

Diese erzeugt nämlich durch Kernprozesse ^3T , das in ^3He zerfällt. Neben der Möglichkeit, aus relativen Schwankungen des ^3He -Gehalts die Schwankungen der Höhenstrahlintensität in anderen kosmischen Gebieten oder zu früheren Zeiten zu untersuchen, bieten sich hier noch viele Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen. *M-L*
[VB 308]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

3. Arbeitstagung der Südwestdeutschen Arbeitsgemeinschaft

Weinheim/Bergstr. am 23. und 24. April 1951

R. GRAU, Kulmbach: Die Bestimmung des Bindegewebes im Fleisch.

Bindegewebsproteine werden von Pepsin-Salzsäure unter nicht optimalen Bedingungen bei 30° C kaum angegriffen, während Muskelproteine dabei fast vollständig in Lösung gehen. Versuche mit Mischungen aus Muskelfleisch und Bindegewebe ergaben, daß zwischen dem Bindegewebsstickstoff und dem Stickstoff-Gehalt der Trichloressigsäure-Fällung des verdauten und in Lösung gegangenen Anteils der Probe eine lineare Beziehung besteht. Der Bindegewebsanteil einer Fleischprobe läßt sich daher aus dem Gesamtstickstoff und dem Stickstoff-Gehalt der Trichloressigsäure-Fällung mit Hilfe einer empirischen Formel ermitteln. Genauigkeit des Verfahrens: $\pm 2\%$.

W. DIEMAIR, Frankfurt/M.: Isotope und mikrobiologische Forschung.

Der Einfluß radioaktiven Phosphors auf das Wachstum, den Stoffwechsel und die Morphologie von Mikroorganismen wurde am Beispiel von raschwüchsigen Nährhefen (*Torula utilis*) studiert. Zahlreiche Versuche zeigten, daß ^{32}P in größerer Menge aufgenommen wird als ^{31}P , daß aber der gesamte Gärverlauf bei optimalen Substratbedingungen (N : C-Relation = 1 : 10, P : N-Relation = 1 : 16) gehemmt wird. Auffällig sind die morphologischen Veränderungen, die von der P : N-Relation und von der Konzentration von ^{32}P abhängen. Bei *Torula utilis* treten kugelige Tochterzellen auf, die schlauchartig werden und unter Auflösung der Querwände in eine mycelare Form übergehen; diese zeigt wieder Sprossungsvermögen.

Aussprache:

Bergner, Stuttgart: Werden die morphologischen Veränderungen durch die Radioaktivität von ^{32}P ausgelöst oder durch die unterschiedliche Diffusion von ^{32}P und ^{31}P ? Wenn Mutationen auch durch nicht radioaktive Isotope hervorgerufen würden, könnten u. U. natürliche und synthetische Produkte (Alkohol, Essigsäure usw.), die sich z. T. durch ihr Isotopenverhältnis unterscheiden, auf mikrobiologischem Wege differenziert werden. *Vortr.:* Nach amerikanischen Arbeiten scheinen Veränderungen bei den Phosphorlipiden und -proteinen einzutreten. *Hennig, Geisenheim:* Bleibt bei *Torula utilis* beobachtete Schlauchbildung auch in weiteren Zuchtukturen bestehen oder wurde die ursprüngliche Form zurückgebildet? *Vortr.:* Während einer mehrwöchentlichen Beobachtung war dies nicht der Fall.

H. KAISER, Stuttgart: Die toxikologische Bedeutung organischer Phosphor-Verbindungen.

Ein Selbstmord mit E 605 (Parathion; Thiophos) ergab als typisches Vergiftungsbild torkelnden Gang, Magenkrämpfe, Schreien, klonische Krämpfe und Tod nach 40 Min. Für den toxikologischen Nachweis kommt u. a. die intensive Gelbfärbung des Magensaftes auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge (Nitrophenol-Reaktion) in Betracht. E 838 (Potasan) zeigt als Thiophosphorsäure-ester des 4-Methyl-7-oxycumarins im alkalischen Medium die gleiche blaue Fluoreszenz wie das β -Methylumbelliferon und kann auf diese Weise noch in großer Verdünnung erkannt werden.

H. POPP, Frankfurt/M.: Die derzeitige Untersuchung und Beurteilung von Eierteigwaren.

Die Lecithin-Phosphorsäure-Methode zur Ermittlung des Eigehalts von Eierteigwaren scheint unzuverlässig zu sein, da bei der heute üblichen Teigwarenherstellung mit Schneckenpressen die Alkohollöslichkeit des Lecithins wahrscheinlich durch den hohen Druck herabgesetzt wird. Es wird daher vorgeschlagen, den Eigehalt durch die stufenphotometrische Cholesterin-Bestimmung nach *Riffart* und *Kühn* zu bestimmen und auch den Fettgehalt zur Beurteilung heranzuziehen.

Aussprache:

Rossmann, Wiesbaden: Eingehende Versuche haben gezeigt, daß die Lecithin-Phosphorsäure-Methode nur dann richtige Werte liefert, wenn man die gemahlenden Teigwaren vor der Extraktion mit 20% Wasser quellen läßt. Dadurch wird der Rückgang des extrahierbaren Lecithins wieder aufgehoben. *Vortr.:* Diese Versuche widersprechen den bisherigen Erfahrungen, wonach richtige Werte nur erhalten werden, wenn völlig wasserfrei gearbeitet wird. *Lindemann, Mannheim:* Nach eigenen Erfahrungen ergab die Lecithin-Phosphorsäure-Methode auch bei solchen Teigwaren, die mit Pressen hergestellt wurden, einwandfreie Werte.

J. EISENBRAND, Saarbrücken: Über die Anwendung von Fluoreszenzreaktionen in der Lebensmittelchemie.

Nichtfluoreszierende Azofarbstoffe können durch Abbau in fluoreszierende Verbindungen überführt und so identifiziert werden. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure können aus den zur Lebensmittelfärbung benutzten Azofarbstoffen folgende Spaltstücke entstehen: 1. nur Naphthylamino-sulfosäuren (z. B. Neucocin), 2. ein Naphthylamin und eine Naphthylamino-sulfosäure (z. B. Bordeaux B und Ponceau krist.), 3. ein Aminophenol oder -naphthol und eine Naphthylamino-sulfosäure. Im Fall 1 fluoresziert die alkalische Lösung stark, mit Äther ist nichts ausschüttelbar, im 2. Fall ist aus der stark fluoreszierenden Lösung ein ebenfalls stark fluoreszierender Stoff mit Äther ausschüttelbar, im 3. Fall ist aus bicarbonatalkalischer Lösung ein stark fluoreszierender Stoff ausschüttelbar.

Aussprache:

Auf Anfrage bemerkt *Eisenbrand*, daß die Fluoreszenzintensität durch Anwendung von kurzwelligem Licht von 313 m μ (Bäckström-Filter) oder 253,7 m μ (Niedervoltquecksilberlampen) erheblich verstärkt werden kann. *B.* [VB 307]

Rundschau

Das $^{242}\text{Curium}$ spaltet sich spontan in zwei annähernd gleich große Teile, ähnlich der Spaltung des ^{235}U . Die Halbwertszeit dieser Spaltung beträgt $(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^6$ Jahre, während der normale α -Zerfall des ^{242}Cm eine Halbwertszeit von 162,5 Tagen zeigt. Die chemische Natur der Bruchstücke ist noch unbekannt, doch ist die Energie des leichteren Teils etwa 94 MeV, die des schwereren etwa 66 MeV. (Physikal. Blätter 7, 366 [1951]). — *Bo.* (226)

Die Brechungsindizes flüssiger organischer Verbindungen aus molekularen Brechungskoeffizienten der Einzelbindungen berechnen *A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery* und *J. Leicester*. Die Beiträge der verschiedenen Bindungen zum Brechungsindex sind auffallend konstant und erlauben seine Ermittlung aus den mol. Brechungskoeffizienten, M_{n0}^0 mit einer Genauigkeit von mindestens 1%. Als Werte für die einzelnen Bindungen werden angegeben:

C—H	3,87	C—S	32,84
C—C	12,86	C=S	65,02
C=C	19,63	C=N	14,51
C=C (endständig)	25,04	C=N	24,12
C—C (Cyclopropan)	11,27	C=N	30,01
C—C (Cyclobutan)	11,98	O—H (Alkohole)	12,66
C—C (Cyclopentan)	11,98	O—H (Säuren)	10,54
C—C (Cyclohexan)	12,24	S—H	42,07
Car—Car	15,67	S—S	48,58
C—F	28,27	S=O	37,13
C—Cl	56,80	S=O	17,80
C—Br	124,51	N—H	7,26
C—J	202,27	N—O	18,82
C—O (Äther)	17,73	N—O	25,27
C—O (Acetale)	17,62	N=O	32,26
C=O	29,39	N—N	16,81
C=O (Methylketone)	29,50	N=N	25,72

(Chem. a. Ind. 1951, 376). — *Ma.* (167)

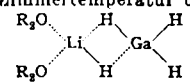
Die *Bargersche Mikro-Molekulargewichtsmethode* gibt nur bei wäßrigen Lösungen kapillarinaktiver Stoffe annähernd richtige Werte. Man schließt bekanntlich bei dieser Methode Lösungen verschiedener Konzentration in einer Glaskapillare ein und beobachtet das Wandern des Tropfens mit dem niedrigsten Dampfdruck. Es handelt sich dabei weniger um eine isotherme Destillation, als um eine „Diffusion des Lösemittels“, da das Wandern erst zum Stillstand kommt, wenn mehr Lösemittel, als zum Konzentrationsausgleich notwendig, herüberdestilliert ist. Bei einer Diffusion scheint sich der gelöste Stoff entgegen dem Konzentrations-Gefälle zu bewegen. *B. Hargitay* versucht, den Vorgang von der Seite der Oberflächenspannung zu diskutieren. Kapillar-inaktive Stoffe erhöhen die Oberflächen-Spannung der Lösung, indem sie an der Oberfläche negativ adsorbiert, d. h. verdünnt werden. Daher ist die Oberflächenspannung in solchen Lösungen höherer Konzentration (C) größer als in verdünnten (c). Daraus resultiert eine Zug-Kraft $c \rightarrow C$ auf die Oberfläche des Flüssigkeitsfilms zwischen den Tropfen. Diese hat wegen der endlichen Viscosität des Films eine Strömung zur Folge, und der konzentriertere Tropfen (C) wird verdünnt, da bevorzugt Lösemittel transportiert wird. Die Strömung wird länger anhalten, als bei einer isothermen Destillation zu erwarten wäre, da in den unteren Schichten des Films auch Gelöstes mitwandert. Umgekehrt ergibt sich bei der Untersuchung kapillaraktiver, sich in der Oberfläche anreichernder Stoffe, ein Wandern entgegen dem Konzentrations-Gefälle. Es wird also vorgetäuscht, daß beispielsweise Wasser einen geringeren Dampfdruck habe, als Seifenlösung. Die *Bargersche Methode* gibt also bei wäßrigen Lösungen, die kapillaraktive Substanzen enthalten, keine zuverlässigen Werte. Die meisten biologischen Lösungen sind solche, und die an ihnen erhaltenen Resultate sind mit entspr. Vorsicht zu behandeln. Bei ihnen sind die statischen Methoden den dynamischen vorzuziehen. (Experientia 7, 214 [1951]). — *J.* (98)

Die Extraktion von Cer-IV-nitrat aus einem Gemisch der Lanthaniden-nitrate gelingt leicht mit Äthyläther, wenn die Salzlösung 5—6n an Salpetersäure ist und das Solvens kein Peroxyd enthält, berichtet *A. W. Wylie*. Das Verfahren kann auch für kleine Mengen Cer angewandt werden.

den, um es aus Gemischen in reinem Zustand zu gewinnen. Cer löst sich als $H_2[Ce(NO_3)_6]$ oder als ein Gemisch dieser Verbindung mit $H[Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O]$ in Äther, die anderen Lanthanidnitratre wirken „aussalzend“ auf den Komplex. Bei der Untersuchung der Extraktion in anderen Solventien ergab sich, daß nur solche Lösungsmittel Cer extrahieren, welche aus wässriger Lösung HNO_3 leicht extrahieren. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1474). —C. (133)

Zur quantitativen Trennung von Wolfram und Molybdän wird 1-Amino-4-p-aminophenyl-naphthalin von R. Belcher und A. J. Nutten verwendet. Ist die Lösung 0,7n an HCl , so fällt nur Wolfram, Molybdän wird nicht mitgerissen. Störend wirkt Fe^{3+} und oxydierende Agenzien, die einen blau-grünen Niederschlag geben. Es stören nicht: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1516). —C. (132)

Lithium-gallium-wasserstoff, $LiGaH_4$, und Gallium-aluminium-wasserstoff, $Ga(AlH_4)_3$, stellten E. Wiberg und M. Schmidt dar. Galliumchlorid bildet mit Lithiumhydrid in Äther bei Zimmertemperatur das ätherlösliche $LiGaH_4$. Dies wurde als Ätherat



isoliert. Es zerfällt beim Erwärmen auf 150° und reagiert mit Wasser heftig unter Wasserstoff-Entwicklung. Es wirkt stark reduzierend, aber gemäßiger als Lithium-aluminiumhydrid. Der ätherlösliche $Ga(AlH_4)_3$ entsteht aus $GaCl_3$ und $LiAlH_4$. Er hat analog dem Aluminium-boranat homöopolare

Struktur mit Wasserstoff-Brücken: $Ga \left(\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad Al \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \end{array} \right)_3$. Die Verbindung zerfällt leicht in Aluminium-hydrid und Gallium-hydrid, das als Ätherat $GaH_3 \cdot OR_2$ in Form farbloser Kristalle erhalten wird. (Z. Naturforsch. 6b, 171 [1951]). —J. (104)

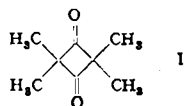
Die Herkunft des Sauerstoffs bei der Reaktion von Wasserstoffsauerstoff mit Permanganat wurde von P. Baertschi durch mit isotopem Sauerstoff angereichertes Wasser und Permanganat untersucht. Der Reaktion liegt folgende Brutto-Reaktion zu Grunde: $5 H_2O_2 + 2 MnO_4^- + 6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 O_2$. Das Isotopenverhältnis ist bei Verwendung von markiertem Wasser und Permanganat das gleiche wie bei unmarkiertem. Daraus folgt, daß der Sauerstoff tatsächlich, wie bisher unbewiesen angenommen, ausschließlich vom Wasserstoffsauerstoff geliefert wird und daß während seiner Entstehung kein Austausch mit dem im Wasser gebundenen Sauerstoff stattfindet. Bei der katalytischen Zersetzung ist dies ebenfalls der Fall; es treten jedoch Isotopen-Fraktionierungen auf, da nur die Hälfte des im Hydroperoxyd gebundenen Sauerstoffs entbunden wird. (Experientia 7, 215 [1951]). —J. (99)

Die Verwendung von Fluorsulfonsäure als dehydratisierendes Mittel bei Cyclisierungen empfehlen W. Baker, G. E. Coates und F. Glockling. Sie bildet weniger teerige Nebenprodukte als andere Cyclisierungsmittel, und die Reaktionen sind im Gegensatz zu denen mit H_2F_2 in Glasgefäßen möglich. Aus β -Phenyl-propionsäure, γ -Phenyl-buttersäure, Phenylbernsteinsäure und o-Benzoyl-benzoesäure wurden bei 100, 15, 100 und 100° Indanon-(1), α -Tetralon, 3-Ketoidan-1-carbonsäure und Anthrachinon in 68–86%iger Ausbeute erhalten. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1376). —Ma. (163)

Reindarstellung und Konstitutionsermittlung der aus Bortrifluorid und Essigsäure entstehenden 1:1-Verbindung untersuchten N. N. Greenwood, R. L. Martin und H. J. Emeléus (vgl. auch Meerwein u. Panwitz, J. prakt. Chemie 141, 123 [1934]). Die Verbindung wurde durch Einleiten von BF_3 in Eisessig bei Raumtemperatur dargestellt und durch fraktionierte Auskristallisation rein erhalten (Fp $37,5^\circ$). Sie bildet farblose, wohlgeformte Kristalle, die an feuchter Luft sofort hydrolysieren, und ist der Zusammensetzung nach, in Übereinstimmung mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, Acetoxytrifluorbor-säure, $H(BF_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)$. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1328). —Ma. (160)

Die Umsetzung von Diazomethanen mit Persäuren und Benzochinon-Derivaten untersuchten A. Schönberg und Mitarb. Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von 9-Diazo-fluoren und Perbenzoesäure entstanden Fluorenon und Benzoesäure. Die Umsetzung von Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinon mit Diazomethan und mit Diphenyl-diazomethan führte zu farblosen, gegen Säuren ziemlich beständigen Verbindungen, die 3,4,5,6-Halogen-1,2-methylenedioxybenzole darstellen. 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-methylenedioxybenzol, Fp ca. 171° , Ausbeute $> 80\%$; Brom-Verb. Fp 203° ($> 80\%$); 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-diphenylmethylenedioxybenzol, Fp 141° ($> 80\%$). (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1368). —Ma. (159)

Die Clemmensen- und Wolff-Kishner-Reduktion des Dimethylketen-dimeren (I) untersuchten H. L. Herzog und E. R. Buchman. Die Reduktion nach Wolff-Kishner liefert 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutan und eine Verbindung, die bei saurer Hydrolyse 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon (II) gibt. Die Clemmensen-Reduktion von I führt zu 2,4-Dimethyl-3-pentanone



und 2,5-Dimethyl-3-hexanon. (J. Org. Chemistry 16, 99 [1951]). —Ma. (166)

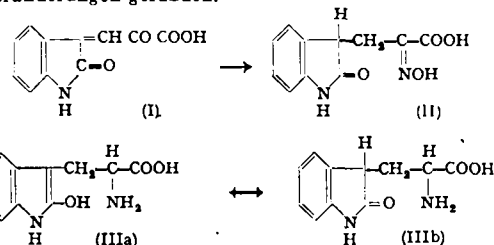
Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Alkylhalogeniden beschreiben S. R. Landauer u. H. N. Rydon. Triphenyl-phosphit-methojodid reagiert leicht mit Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Alkyljodide: $(PhO)_3PCH_2J + ROH \rightarrow RJ + PhOH + (PhO)_2POCH_3$. Es wurden die Jodide einer großen Zahl gesättigter und ungesättigter Alkohole, einschl. Cholesterin, sowie von Glykolen und Oxyestern dargestellt. Das Methojodid braucht nicht isoliert zu werden; es genügt Alkohol, Triphenylphosphit und Alkylhalogenid zu mischen und am Rückfluß zu erhitzen: $ROH + (PhO)_3P + R'Hal \rightarrow RHal + (PhO)_2POR' + PhOH$. Analog werden Alkylbromide und -chloride erhalten. Beim Einleiten von Halogenwasserstoffen in eine Mischung von Alkohol und Triphenylphosphit entstehen gleichfalls die Alkylhalogenide: $ROH + (PhO)_3P + HHal \rightarrow RHal + (PhO)_2POH + PhOH$. (Chem. a. Ind. 1951, 313; vgl. auch 1951, 687). —Ma. (165)

Die Darstellung radioaktiver D-Galaktose durch Photosynthese gelang W. Z. Hassid und E. W. Putman. Die Meeresalge *Iridaea laminarioides* bildet ein mit Alkohol extrahierbares, aus D-Galaktose und Glycerin bestehendes Galaktosid und ein alkoholunlösliches polymeres Galaktose-6-sulfat. Die Pflanze wurde 24 Stunden unter Belichtung einer Atmosphäre von radioaktivem $^{14}CO_2$ ausgesetzt, die beiden Verbindungen isoliert und zu ^{14}C -Galaktose und ^{14}C -Glycerin hydrolysiert. (Chem. Engng. News 29, 1512 [1951]). —Ma. (162)

Die elektrographische Trennung von den Isomeren α -Naphtholorange und β -Naphtholorange gelang H. Hoyer. Ausschlaggebend für die Trennung ist die Wasserstoff-Brücke des β -Naphtholorange, denn beim entspr. pH (10,5) ist diese Verbindung nur einfach ionisiert. Das α -Naphtholorange ionisiert aber auch an der OH-Gruppe und wandert daher unter dem Einfluß des elektrischen Feldes (vgl. Naturwiss. 37, 397 [1950]) weiter, so daß sich zwischen den Verbindungen eine leere Zone bildet. (Kolloid-Z. 122, 164 [1951]). —Bo. (157)

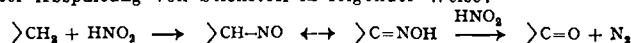
Die Konstitution von Strobopinin, Cryptostrobin, Strobobanksin und Strobochrysin, Bestandteile des Kernholzes von *Pinus strobus* L., konnten G. Lindstedt u. A. Misiorny aufklären. Das von Erdtman und Mitarb. beschriebene Strobopinin, $C_{16}H_{14}O_4$, und das isomere Cryptostrobin, deren Trennung papierchromatographisch gut möglich ist, sind 5,7-Dioxy-8-bzw. -6-methylflavanon, wobei die Stellung der Methyl-Gruppe noch nicht definitiv gesichert ist. Weiterhin wurden eine gelbe Substanz, Strobochrysin, $C_{16}H_{12}O_4$, Fp $285-288^\circ$, und eine farblose Verbindung, Strobobanksin, $C_{16}H_{14}O_5$, Fp $177-178^\circ$, isoliert. Sie stellen wahrscheinlich 5,7-Dioxy-6-methylflavanon und 3,5,7-Trioxo-6- oder -8-methylflavanon dar. (Acta Chem. Scand. 5, 1 [1951]). —Ma. (164)

Die Synthese des β -3-Oxindolyl-alanins (β -Oxy-Tryptophans) gelang J. Cornforth und Mitarbeitern. Isatin wird mit Brenztraubensäure-Ester in Gegenwart von Diäthylamin kondensiert und ergibt die tiefgefärbte 3-Isatyliden-brenztraubensäure (I, Fp 210°). I wird in wäßriger Lösung mit Natrium-dithionit zur 3-Oxindolyl-brenztraubensäure reduziert. Sie ist unbeständig und wird durch das gleichzeitig entstehende Sulfid stabilisiert. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 190° . Mit Hydroxylamin entsteht in 55% Ausbeute α -Oximino- β -3-oxindolyl-propionsäure (II, Fp $172/3^\circ$). Durch Reduktion des Oxims mit Natrium-Amalgam wurde DL-3-Oxytryptophan (IIIa) in 80–90% Ausbeute erhalten. Fp $241/2^\circ$, n_D^{20} Wert in Butanol-Essigsäure-Wasser 0,52, λ_{max} 250 $m\mu$, ϵ_{max} 7250. Die Spaltung in die Isomeren gelang noch nicht. β -Oxytryptophan (IIIb) liegt vermutlich als Lactam vor; es ist in Alkali sehr instabil. Beim Alkalisieren wurden spektroskopisch verschiedene reversible und irreversible Veränderungen gefunden.

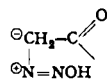


Die Ähnlichkeit der Spektren des Oxytryptophans und seiner Derivate und der Unterschied zu dem des Phalloidins legt es nahe, daß Oxytryptophan nicht als solches im Gift des Knollenblätterschwammes vorliegt, sondern erst bei der Hydrolyse des Peptids entsteht. (Biochemic. J. 48, 591, 598 [1951]). —J. (125)

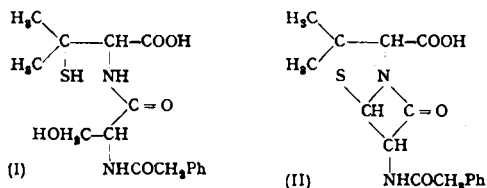
Glykokoll und Glykokollester geben bei der Van-Slyke-Nitrometer-Methode wesentlich höhere Stickstoff-Ausbeuten, als theoretisch nach der klassischen Gleichung $RNH_2 + HNO_2 \rightarrow ROH + H_2O + N_2$ erhalten werden könnten. M. A. Abdel-Akher und W. M. Sandstrom konnten aus der Reaktionsmischung Oxalsäure isolieren. Glykolsäure oder ihre Ester geben bei der Reaktion mit salpetriger Säure weder Stickstoff noch Oxalat, so daß der Extra-Stickstoff nicht durch deren Oxydation entstanden sein kann. Das abnorme Verhalten des Glykokolls, seiner Ester und endständiger Glycyl-Reste in Peptidketten beruht auf dem Angriff des Reagenses an der aktiven Methylen-Gruppe des Glycins. Dabei entsteht ein Nitroso-Derivat, das sich zum Oxim umlagert. Dies kann durch weitere salpetrige Säure zur Carbonyl-Gruppe oxydiert werden unter Abspaltung von Stickstoff in folgender Weise:



Die Nitrosierung tritt vor der Oxydierung der freien Amino-Gruppe ein. Dabei entsteht zunächst das Carbenium-Ion, das einem nucleophilen Angriff zugänglich ist. N-substituierte Glycin-Derivate können keinen Extrastickstoff geben, da bei ihnen die Ausbildung der polaren Form nicht möglich ist. (Arch. Biochem. 30, 407 [1951]). —J. (103)



N-(N'-Phenylacetyl-seryl)-d-penicillamine⁻ (I), die möglichen biologischen Vorgänger des Benzylpenicillins (II) wurden von W. Baker und W. D. Ollis aus N-Phenylacetyl-d,l-serylazid und d-Penicillamin-methylester über die diastereomeren N-(N'-Phenylacetyl-l-seryl)- und N-(N'-Phenylacetyl-d-seryl)-d-penicillamin-methylester hergestellt. Die freien Dipeptide konnten nicht kristallisiert erhalten werden, sie zeigen eine intensive blaue FeCl₃-Reaktion. Sie erhöhen nicht die biochemische Penicillinproduktion und werden auch in vivo nicht in Penicillin umgewandelt.

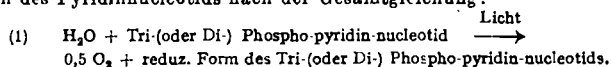


J. Chem. Soc. 1951, 556. —C.

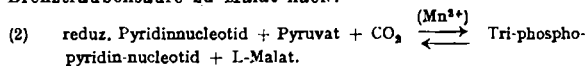
(10)

Plumericin, ein wirksames Fungizid aus *Plumeria multiflora*, isolierten J. E. Little und D. B. Johnstone durch Alkohol-Extraktion der getrockneten Wurzeln, die ca. 0,81% Plumericin enthalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, Fp 212°; $[\alpha]_D^{20} = +204^\circ$. Plumericin ist ein dreifach ungesättigtes Lacton, das eine Methoxyl- und eine C-Alkyl-Gruppe enthält; die Summenformel ist C₁₅H₁₄O₆. Die Verbindung ist nicht nur gegen die verschiedenen Pilze hochwirksam, sondern auch gegen eine große Zahl gram-positiver Bakterien, darunter *Mycobacterium tuberculosis* 607 und einige gram-negative, wie *Klebsiella pneumoniae* und *Proteus vulgaris*. (Arch. Biochem. 30, 445 [1951]). —J. (102)

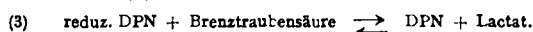
Chloroplasten katalysieren bei Belichtung die photochemische Reaktion des Pyridinnucleotids nach der Gesamtgleichung:



Diese Reaktion kann gekoppelt sein mit der Bindung von Kohlendioxyd an Brenztraubensäure zu Malat nach:



Diese Reaktion wird, wie W. Vishniac und S. Ochoa berichten, durch ein Enzym vermittelt, das sich auch im Gewebe höherer Pflanzen findet. Ein solcher Mechanismus der Kohlendioxyd-Bindung und -Reduktion kann bei der Photosynthese eine Rolle spielen und läßt sich tatsächlich in vitro durchführen, wenn ein Gemisch von Brenztraubensäure, Kohlendioxyd, TPN, Mangansalz und Malase-Enzym in Gegenwart von Chloroplasten belichtet wird. Es entsteht Malat; nicht jedoch im Dunkeln oder bei Abwesenheit der Fermente. Die photochemische Reduktionswirkung der Grana auf DPN läßt sich auch mit der Reduktion von Pyruvat zu Lactat in Gegenwart von Kaninchenmuskel-Dehydrogenase nach Gleichung (3) koppeln:



Auch diese Reaktion verläuft nur im Licht und in Gegenwart der beiden Fermente. Es ist wahrscheinlich, daß auch in vivo die Reaktion (1) mit (2) oder (3) verbunden ist und so die reduktive Carboxylierung der Brenztraubensäure zu Malat oder ihre Reduktion zu Lactat vollbringt. Auch ohmo-synthetisierende Bakterien können die Kohlendioxyd-Fixierung mit der Oxydierung ihrer spezifischen Substrate durch die Pyridinnucleotide verknüpfen. (Nature [London] 167, 768 [1951]). —J. (94)

Blutgruppenspezifische Hämaggutinine aus Pflanzensamen. Extrakte aus bestimmten Leguminosen zeigen nach Untersuchungen von W. C. Boyd innerhalb einer einzigen Art Spezifität. So agglutinieren Lima-Bohnen nur A- und AB-Zellen, haben also das spezifische A-Antigen; andere Varietäten agglutinieren auch B-Zellen, und schließlich werden alle vier Blutgruppen durch Extrakte aus einer anderen Spezies, der „scarlet runner“-Bohne, agglutiniert. Auch die Untergruppen von A- und AB-Erythrozyten konnten erkannt und unterschieden werden. Diese spezifischen Agglutinine sind in den Pflanzen an ein Gen gebunden und vererblich. Ihr Vorkommen ist sowohl zur chemischen Aufklärung dieser Körperklasse wissenschaftlich interessant, wie auch praktisch als billige Quelle für die Blutgruppen-Substanzen, aus denen sie einfach herzustellen sind. (Science [New York] 113, 475 [1951]). —J. (100)

Gute Erfolge bei der Strahlentherapie der Schilddrüsenüberfunktion mit ¹³¹I schildert W. Horst. Unter völliger Schonung der Umgebung wird das Schilddrüsengewebe alleine einer wesentlich höheren Strahlendosis als bisher ausgesetzt. Die Dosierung muß aber individuell gesehen. Die Erfolgsziffer liegt bei 90%. Nachwirkungen wurden bisher nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wschr. 76, 1052 [1951]). —Bo. (227)

Fumarase aus Schweineherz kristallisierte V. Massey. Das Herz-Homogenisat wird bei pH 5,2 extrahiert und das Ferment an Calciumphosphat-Gel adsorbiert. Davon wird es bei pH 7,3 eluiert und aus der

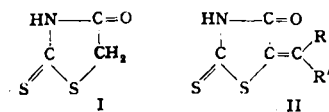
Lösung durch Fraktionierung mit Ammonsulfat gefällt. Aus dem letzten Konzentrat kristallisiert das Ferment in mikroskopischen Nadeln. Es ist in dest. Wasser löslich, gut dagegen in Salzlösungen vom pH 7,3. Das kristallisierte Ferment vermag je g und min bei 20° 0,55 Mol Fumarat in L-Malat umzuwandeln. Das Molekulargewicht beträgt 224000. (Nature [London] 167, 769 [1951]). —J. (95)

Varidase, ein totes Gewebe auflösendes Fermentpräparat, wurde in den Lederle Laboratorien von F. Ablondi entwickelt. Es stellt eine Kombination der Enzyme Streptokinase und Streptodornase dar, die von vielen Streptokokken, allerdings in sehr geringer Menge, gebildet werden. Nach dem Auffinden eines Bakterienstammes mit reicher Fermentbildung war eine technische Darstellung möglich. Varidase löst abgestorbenes Gewebe, Eiter, Blutgerinnsel usw. auf, während lebende Zellen nicht angegriffen werden. Das Präparat findet Verwendung in der Chirurgie zur Behandlung der Osteomyelitis, tuberkulöser Abszesse, infizierter Wunden, von Verbrennungen und zur Vorbereitung von Wunden für die übliche Behandlung. (Chem. Week 68, Nr. 24, 20 [1951]). —Ma. (145)

Tabletten aus Zinn, Zinnoxid und Zinnchlorid gegen Bandwürmer gab W. Hirte mit vorzüglichem Erfolg. Das unbegrenzt lagerfähige Präparat kann auch in all den Fällen unbedenklich gegeben werden, bei denen die sonst üblichen Wurmmittel kontraindiziert sind, zumal auch die Verträglichkeit sehr gut ist. Zinn wurde schon zu Zeiten des Paracelsus als Wurmmittel verwendet. (Dtsch. med. Wschr. 76, 1083 [1951]). —Bo. (228)

Neue Methoden zur Bestimmung des γ-Isomeren von Hexachloreyclohexan werden von J. D. Fairing bzw. M. S. Schechter angegeben. Bei der ersten Methode, die bis 1 γ erfaßt, wird die Substanz mit einem Lösungsmittel extrahiert und am Rückfluß mit überschüssigem Anilin zwecks Bildung von Dichlor-diphenylamin erhitzt, das bei Behandlung mit V₂O₅ in H₂SO₄ eine intensive Violettfärbung gibt. Bei der zweiten Methode, die bis 5 γ anspricht, wird die Probe in Essigsäure mit granuliertem Zink am Rückfluß gekocht, das gebildete Benzol in einer Nitrierungsmischung absorbiert und in m-Dinitrobenzol übergeführt. Bei Einwirkung von Methyläthylketon/Alkali entsteht eine violettrote Färbung. Andere Substanzen sollen bei beiden Methoden nicht stören. (Chem. Engng. News 29, 1491 [1951]). —Ma. (168)

Fäulnis- und schimmelverhütende Rhodanin-Derivate stellten F. C. Brown und Ch. K. Bradsher her. Während Rhodanin (I) Baumwollgewebe keinen Schutz gegen Schimmel und Fäulnis verleiht, geben Kondensationsprodukte (II) mit Aldehyden oder Ketonen eine deutliche Schutzwirkung. Die Verbindungen enthalten die Gruppierung



gen verhütete bei der Prüfung mit Reinkulturen eine Schädigung des Gewebes. Beim Vergrabungstest wirkten 18 Substanzen in gleich günstiger Weise. Im 4-Wochen-Erdtest waren am wirksamsten: 2-Thenyliden-, p-Methyl-oclohexyliden-, n-Amylhexyliden-, o-Methylcyclohexyliden- und p-Chlorbenzyliden-rhodanin. (Nature [London] 168, 171 [1951]). —Ma. (158)

Planung und finanzielle Kontrolle der industriellen Forschung war Thema einer Tagung, die vom F. B. I. Industrial Research Committee vom 10.-12. 11. 1950 in Ashorne Hill abgehalten und über die vom Veranstalter, der Federation of British Industries, 21, Tothill Street, London, S.W. 1, soeben ein 88 S. starker Bericht veröffentlicht wurde. An der Tagung nahmen die Leiter der Forschungsabteilungen und die wissenschaftlichen bzw. technischen Direktoren der großen britischen Konzerne teil. In Vorträgen und Diskussionen wurden u. a. behandelt: Wer — abgesehen vom Leiter der Forschungsabteilung — soll das Forschungsprogramm einer Firma bestimmen? Wieviel soll die Fabrikation bzw. die Verkaufsabteilung mitbestimmen? Welchen Wert hat die Marktforschung als Richtungsweiser für die industrielle Forschung? Einstimmig abgelehnt wurde es, die Anzahl oder den wirtschaftlichen Wert der aus einer Forschungsabteilung hervorgegangenen Patente als Maßstab für den Wert dieser Abteilung anzusetzen. Die Kosten für eine Forschungsabteilung setzen sich nach C. Paine, dem Leiter der Forschungsabteilung der I. C. I., üblicherweise wie folgt zusammen: 65-75% für Gehälter, 5% für Löhne, 3% für Strom, Gas usw., 8% für Reparaturen und Instandhaltung, 3% für Spezialapparate, 9% für Rohstoffe, 1% für Reisen. Der überragende Anteil der geistigen Arbeit an jeder Versuchsanlage ergibt sich ein völlig anderes Bild: 30-40% für Apparaturen, bedeutend höhere Löhne und Rohstoffkosten. (Chem. Trade J. 129, 247 u. 338 [1951]). —z. (232)