

noch bei Gegenwart genügender Wassermengen erreicht, so verkleistert die gesamte Stärke, wobei die im Korninnern enthaltene Amylose kolloidal verflüssigt wird, und die Amylopektin-Hüllen gesprengt werden. Auch die Amylopektin-Hüllen der verkleisten Stärke sind plastisch-elastisch und haben im Gebäck eine gerüstbildende Funktion. Da die Großkörner leichter verkleistern als die Kleinkörner, kommt den Großkörnern vor allem die Aufgabe zu, das Protein beim Gerüstbau des Gebäcks zu unterstützen.

F. MARTENS, Hamburg-Blankenese: Über Senf.

Handelsüblicher Senf enthält etwa 16–18% kochsalzfreie Trockenmasse, 0,94–1,85% Allylsenföl, 7–12% Rohfaser und, von unvermeidbaren Verunreinigungen der Senfsaat herrührend, bis zu 10% Stärke. Streckung mit Wasser unter Verwendung von Dickungsmitteln, künstliche Schärfung mit Allylsenföl, Beimischung der bei der Herstellung von Dijon-Senf aus geschälter Senfsaat abfallenden, rohfaserreichen Senfkleie und Verdickung mit Stärke geben sich durch Veränderungen im Analysenbild zu erkennen. Mehr als 33 mg% freie SO₂ deuten auf übertriebene Bleichung mit Schwefelkohlenstoff hin, bei der bisweilen zur Tarnung der gebildeten Schwefelsäure als Gips Calciumchlorid unzulässigerweise zugesetzt wird.

Aussprache:

Auf Anfrage von Bergner, ob Konservierung des Senfs notwendig ist, teilt Vortr. mit, daß einige Bakterien der Konservierungskraft des Allylsenföls widerstehen.

B. RÖSSLER, Krefeld: Besprechungen mit dem deutschen Städetag.

Der Städetag empfiehlt aus Gründen der Vereinfachung und Ersparnis die Zusammenfassung aller kommunalen Gesundheitseinrichtungen unter ein Dezernat. Eine Unterstellung der Chemischen Untersuchungsämter unter die Gesundheitsämter ist damit weder beabsichtigt, noch wird eine solche als erwünscht angesehen.

B. KRATZ, Siegen: Über die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz.

Lebensmittelkontrolle kraft Bundesgesetz, dessen Vollzug den Kantonen obliegt, wobei aber die kantonalen Vollzugsbestimmungen der Genehmigung des Bundesrats unterliegen. Die Probenahme und die Beurteilung der Einzelhandelsbetriebe wird von besonders geschulten, den Untersuchungsämtern unmittelbar unterstellten hauptamtlichen Lebensmittelkontrolleuren durchgeführt, während in Deutschland hauptamtliche Probemacher bis jetzt nur bei der Weinkontrolle tätig sind. [VB 331]

Rundschau

Die Molekelspektren von T₂ und TH sind von G. H. Dieke und F. S. Tomkins in 58 Banden mit über 1150 Linien festgelegt worden. Die Dispersion für die Aufnahmen betrug zwischen 3000 und 5000 Å, 0,6 Å/mm, zwischen 5000 und 9000 Å 1,2 Å/mm und zwischen 9000 und 12000 Å 5 Å/mm und lag damit sehr hoch. Durch die Untersuchungen ist das Spektrum der Tritium-Molekels das am besten bekannte aller Wasserstoff-Molekelspektren, einschließlich des H₂, geworden. (Physic. Rev. 82, 797/807 [1951]). —W. (309)

Die Schmelzdiagramme der binären Systeme H₂SeO₄·H₂SO₄, H₂SeO₄·H₂O·H₂SO₄·H₂O und H₂SeO₄·4H₂O·H₂SO₄·4H₂O untersuchten A. F. Kapustinsski und A. N. Shdanowa. Die Diagramme der beiden ersten Paare zeigen bei einem H₂SeO₄-Gehalt von 16 bzw. einem H₂SeO₄·H₂O-Gehalt von 37,5 Gew.% ein bei 3,2° bzw. 5° schmelzendes Eutektikum. Das 3. Substanzpaar dagegen liefert eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen. Die Tetrahydrate sind demnach isomorph, da sich bei stärkerer Hydratation die Strukturunterschiede der beiden Komplexe immer mehr verwischen. (J. Angew. Chem. [russ.] 24, 981–84 [1951]; vgl. auch 24, 658–61 [1951]). —Ma. (299)

Hydrazin-Nickelperchlorat ist äußerst gefährlich, wie Maisen und Schwarzenbach mitteilen. Die explosiven Eigenschaften von Metall-hydrazinkomplexen sind zwar in der Literatur beschrieben, es war aber bisher nicht bekannt, daß der Nickelkomplex selbst in verdünnter Suspension bei bloßer Berührung mit einem Glasstab unter großer Brisanz explodieren kann. Ein solches Phänomen wird bei explosiven Substanzen übrigens nur sehr selten beobachtet. Einer der Autoren (M.) ist bei der stattgefundenen Explosion schwer verstümmelt worden. (Helv. Chim. Acta 24, 2084 [1951]). —Mö. (310)

Methan-thiosulfonate des zweiwertigen Schwefels (I), Selens (II) und Tellurs (III) stellte O. Foss erstmalig her. Es sind Verbindungen vom Typ der Pentathionsäure. Man erhält sie aus Natrium-methanthiosulfonat und Schwefel- oder Selendichlorid in Äther (a) bzw. mit Tellurdioxyd und Salzsäure in wäßriger Lösung (b):

(a) 2 CH₃·SO₂Na + 2 RCl₂ = R(S₂O₂CH₃)₂ + NaCl; (I) R = S; (II) R = Se

(b) 4 CH₃SO₂S⁺ + 3 H⁺ + TeOOH⁺ = Te(S₂O₂CH₃)₂ + (CH₃SO₂S)₂ + 2 H₂O

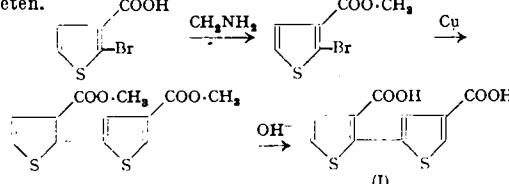
Schwefel-methanthiosulfonat bildet farblose Kristalle, Fp 70°, die in Benzol leicht, in Äther schwer löslich sind. Selen-methanthiosulfonat ist hellgrün und wesentlich schwerer löslich als die Schwefel-Verbindung. Fp 85° (Z). Tellur-methanthiosulfonat kristallisiert in gelben Kristallen, Fp 135° (Z). Es ist sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln, am günstigsten ist Bromform. Mit Piperidin entsteht aus (I) Schwefel-dipiperid (S(NC₅H₁₀)₂) und mit Natrium-dimethyl-thiocarbamat aus (II) und (III) Selen- bzw. Tellur-bis-dimethyl-thiocarbamat. Thiosulfat verdrängt die Methan-thiosulfonat-Gruppen. Diese Reaktionen sind beweisend für die Struktur und für die strukturellen Beziehungen der Thiosulfonate zu den Thiosulfaten. (Acta Chem. Scand. 5, 115 [1951]). —J. (301)

Eine Methode zur Kondensation von Estern mit Oxalester gibt A. Brandström an. Bei dieser Reaktion entstehen α -Äthoxacetyl-ester der Formel R-CH₂-COOCOR', von denen nur die niedrigen Homologen bekannt sind, da die höheren unter den Bedingungen der bisher angewandten Synthesen rasch pyrolysiert werden. Destilliert man jedoch den bei der Kondensation entstehenden Alkohol mit Toluol ab, erhält man auch die höheren Ester in guten Ausbeuten, wenn R unverzweigt ist. 0,25 Mol Natriumäthylat werden in 250 ml Toluol suspendiert, unter Röhren und Kühlung 0,25 Mol Oxalester und die äquimolare Menge des umzusetzenden Esters zugefügt und der Alkohol über eine Widmer-Konne abdestilliert. Nach beendigter Reaktion wird abgekühlt, 0,25 Mol Eisessig und 100 ml Wasser rasch zugefügt, die Toluol-Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden destilliert.

| R | Ausb. | Kp. °C |
|------------|-------|------------|
| Aethyl | 60% | 104/4 mm |
| iso-Propyl | 20% | 100/2 mm |
| n-Propyl | 63% | 99/1.5 mm |
| iso-Butyl | 57% | 102/1.5 mm |
| n-Butyl | 61% | 116/2 mm |

(Acta Chem. Scand. 5, 485 [1951]). —J. (198)

Symmetrische Bi-Aromaten sind nur vereinzelt bekannt (W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. 546, 180 [1941]). Die Synthese der 3,3'-Dithiensäure (I) beschreiben L. J. Owen und F. F. Nord. 2-Brom-3-thiophencarbonsäure wird mit Diazomethan verestert (Kp./4 mm 114°) und der Ester mit überschüssiger Kupferbronze erhitzt. Der 3,3'-Dithiensäureester wird mit Äther extrahiert, Fp. 145/7°, und mit wäßrigem Alkali verseift. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure aus, Fp. 175/85° (Z). Diese Synthese läßt sich auch auf gemischte Biaromatene ausdehnen, die Thiophen-, Furan- und Benzol-Ringe enthalten. Sie müssen, wegen Hindernis der freien Drehbarkeit in zwei stereoisomeren Formen auftreten.

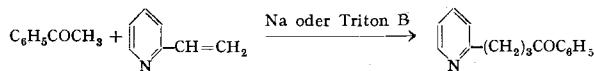


(Nature [London] 167, 1035 [1951]). —J. (190)

Eine Perchlorsäure-Additionsverbindung von Vitamin B₁₂ erhielt Alicino bei der Einwirkung von Perchlorsäure auf das Vitamin in Eisessig. Die orange gefärbte, schwerlösliche und amorphe Verbindung ist nicht nur dadurch bemerkenswert, daß sie 6 Mole HClO₄ enthält, sondern daß sie das einzige bisher bekannte B₁₂-Derivat ist, das wie B₁₂ selbst 1 Mol CN enthält. In wäßriger Lösung tritt Zersetzung ein, unter Freiwerden von 6 Äquivalenten Säure und fast quantitativer Rückbildung von B₁₂ (spektroskopisch und mikrobiologisch bestimmt). Auch B_{12a} reagiert unter denselben Bedingungen, bildet aber eine rote Verbindung. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 4051 [1951]). —Mö. (243)

Die Darstellung von ^{14}C -markiertem Vitamin B_{12} (^{14}C -Cobalamin) beschreiben G. E. Boxer und Mitarbeiter. Vitamin B_{12} ist ein Cyanokomplex; durch Entfernen der Cyano-Gruppe entsteht daraus Vitamin- B_{12}a . Dies kann durch Behandlung mit Cyanid wieder in Vitamin B_{12} zurückverwandelt werden. Diese Reaktion gibt eine Methode zur Einführung von markiertem Kohlenstoff in die Cyano-Gruppe des Cobalamins. Das auf photochemischem Wege und nachfolgendes Austreiben der Blausäure durch Belüften dargestellte Oxycobalamin wird mit H^{14}CN behandelt und das resultierende Vitamin B_{12} aus Aceton umkristallisiert. Seine Reinheit wurde durch Gegenstrom-Verteilung geprüft, sie beträgt 96–99%. So ist die Darstellung von doppelt markiertem Vitamin B_{12} gegeben, da ^{60}Co enthaltendes Cyan-cobalamin bereits biosynthetisch dargestellt worden ist (Chaiet, Science [New York] 111, 601 [1950]). — (Arch. Biochem. 30, 470 [1951]). — J. (106)

Die direkte Einführung der Pyridyläthyl-Gruppe in Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, speziell in Ketone, durch Kondensation mit 2-Vinylpyridin beschreiben R. Levine und M. Wilt. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Acrylnitril und 2-Vinylpyridin wurden die mit ersterem möglichen Kondensationen auch mit Vinylpyridin versucht und bei den angeführten Ketonen, in Gegenwart von Spuren metall. Na oder Triton B, 2-Pyridyläthylierungen erfolgreich durchgeführt.



Cyclohexanon (40% Ausbeute), Diäthyl- (53,4), Diisopropyl- (72%), Diisobutyl- (63,2), Aceton (2), Acetophenon (29), p-Methylacetophenon (30,7), p-Phenylacetophenon (18), Methyl- β -naphthyl- (25,5), Methyl- α -naphthyl- (20), 2-Acetylthiophen (20), Propiophenon (81), Pinacolon (20), Methyläthyl- (28), Methylisopropyl- (75), Methylisobutyl- (32), Methyl-n-amyl- (39). (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 388). — Ma. (267)

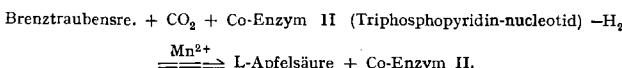
Die R_F -Werte der Aminosäuren bei der Papierchromatographie sind von der Säure-Konzentration abhängig, wie Sh. Ishii und T. Ando mitteilen. In n-Butanol erhöht Chlorwasserstoffsäure die Wanderungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration recht erheblich, in Butanol/Eisessig ist der Effekt geringer, in Kollidin/Lutidin-Mischungen war er nicht zu beobachten. In Phenol werden durch HCl-Zusatz nur die R_F -Werte der langsam wandernden Aminosäuren, z. B. Asparaginsäure, Glykokoll, merklich vergrößert, die der übrigen, Arginin, Alanin, Valin, Leucin, bleiben nahezu unverändert. In Isovaleriansäure zeigt sich ein merkwürdiger Effekt bei Gegenwart von Salzsäure: bei geringen Konzentrationen wandern sämtliche Aminosäuren langsamer, bei Anwesenheit größerer Mengen bleiben die langsam wandernden im Startpunkt. Von den untersuchten wanderte lediglich das Leucin bei 6-Normalität an HCl. Die Effekte scheinen mit der Löslichkeit der Salzsäure in den genannten Lösemitteln zusammenzuhängen. Diese ist in i-Valeriansäure am geringsten, in n-Butanol am größten. Salzsäure lässt sich aus Hydrolysaten nur schwer entfernen, beim Neutralisieren treten störende Salz-Effekte auf. (Bull. Chem. Soc. Japan. 23, 172 [1950]). — J. (300)

Der endgültige Beweis für das direkte Eingreifen von Biotin in eine CO_2 -Fixierung ($\text{CO}_2 + \text{Brenztraubensäure} \rightleftharpoons \text{Oxalessigsäure}$) wurde von Kaltenbach und Kalnitsky erbracht. Eine Beteiligung von Biotin bei dieser Reaktion stand zwar seit den Versuchen von Lardy, Potter und Burris¹⁾ mit radioaktivem Bicarbonat (bei *Lactobacillus arabinosus*) eindeutig fest, jedoch wurde die Funktion des Biotins als Koferment der CO_2 -Fixierung (bzw. einer Vorstufe desselben) von verschiedenen Autoren angezweifelt. Mit ziemlicher Sicherheit schien die Rolle des Biotins darin zu bestehen, die adaptative Synthese des CO_2 -fixierenden Enzymproteins zu ermöglichen. Es gelang aber nun, aus *B. coli* und *Proteus morganii* Enzympräparate herzustellen, die an sich nur schwach wirksam sind, durch Biotin + Mg^{2+} jedoch stark aktiviert werden. Dazu müssen die Zellen aus einem Kulturmedium stammen, das neben Fleischextrakt und Pepton die folgenden Vitamine enthält: Nikotinsäure, Nikotinsäureamid, Aneurin, Folinsäure, Ascorbinsäure, Inositol, Lactoflavin, p-Aminobenzoësäure, Adermine und Pantothensäure. Die Züchtung in Anwesenheit eines oder mehrerer dieser Vitamine ist wesentlich. Im Enzymextrakt mögen sie — oder erst aus ihnen entstandene bzw. mit ihrer Hilfe gebildete Wirkstoffe — als zusätzliche Kofermente dienen, oder die Umwandlung von Biotin in das eigentliche Koferment bedingen. Bei optimaler Konzentration des Enzymextrakts sind die optimalen Konzentrationen der übrigen Bestandteile des Enzymsystems:

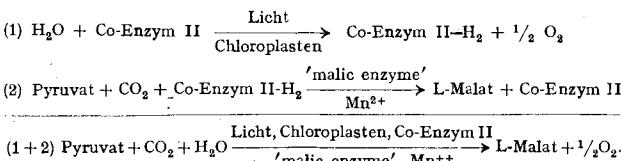
¹⁾ S. diese Ztschr. 62, 316 [1950].

Pyruvat 0.07–0.08 m, NaHCO_3 0.19 m, Phosphat 0.09 m ($\text{pH} = 8.1$), Mg^{2+} 0.07 m, Biotin $3.9 \cdot 10^{-5}$ m. (J. biol. Chemistry 192, 641 [1951]). — Mö. (312)

Eine photosynthetische Reaktion außerhalb der Zelle wird von D. I. Arnon beschrieben. Isolierte Chloroplasten haben eine Zeitlang die Fähigkeit, Wasser photolytisch zu spalten (Hill-Reaktion). Als Wasserstoff-Acceptoren können aber in diesem Fall nur zellfremde Substanzen dienen, während zur Reduktion der Kohlensäure die H-Überträger-Fermente fehlen, die sich in der intakten Zelle außerhalb der Chloroplasten befinden. Im Homogenat zerstört aber diese Cytoplasma-Flüssigkeit die Chloroplasten sofort. Ein System, das CO_2 reduktiv fixiert, ist das „malic-enzyme“ von *Ochoc*, das auch im pflanzlichen Cytoplasma weit verbreitet ist. Dies katalysiert in Gegenwart von Mn^{2+} -Salz die Reaktion



Das Gleichgewicht, das i. a. ganz auf der linken Seite liegt, kann nach rechts verschoben werden, wenn die Reaktion mit einem H-Donatorssystem gekoppelt wird, das das Co-Enzym II reduziert. Eine photosynthetische Reaktion mit Hilfe von Fragmenten grüner Zellen lässt sich also aufbauen durch Kopplung der *Ochoc*-Reaktion (2) mit der Hill-Reaktion (1), dabei ist dann das oxydierte Co-Enzym II der Wasserstoff-Acceptor. Die ganze Reaktion, die sich *in vitro* zusammenstellen lässt und bei Belichtung Sauerstoff entwickelt, wie manometrisch verfolgt werden kann, sieht dann folgendermaßen aus:



Bei dieser Reaktion wird also, wie im grünen Blatt, Licht zur reduktiven Fixierung von Kohlensäure unter Entwicklung von Sauerstoff verwendet. Diese Modell-Reaktion entspricht aber nicht der eigentlichen Photosynthese, da Apfelsäure kein Vorläufer der Phosphoglycerinsäure ist. (Nature [London] 167, 1008 [1951]). — J. (308)

Sedoheptose spielt als Phosphorsäure-ester eine wichtige Funktion in der Photosynthese, wie A. A. Benson, J. A. Bassham und M. Calvin mitteilen. Bislang war sie nur in succulenten Pflanzen gefunden worden. Sedoheptose-monophosphat wurde in den Radiogrammen von in $^{14}\text{CO}_2$ assimilierenden Pflanzen identifiziert. Da es eher als die Hexosephosphate gebildet wird und seine Konzentration im stationären System nicht steigt gegenüber der Sekundenbelichtung, ist seine Funktion nicht die eines Hexose-Vorläufers — es ist zudem sterisch eine D-Altrio-heptulose —, sondern nimmt am C₂-Regenerations-System des primären CO_2 -Acceptors teil. Damit im Zusammenhang steht die wichtige Stellung der Apfelsäure im Stoffwechsel, zum mindesten der Succulenten. Während der ersten wenigen Sekunden der Photosynthese wurde unter den zahlreichen phosphorylierten Oxsäuren und Zuckern Ribulose-1,5-diphosphat und -monophosphat papierchromatographisch nachgewiesen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2970, 2971 [1951]). — J. (294)

Der Wirkungsmechanismus der p-Aminobenzoësäure als Bacteriostaticum (z. B. bei *B. tuberculosis*) und als Chemotherapeutikum (z. B. bei Rickettsien-Infektionen) ist bislang völlig unklärlich geblieben. Davis konnte nun bei *B. coli* (bes. bei p-Oxybenzoësäure (p-OB)-bedürftigen Mutanten) zeigen, daß p-Aminobenzoësäure (p-AB) in höheren Konzentrationen ein kompetitiver Antagonist des neuen Wuchsstoffs p-OB ist¹⁾. 1 Teil p-OB enthemmt bereits 100 Teile p-AB. Die p-AB-Hemmung wird aber nur vollständig in Anwesenheit von l-Asparaginsäure (bereits mit 1 γ/cm^3) ein Effekt, der noch nicht gedeutet werden konnte. Es sind nun 3 Stoffwechsel funktionen der p-AB bekannt: 1) In sehr kleinen Konzentrationen wirkt sie in bekannter Weise als Wuchsstoff bei p-AB-bedürftigen Stämmen. 2) In mittleren ersetzt sie p-OB (bei p-OB-bedürftigen Stämmen) und 3) in hoher Konzentration verdrängt sie p-OB von ihrem Wirkungsort (bei p-OB-bedürftigen und -synthetisierenden Stämmen). — Snyder und Davis konnten auch die Aufhebung der chemotherapeutischen Wirkung von p-AB bei Rickettsien-infizierten Hühnchen-Embryonen und Mäusen durch p-OB nachweisen. (J. exp. Medicine 94, 243 [1951], Fed. Proc. 10, 419 [1951]). — Mö. (311)

¹⁾ S. diese Ztschr. 63, 150 [1951].