen Zustand hoher Grenzflächenentfaltung mit veränderten physikalischen Eigenschaften gebracht wird. So ergeben z. B. die Röntgendigramme von Milchzucker, daß mit zunehmender Mahldauer die ursprüngliche Struktur zerstört wird. Dieser kristallographische Zusammenbruch der Grenzfläche führt zu Änderungen des Gesamtenergieinhalts, die sich durch Messen der Lösungswärme nachweisen lassen und zu sehr großer Oberflächentendenz gegenüber manchen Arzneimitteln führen. Bei Schwefel, dessen Grenzfläche normal hydrophob ist, kann man durch Achat-Mörserung hydrophile Grenzflächen schaffen. Der Arzneistoff verhält sich an den Grenzflächen der Arzneiträger wie ein zweidimensionales Gas, dem durchaus Bewegungsmöglichkeit verbleibt. Die hohe Grenzflächenentfaltung fördert Adsorption, katalytische Wirksamkeit, Reaktionsbereitschaft und auch die Resorbierbarkeit beträchtlich. (Arzt u. Patient 63, 450/53 [1950]). — W. (1115)

Eine Methode zur Synthese höherer Homologer von Carbonyl-Verbindungen, Berichtigung (vgl. diese Ztschr. 63, 81 [1951]). Die Strukturformeln müssen wie folgt lauten:

