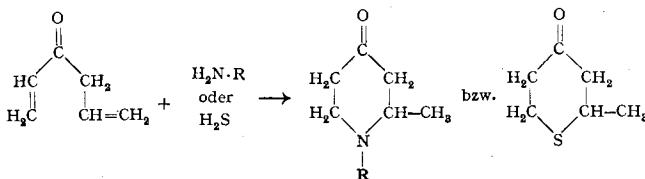


Besondere Bedeutung kommt dem Vinylallylketon zu, das u. a. mit Aminen oder Schwefelwasserstoff zu heterocyclischen Verbindungen umgesetzt werden kann.



Vortr. gelang u. a. die Synthese des Cyclo-pentano-phenanthren-Gerüsts und seiner Derivate. Dabei werden einfache Reaktionen der Acetylen-Chemie unter gleichzeitiger Verwendung der Dien-synthese benutzt. Entspr. Arbeiten in der Sterin-Reihe werden für die Medizin wichtig werden können.

W. TREIBS, Leipzig: *Synthesen mit Dicarbonsäure<sup>5</sup>*.

H. KLARE, Schwarza: *Kritische Betrachtungen zur Herstellung von Perlon.*

Es werden für die Hauptphasen der Fabrikation – die Polymerisation, den Spinnprozeß und die textile Aufarbeitung – eine Reihe von Verfahren behandelt, die der Konzentrierung bzw. Beschleunigung des Fabrikationsprozesses dienen.

Für den Bereich der Spinnerei z. B. wird das bereits früher ausgeübte Bandspinnverfahren kritisch besprochen und die Möglichkeit eines Direktspinnverfahrens unter Umgehung der festen Phase in Form von Schnitzeln skizziert. Auf Grund der durchgeführten Laboratoriumsarbeiten und halbtechnischen Arbeiten zeichnen sich die Möglichkeiten ab, die es gestatten, in nicht zu ferner Zeit das Fabrikationsverfahren zur Herstellung von Perlonseide auf wesentlich weniger als 10 Fabrikationsphasen zu konzentrieren.

A. MATTHES, Wolfen: *Reaktionskinetik der Polyamid-Bildung.*

E. JENCKEL und G. COSSMANN, Aachen: *Quellung und Entquellung vernetzter Polymerisate in schlechten Lösungsmitteln.*

Es wurden an vernetztem Polystyrol und Polymethacrylester die Löslichkeitskurven mit schlechten Lösungsmitteln aus der Temperatur beginnender Trübung bestimmt. (Entmischung in zwei flüssige Phasen). Bei geringem Vernetzungsgehalt beobachtet man noch vollständige Löslichkeitskurven, ein wenig zu höheren Temperaturen verschoben. Bei höheren Gehalten an Vernetzer läßt die begrenzte Quellung nur noch einen Teil des polymerisat-reichen Astes erkennen. In einem Destillationsgerät läßt sich das Gleichgewicht Lösungsmittel – gequollenes Gel auch bei erhöhter Temperatur verfolgen. Etwa bei der Einfriertemperatur der reinen Polymerisate entquellen die Gele, und zwar in etwa der gleichen Weise in schlechten und in guten Lösungsmitteln. (Quellungskurve). Bei schlechten Lösungsmitteln schneidet die Löslichkeitskurve die Quellungskurve, so daß das Polymerisat mit steigender Temperatur zunächst noch etwas aufquillt, dann aber stark entquillt.

Die Tendenz der Netzbögen im Netzwerk des Polymerisats zur Verknäuelung kann nicht allein die Ursache der Entquellung sein, denn sie steigt proportional der absoluten Temperatur, ebenso wie die Tendenz zur Lösung, ausgedrückt durch den osmotischen Druck. Vielmehr muß man annehmen, daß mit der Temperatur die Beweglichkeit der Ketten (das ist die Zahl der statistischen

<sup>5</sup>) Vgl. diese Ztschr. 63, 487 [1951].

## Rundschau

„Pestox III“, Oktamethyl-tetra-pyrophosphorsäureamid,<sup>1)</sup> eines der wichtigsten systemischen Insektizide, wurde von der englischen Herstellerfirma Pest Control Ltd. zur Ehre des ersten deutschen Herstellers, Dr. G. Schrader, Leverkusen, in „Schradan“ umbenannt. Systemische Insektizide sind solche, die von der lebenden Pflanze durch Blätter und Wurzeln aufgenommen werden und etwa 3–4 Wochen in ihr verbleiben, so daß fressende und saugende Insekten getötet werden. Bo. (298)

Mit einem thermoluminescenten Phosphor,  $\text{CaSO}_4/\text{Mn}$ , wurde die extreme ultraviolette und Röntgen-Strahlung der Sonne mit einer V 2-Rakete in Höhen von 123 bis 187 km gemessen. In den

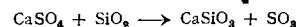
<sup>1)</sup> Vgl. die Monographie Nr. 62 zu dieser Ztschr. von G. Schrader: „Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen; 2. erweiterte Auflage in Vorbereitung. Verlag Chemie Weinheim.

Einheiten pro Netzbogen) ungefähr exponentiell zunimmt. Dann ist wesentlich unterhalb der Einfriertemperatur die Kette starr, wesentlich oberhalb aber beweglich.

A. SIMON, E. KLÜGEL und F. THÜMMLER, Dresden: *In Umwandlung begriffene Phasen als hochaktive Zwischenstufen (Hedvall-Effekte) in den Systemen  $\text{CaSO}_4/\text{Quarz}$ ;  $\text{CaSO}_4/\text{Cristobalit}$  und  $\text{CaSO}_4/\text{Tridymit}$  und  $\text{CaSO}_4/\text{Quarz}/\text{Salze}$  sowie  $\text{CaSO}_4/\text{Tridymit}/\text{Salze}$  (vorgetr. von A. Simon).*

In der Grobkeramik, bei Dachziegeln, Biberschwänzen und Hohlziegeln treten häufig Zerstörungen auf, die durch  $\text{CaSO}_4$  hervorgerufen werden, das nach dem Brennen als wasserfreies Salz in den Ziegeln vorliegt, dann aber unter der Wechselwirkung von Regen und Sonnenschein sich hydratisiert und beim Auskristallisieren infolge größerer Raumbeanspruchung sog. Treibarbeit leistet. Wir hatten schon früher beobachtet, daß ein Zusatz von wenigen Prozent Alkalihalogeniden eine Zersetzung des  $\text{CaSO}_4$  während des Brennens herbeiführt, ohne diese Wirkung aufzuklären zu können, da das  $\text{NaCl}$  beim Brennprozeß verdampft.

In neueren Untersuchungen wurde gefunden, daß z. B. Alkalisalze eine Umwandlung des Quarzes in Cristobalit und Tridymit herbeiführen. Cristobalit sowohl wie Tridymit sind reaktionsfähiger als Quarz und zersetzen das  $\text{CaSO}_4$  nach



An Hand von tensiometrischen, röntgenographischen und Dichtemessungen ergibt sich, daß die drei Modifikationen des  $\text{SiO}_2$  in der Reihenfolge Quarz, Cristobalit, Tridymit steigend wirksam sind. Ganz hervorragende Wirkung erzielt man aber während der Umwandlung des Quarzes, also im System Quarz/ $\text{NaCl}/\text{CaSO}_4$ . Das  $\text{NaCl}$  katalysiert die Umwandlung Quarz – in Cristobalit, dabei treten hochaktive, in Umwandlung begriffene Zwischenstufen auf, die das  $\text{CaSO}_4$  völlig zerlegen (Hedvall-Effekte) und dadurch die Ausblühungen verhindern.

K. WIECHERT, Greifswald: *Die Darstellung organischer Fluor-Verbindungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.*

Vortr. gab eine Übersicht über die neuere Entwicklung der organischen Fluor-Chemie: Anlagerung von HF an Olefine bei tiefen Temperaturen, sonst Polymerisationsgefahr. Fluorwasserstoff-Überschüsse können Polymerisation auslösen. Ist das erste Fluor-Atom von einem Kohlenstoffatom angelagert worden, so wird das zweite Fluor-Atom an das gleiche Kohlenstoff-Atom angelagert. Es wurde sodann der Austausch von anderen Halogenen gegen Fluor behandelt und auf die Verwendung von Fluor-Überträgern, insbes. anorganische Salze, wie etwa  $\text{AgF}$ , spezieller eingegangen.

G. ZIMMERMANN, Rostock: *Neuere Methoden der Papierchromatographie. (Unter Verwendung von Papieren aus der DDR)*<sup>6)</sup>.

am 20. Oktober 1951

E. THILO, Berlin: *Strukturchemische Untersuchungen von Silikaten<sup>7)</sup>.*

H. H. FRANCK, Berlin: *Welche Überleitungen und Übertragungen für die angewandte Silicat-Chemie ergeben sich aus den Befunden von Prof. Thilo?*

K. M. MALIN, Moskau: *Entwicklung der Düngemittel in der UdSSR.*

P. BEYERSDÖRFER, Weißwasser: *Das System  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  beim Erhitzen in oxydierender und reduzierender Atmosphäre.* [VB 329]

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 111 [1951]. <sup>7)</sup> Vgl. ebenda 68, 201 [1951].

Wellenlängen von 1 bis 8 Å, 1050 bis 1340 Å und 1230 bis 1340 Å sind Filter aus Be, LiF und  $\text{CaF}_2$  benutzt worden. Vergleiche der Versuche mit und ohne Filter zeigen, daß die Sonne mindestens die Temperatur von 6000° abs. eines schwarzen Körpers haben muß. (Physic. Rev. 83, 792/97 [1951]). –W. (277)

**Konzentrierte Borsäure-Lösungen** sind wesentlich stärker sauer, als es dem  $\text{pK}$  der Borsäure von 9,2 entsprechen würde. Eine 0,65 molare Borsäure läßt sich deshalb nicht mit Lauge gegen Methylrot titrieren. Man nimmt an, daß in diesen Lösungen ein stark dissoziertes, monobasisches, komplexes Poly-Borsäure-Ion existiert, das im Durchschnitt aus 3,2 monomeren Borsäuren besteht. Die 2proz. Lösung, die für die modifizierte Kjeldahl-Bestimmung nach Winkler (diese Ztschr. 26, 231 [1913], Van Slyke u. Mitarbb. J. biol. Chemistry 141, 681 [1941]) verwen-

det wird, ist, wenn das Ammoniak durch Belüften in die Borsäure überführt wird, zu hoch; eine 0,5 bis 1 proz. ist dagegen gut geeignet. (Analyst. Chemistry 23, 1177 [1951]). —J. (307)

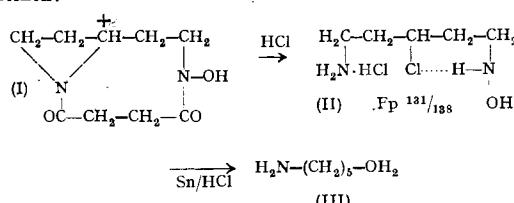
**Wässrige Lösungen von Triäthyl-ammonium-bicarbonat lösen Uranoxyd unter Entwicklung von Kohlendioxyd auf.** Diese für die Verarbeitung des Urans wichtige Entdeckung machen *M. Bachelet* und *M. Guibé*. Es gelang ihnen nicht, das Bicarbonat in das entspr. Carbonat zu überführen, wässrige Lösungen des sauren Salzes können ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden, weder in Lösung noch im festen Zustand nimmt das Bicarbonat weiteres Triäthylamin auf. (Bull. Soc. Chim. France 1951, 554). —Pf. (305)

**Bleitetacetat zerfällt beim Erhitzen in Isopropyläther oder Essigsäure,** wobei nach Untersuchungen von *M. S. Kharasch, N. H. Friedlander* und *W. H. Urey* das Solvens durch das Bleitetacetat in bimolekularer Reaktion oxydiert wird. Dabei entstehen Bleitriacetat- und freie Lösemittel-Radikale. Ersteres kann disproportionieren oder freies Acetoxy-Radikal abgeben, das wieder in Methyl und CO<sub>2</sub> zerfallen kann. Auch die Lösemittel-Radikale disproportionieren, dimerisieren oder reagieren mit Bleitetacetat, so daß durch die mannigfaltigen Möglichkeiten der Reaktionen die Vielzahl der gefundenen Produkte erklärt wird. (J. org. Chemistry 16, 533 [1951]). —J. (287)

**In C<sub>2</sub> markierte Essigsäure aus Methanol** stellt *D. N. Hess* in sehr guter Ausbeute her. 10 mMol SO<sub>3</sub> werden mit 10 Mol Methanol unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu Monomethylsulfat quantitativ umgesetzt. Dies gibt mit überschüssigem Kaliumcyanid in wässriger Lösung Acetonitril (96% Ausbeute), das mit dem Wasser zusammen abdestilliert wird. Die Mischung wird mit 50 m Mol KOH 24 h am Rückfluß hydrolysiert (Ausbeute 91%), die alkalische Lösung mit Phosphorsäure angesäuert, Cyanid und Formiat mit Permanganat oxydiert und die wässrige Essigsäure abdestilliert. Sie wird im Destillat mit Kalilauge neutralisiert und das trockene Acetat mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zerlegt. Die Essigsäure wird abdestilliert. Gesamtausbeute 87%. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 4038 [1951]). —J. (292)

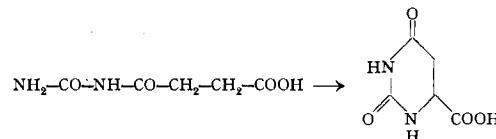
**Die Synthese der rac. Weinsäure aus Maleinsäure,** nach der Gleichung HOOC-CH=CH-COOH + (O) + H<sub>2</sub>O → HOOC-CHOH-CHOH-COOH, geben *J. M. Church* und *Ruth Blumberg* an. Unter den untersuchten Oxydationsmitteln ist Wasserstoffperoxyd am geeignetesten. Wird eine 30 proz. wässrige Lösung von Maleinsäure mit 35 proz. Wasserstoffperoxyd im Molverhältnis 1,5 : 1 in Gegenwart von katalytischen Mengen Wolframsäure (0,5%) erhitzt, entsteht bei Temperaturen zwischen 80 und 100° reine rac. Weinsäure in hohen Ausbeuten: bezogen auf verbrauchtes Oxydationsmittel 84%, auf umgesetzte Maleinsäure 95%. Da die Rohmaterialien billig sind — Maleinsäure ist ein großtechnisches Nebenprodukt — und die Herstellung einfach, läßt sich diese Synthese aussichtsreich zur technischen Synthese der knappen Weinsäure, die sonst nur als Nebenprodukt der Wein-Industrie anfällt, verwenden. (Ind. Engng. Chem. 43, 1780 [1951]). —J. (288)

**Der Acetidin-(trimethylenimino)-Ring** wurde erstmalig in einem Naturprodukt, dem Antibiotikum Nocardamin aus einem *Actinomyceten* von *A. Stoll* und Mitarbb. gefunden. Diese Substanz, Fp. 184°, der die Formel (I) zugeschrieben werden muß, weist dazu noch die Besonderheit auf, daß in ihr eine Hydroxam-Gruppierung, wie in der Aspergillsäure vorliegt. Auch eine Hydroxylamin-Gruppe kommt sonst nur selten in Naturstoffen vor, z. B. im Canavarin aus der Jack-Bohne und in der Oximinobornsteinsäure, dem Primärprodukt der Stickstoff-Assimilation bei Rhizobium-Arten. Ein oxydiertes Acetidin liegt im β-Lactamring (2-Acetidin) des Penicillins vor. Auch der 9-gliedrige zweite Ring des Nocardamins ist selten, so daß in diesem merkwürdigen Stoff die synthetischen Fähigkeiten der Mikroorganismen kumuliert zu sein scheinen:



Die Reduktion der Base (II) gibt Cadaverin (III), das auch im Mutterkorn-Pilz gefunden wird. Nocardamin ist spezifisch gegen Mycobakterien wirksam. (Helv. Chim. Acta 34, 862 [1951]). —J. (192)

**Ureido-bernsteinsäure (I) ist ein biologischer Vorläufer der Pyrimidine** der Ribonukleinsäure. Die isotop-markierte Verbindung verhält sich genau wie die Orotsäure (II), die durch Ringschluß aus der acyclischen Verbindung entstehen kann, und von der bekannt ist, daß sie bei der Ratte der Vorläufer der Pyrimidine ist. Während diese in den von *L. D. Wight, L. L. Weed* und Mitarbb. angegebenen Untersuchungen an *Lactobacillus bulgaricus* stark markiert waren, besaßen die Purine nur sehr geringe Radioaktivität. Orotsäure hat den gleichen Effekt. Diese dient also wie beim Säugetier auch bei Mikro-Organismen als Vorläufer der Pyrimidine der Ribonucleinsäure und entsteht, zum mindesten in dem untersuchten Fall, aus der Ureidobernsteinsäure als nichtcyclischer Vorstufe.



(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1898 [1951]). —J. (302)

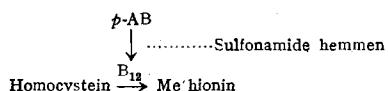
**Kristallisierte α-lipoic acid<sup>1</sup>,** vermutlich ein neuer Faktor des Vitamin B-Komplexes, konnte von *Reed, DeBusk, Gunsalus* und *Hornberger* aus unlöslichen Leber-Rückständen in Form von schwach gelb getönten Plättchen, Fp. 47,5 bis 48,5°, isoliert werden. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr groß, in Wasser jedoch nur mäßig. Sie ist eine Säure mit einem Exponent der Dissoziationskonstante p<sub>Ka</sub> von 4,7. Ihre biologische Aktivität ist extrem hoch: Als Brenztraubensäure-Oxydationsfaktor, offenbar einem Koferment der Brenztraubensäure-oxydase, sowie -dismutase (s. *O'Kane* u. *Gunsalus*, J. Bacteriol. 54, 20 [1947]; 56, 499 [1948]) ist sie 250000 mal wirksamer als ein Standard Hefefrakt, als „Acetat-ersetzender Faktor“ 15000000 mal wirksamer als Acetat, d. h.  $1.7 \cdot 10^{-12}$  g/cm<sup>3</sup> ermöglichen halboptimales Wachstum eines *Sc. lactis*-Stammes in Acetat-freiem Nährmedium. Das ist die Größenordnung, in der Biotin noch bei einigen ausgefallenen *B. radicicola*-Stämmen Wuchsstoff-Aktivität zeigt. —α-Liponsäure, oder ihr nahe verwandte Substanzen, dürften nach den Untersuchungen von *Snell* und *Broquist* (Arch. Biochem. 23, 326 [1949]) an weitgehend angereicherten Konzentratoren ebenfalls darstellen: Den „Faktor für schnelles Wachstum“ von *Sc. faecalis* (*Colio* u. *Babb*, J. biol. Chemistry 174, 405 [1948]), den „Acetat-ersetzenden Faktor“ von *Lactobacillus casei* (*Guirard, Snell* u. *Williams*, Arch. Biochem. 9, 381 [1946]), vielleicht auch denjenigen von *L. arabinosus*, sowie Protopin, einen wesentlichen Wuchsstoff für das Protozoon *Tetrahymena geleii* (*Stokstad, Hoffmann, Regan, Fordham* u. *Jukes*, Arch. Biochem. 20, 75 [1949]; s. z. B. auch *Kidder* u. *Dewey*, Arch. Biochem. 20, 433 [1949]) und für *Corynebacterium (bovis?)* (*Stokstad, Hoffmann* u. *Belt*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 74, 571 [1950]). (Science [New York] 114, 93 [1951]). —Mö. (244)

**p-Aminobenzoësäure als Vorläufer von Vitamin B<sub>12</sub>.** Nachdem *Davis* in der *Shikimi*-Säure, deren Vorläufer kürzlich von *Salomon* und *Davis* (119th Meeting Amer. Chem. Soc. 21C [1951]) als Dehydro-*Shikimi*-Säure identifiziert wurde, die Muttersubstanz von 5 aromatischen Stoffwechselprodukten in *B. coli*: Tyrosin, Phenylalanin, Tryptophan, p-Aminobenzoësäure (p-AB) und p-Oxybenzoësäure<sup>2</sup>) erkannt hatten, lag es nahe, auch andere aromatische Wirkstoffe entspr. zu untersuchen. In der Tat erwies sich Vitamin B<sub>12</sub> als p-AB-sparend (wenn auch nicht als weiterer Wuchsstoff) für eine *B. coli*-5-fach-Mutante, die die oben genannten aromatischen Verbindungen als Wuchsstoffe benötigt. Dies läßt auf eine Beteiligung von p-AB bei der B<sub>12</sub>-Synthese schließen, sei es, daß sie dabei als Katalysator oder wahrscheinlicher als Vorstufe wirkt (molares Verhältnis B<sub>12</sub>/p-AB = 1/50). Der p-AB-sparende Effekt von B<sub>12</sub> ist übrigens bei der genannten Mutante von ähnlicher Größe wie der gleiche Effekt, der durch Methionin ausgelöst wird. Letzterer war schon früher auch bei anderen Bakterien gefunden worden und fordert ebenso eine Beteiligung von p-AB bei der Methionin-Synthese. Des weiteren sind die bei der p-AB-Einsparung maximal aktiven Konzentrationen von B<sub>12</sub> und Methionin genau die gleichen, wie sie für die maximale Wirkung der beiden als Wuchsstoffe oder als nicht-kompetitive Enthemmstoffe von Sulfonamiden bei entspr. *Coli*-Stämmen erforderlich sind. Nachdem die Beziehungen von B<sub>12</sub> zur Methionin-Synthese nicht nur mikrobiologisch, sondern auch im Tierversuch, als direkt erkannt worden sind, wird nun also

<sup>1)</sup> Als deutscher Ausdruck für *lipoic acid* wird *Liponsäure* vorgeschlagen, in Analogie zu *caproic acid* = *Capronsäure*.

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 63, 150 [1951].

auch die Rolle von *p*-AB und Sulfonamiden bei dieser Reaktion klar:



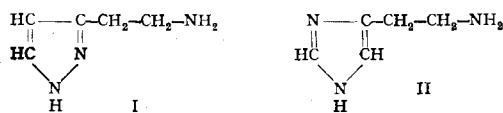
Es ist bezeichnend, daß sich bei *B. coli* im Gegensatz zu anderen Bakterien (Milchsäurebakterien, Enterokokken) *p*-AB in keinem Falle durch Folinsäure oder Folininsäure ersetzen läßt. (J. Bacteriol. 62, 221 [1951]). —Mö. (313)

Der erste Antagonist von Vitamin  $B_{12}$  wurde von Beiler, Moss und Martin in einem nicht näher definierten Oxydationsprodukt gefunden, das bei der Behandlung von  $B_{12}$  mit  $H_2O_2$  in stark salzsaurer Lösung entsteht. Da hierdurch die rosa Farbe verschwindet, ist offenbar der CoCN-Komplex angegriffen worden. Bei *Lactobacillus leichmannii* besteht annähernd kompetitiver Antagonismus gegenüber  $B_{12}$  bei kleinen Konzentrationen des Hemmstoffs (0.5—2.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ); größere (5  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) werden selbst durch relativ sehr große  $B_{12}$ -Konzentrationen (0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) nur noch unvollständig enthemmt. Das Wachstum von  $B_{12}$ -nicht benötigenden Mikroorganismen, wie *Staphylococcus aureus*, *B. typhi* und *B. pyocyaneus*, läßt sich durch den Antagonisten nicht beeinflussen. (Science [New York] 114, 122 [1951]). —Mö. (245)

Radioaktives Vitamin  $B_{12}$  mit  $^{60}\text{Co}$  erhält man nicht nur biologisch mit Hilfe von fertigem radioaktivem  $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , sondern nach Anderson und Delabarre auch durch direkte Neutronen-Bestrahlung des Vitamins. Aktivitäten von > 500 cpm/ $\gamma$  sind in nach der Bestrahlung wieder fraktionierten reinen Präparaten erreicht worden, wobei höchstens Verluste von 20% sowohl an Strahlung als an mikrobiologischer Aktivität auftreten. (J. Amer. chem. Soc. 73, 4051 [1951]). —Mö. (246)

Fluorescein wird von bösartigen Geschwülsten gespeichert und nur langsam abgegeben. Wie H. Cramer und C. Brilmeyer gefunden haben, ist nach der Injektion von 2  $\text{cm}^3$  einer 20 proz. Fluorescein-Natrium-Lösung der Harn gesunder Personen spätestens nach 70 h frei von dem Farbstoff, während Tumorträger noch nach 1000 h Fluorescein ausscheiden. Das Fluorescein wurde spektralphotometrisch mit dem Beckmanspektrometer nachgewiesen und der Einfluß störender Harnbestandteile auf diesem Wege ausgeschaltet. (Med. Klinik 46, 809 [1951]). —P. (146)

3- $\beta$ -(Athylamin)-pyrazol (I) stimuliert die Magensaft-Sekretion, ohne jedoch wie das isomere Histamin (II) dabei irgendeine andere pharmakologische Wirkung zu zeigen. C. E. Dosiere und M. I. Grossman fanden die Blutdruckwirkung nur  $1/700$  von der des Histamins und die peristaltische Kontraktion des Darms fehlt ganz. Die  $DE_{50}$  (Dosis, um 50% der maximalen Sekretionswirkung zu erzielen) beträgt 8 mg/10 min, die des Histamins dagegen 0.12 mg/10 min. Dabei ist aber die maximale Sekretionsgeschwindigkeit und die Pepsin-Konzentration des Magensaftes in beiden Fällen gleich. Bei Injektion des Präparates werden die unangenehmen Histamin-Nebenwirkungen am Menschen nicht beobachtet. (Med. Klinik 46, 809 [1951]). —P. (146)



(Science [New York] 113, 651 [1951]). —J. (219)

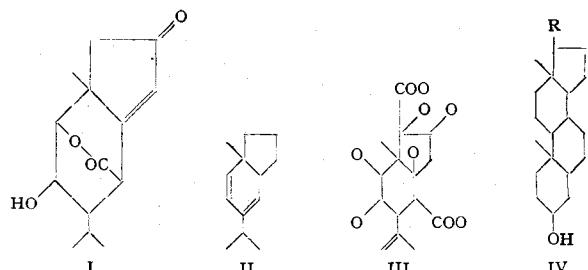
Die Sekretion der Magensalzsäure als Ionen-Austausch am Protein stellen sich Z. C. Szabó und Mitarbb. vor. In Modellversuchen konnte gezeigt werden, daß Kationen-Austauscher, die mit Bernsteinsäure in die Form RH überführt wurden, mit Natriumchlorid-Lösungen Salzsäure ergeben. Ferner zeigte sich, daß aus Anionen-Austauscherharzen, die nach Behandlung mit Kochsalz in der Form RCl vorliegen, durch schwache Säuren, also auch möglicherweise durch die durch enzymatische Vorgänge in den Brunner'schen Drüsen gebildete Kohlensäure, Salzsäure entbunden wird. Auch die Permeabilität kann als kontinuierlicher derartiger Ionen-austausch gedeutet werden. (Experientia 7, 297 [1951]). —J. (217)

Die mikrobiologischen Beziehungen zwischen Folinsäure und Sterinen<sup>1)</sup> konnten von Gaines, Broquist und W. L. Williams bestätigt und erweitert werden. Das als Antirheumatische bekannte Cortison vermag bei *Streptococcus faecalis* Folinsäure in 10 mal kleinerer Konzentration zu ersetzen als Dehydroisoandrosteron

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 62, 488 [1950].

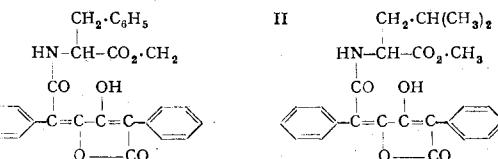
(= *trans*-Dehydroandrosteron). Cortison wirkt weiterhin als Vertreter des *Leuconostoc citrovorum*-Faktors (Folininsäure, Leucovorin)<sup>2)</sup>. Wenn dieses Sterin bei *Leuconostoc citrovorum* auch 10000 mal unwirksamer ist als Folininsäure, so ist es doch 20 mal aktiver als Folininsäure. Aus der offenbar kompetitiven Enthemmung, die Cortison bei *Leuconostoc citrovorum* gegenüber Aminofolininsäure zeigt, muß geschlossen werden, daß es jedenfalls nicht Endprodukt der durch diesen Folininsäure-Antagonisten gehemmten Reaktion ist, sondern wahrscheinlich ein Katalysator derselben. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 77, 247 [1951]). —Mö. (236)

Das Strukturskelett des Pikrotoxinins,  $C_{15}H_{16}O_6$  einer der beiden Komponenten des als Analeptikum verwandten Krampf-Gifte's Pikrotoxin klärte H. Conroy auf. Pyrolyse der Dihydro- $\alpha$ -Pikrotoxin-Säure gab Pikrotoxinid (I) und dessen weiterer Abbau *cis*-5-Isopropyl-8-methyl-hydrin-4:6-dien (II), diese Ringstruktur liegt also dem Pikrotoxinin zu Grunde, das demnach das Skelett (III) besitzt, eines, dem nur fünf C-Atome fehlen, um den Sterin-Ring (IV) zu vervollständigen.



(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1889 [1951]). —J. (177)

Die Konstitutionsaufklärung und die Synthese von Rhizocarsäure und Epanorin gelangen R. L. Frank, S. M. Cohen und J. N. Coker. Beide Substanzen sind die einzigen bekannten N-haltigen Flechtenfarbstoffe. Rhizocarsäure (I) und Epanorin (II) stellen die Methylester der Pulvinsäureamide von L-Phenyl-



alanin und L-Leucin dar. Die synthetischen aus Pulvinsäure-lacton und L-Phenylalanin bzw. L-Leucin erhaltenen Verbindungen waren mit den natürlichen Farbstoffen identisch. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 4454 [1950]). —Ma. (1125)

Ionen-Austauscher zur Reinigung von Flavonoiden empfehlen Th. B. Gage und Mitarbb. Große Amberlite IRC-50-Kolonnen werden in der HR-Form mit dem Rohextrakt beschickt, ausgewaschen und das Flavonoid-Material daraus mit Alkohol eluiert. Aus 500 g *Yerba-santa*-Blättern wurden 14.0 g reines Homoveratridiol erhalten und Handels-Rutin vom darin enthaltenen Quercetin gereinigt: 2 g Rutin werden in 3 l Wasser heiß gelöst, die Lösung durch die Kolonne (5 cm Ø, 1 m Länge) gegeben und mit 1 l Wasser nachgewaschen. Dann werden 3 l 20 proz. wäßriger Isopropylalkohol zum Eluieren mit einer Geschwindigkeit von 60—70 ml/min hindurchgesiekt, der Alkohol durch Wasser verdrängt und auf 600 ml eingeeignet. Im Eisschrank kristallisiert 1.8 g Rutin aus, das papierchromatographisch rein ist. Das Quercetin läßt sich aus der Kolonne durch Elution mit 95 proz. Alkohol herauswaschen. (Science [New York] 113, 522 [1951]). —J. (259)

Acht bisher unbekannte, stark herzwirksame Glykoside aus der weißen Meerzwiebel konnten A. Stoll und W. Kreis mit Hilfe von Verteilungssäulen, bestehend aus Baumwoll-Linters oder Diatomitstein, isolieren und charakterisieren. Außer den schon länger bekannten Proscillarin A und Scillaren A sind aus dieser Droge das Glucoscillaren A, eine glucose-reichere Stufe von Scillaren A, das Scilliphäosid und seine glucose-reichere Stufe Glucoscilliphäosid, ferner das wahrscheinlich als Biosid vorliegende Scillikryptosid und die Monoside Scilliglaucosid, Scillcyanosid, Scillieelosid und Scillazurosid isoliert und beschrieben worden. Mit Ausnahme von Scillikryptosid, das undeutlich kristallisiert, wurden auch die neuen Glykoside in schön kristallisierter Form

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 63, 102, 523 [1951].

erhalten und durch Analyse, Lactontitration, Drehwert, Löslichkeiten, Verteilungszahlen und durch die Liebermannsche Farbreaktion charakterisiert. Wahrscheinlich enthält die Meerzwiebel außer den nun bekannten 10 Herzglykosiden noch weitere Wirkstoffe. Diese seit dem Altertum verwendete Heilpflanze produziert demnach herzwirksame Glykoside in einer erstaunlichen Mannigfaltigkeit. (Helv. Chim. Acta 34, 1431 [1951]). (174)

Monosaccharide trennen durch Ionenaustausch in Form der negativ geladenen Zucker-borat-Komplexe J. X. Klym und L. P. Zill. Fructose, Glucose, Mannose und Galactose, die in 0.01 M Natriumborat-Lösung gelöst waren, werden quantitativ durch stark basische Anionen-Austauscher festgehalten. Dann wird mit konzentrierteren Borat-Lösungen eluiert. Mit 0.018 M Natriumborat erscheint zunächst Fructose, dann Galactose. Glucose gibt einen stärker sauren Komplex und wird mit 0.03 M Borat-Lösung aus der Kolonne verdrängt. Diese Methode läßt sich auf alle Hexosen, Pentosen und Disaccharide übertragen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2399 [1951]). — J. (252)

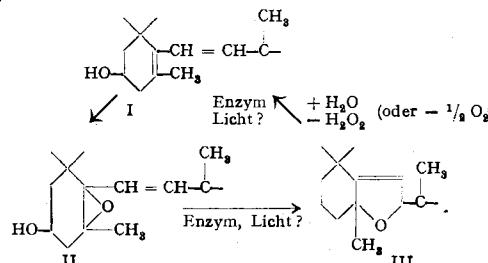
Eine einfache und schnelle biologische Synthese von markierter Bernsteinsäure geben S. J. Ajl und M. D. Kamen an. *E. Coli*-Suspensionen können gewöhnt werden, Acetat zu oxydieren. Wird gleichzeitig unmarkiertes Succinat gegeben, wird das Acetat als Bernsteinsäure gespeichert. Der Isotopen-Gehalt dieser Säure schwankt, da das Methyl-C der Essigsäure rascher mit Methylen-, als mit Carbonyl-Kohlenstoff der Säuren des Krebs-Cyclus austauscht. Um methylen-markierte Bernsteinsäure zu erhalten, muß man daher kleine Konzentrationen Acetat kurze Zeit durch die Mikroorganismen oxydieren lassen. Gleichmäßig markierte Säure erhält man, wenn man C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-markierte Essigsäure verfüttet. Die Ausbeute beträgt ca. 37%. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2349 [1951]). — J. (253)

Die keimhemmende Wirkung von Verbindungen mit der  $=N-C=S$ -Gruppierung untersuchten G. Hagelloch und K. Liebermeister. Diese Stoffklasse vermag nach  $H-N-C=S \leftrightarrow N-C-SH$  zu tautomerisieren. Die Verbindungen sind daher einmal in der Lage, als Redox-Systeme zu fungieren, und sind außerdem häufig äußerst komplex-wirksam, wovon bekanntlich in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht wird. Die Mehrzahl der geprüften Stoffe hemmten *in vitro* Staphylokokken, Coli-, Peripneumonie-Keime und Tuberkelbazillen in Konzentrationen unter 10 mg %. In vivo sind sie allerdings häufig sehr toxisch. Untersucht wurden: Dithiocarbamate, unter denen besonders die gemischten Thioan-

hydride  $(C_2H_5)_2NCS-S-COOC_2H$  und  $(CH_3)_2N-CS-SO_2-C_6H_4NH-COCH_3$  (p) bemerkenswert wirksam sind. Als weniger brauchbar erwiesen sich Thioamide, Thio-oxanide, Thioharnstoffe sowie Thiobiurete und nicht tautomerie-fähige NCS-Verbindungen. (Z. Naturforsch. 6b, 147 [1951]). — J. (105)

**Sarcosin ein Protein-Baustein.** Es wurde in den Säure-Hydrolysaten des Erdnuß-Proteins von R. D. Haworth und Mitarbb. gefunden. Bei der zweidimensionalen Papierchromatographie wurde neben den Flecken der üblichen Aminosäuren einer mit dem R<sub>f</sub>-Wert des Sarcosins gefunden. Durch präparative Aufarbeitung der Hydrolysate wurde dann tatsächlich diese Aminosäure in Ausbeuten von 2–3 mg aus 7,5 g Protein erhalten. Sarcosin wurde vorher noch nicht als Protein-Baustein gefunden, sondern nur frei in biologischen Extrakten. (Nature [London] 167, 1068 [1951]). — J. (203)

Der Weg des Sauerstoffs, der in der Photosynthese durch Oxydation des Wassers entsteht, wurde von G. D. Dorrough und M. Calvin untersucht. Als Zwischenglieder werden die Epoxyde (II) unter den sauerstoff-haltigen Carotinoiden angenommen, die sich in Furan-Strukturen (III) umlagern können. Daß diese durch Einwirkung von Essigsäure wieder in die Carotinoide übergehen, ist bekannt. *Chlorella* wurde in  $H_2^{18}O$  im Licht und im Dunkeln gezüchtet, die Epoxy-carotin isoliert und auf ihren  $^{18}O$ -Gehalt untersucht. Tatsächlich war der Gehalt in den Licht-Kulturen etwas, aber signifikant, höher als in den Kontrollen. Aber auch diese enthielten erhebliche Mengen schweren Sauerstoff. Der Mechanismus ließe sich folgendermaßen erklären: Das Carotinoid lagert Wasser an (I), sodann wird Sauerstoff zum Epoxyd (II) addiert und dies durch Licht oder enzymatisch zum Furan (III) umgelagert. Durch Sauerstoff-Abgabe entsteht wieder (I) im Cyclus.



(J. Amer. Chem. Soc. 73, 2362 [1951]). — J. (254)

## Literatur

**Einführung in das Studium der Physik**, von W. Finkelnburg. Winter's Studienführer, Universitätsverlag Carl Winter, Heidelberg 1950. 119 S., geh. DM 4.95, geb. DM 6.95.

Mit dem vorliegenden Buch ist die Reihe der Studienführer um ein wertvolles Glied bereichert worden. In erschöpfernder und ausgezeichneter Weise erhält der Leser einen Überblick über den Gesamtumfang des Studiengebietes, über die Anforderungen, Aussichten und Berufsmöglichkeiten. Die Lektüre soll jedem sehr empfohlen werden, der die Absicht hat, das Studium der Physik aufzunehmen. Wirklich „Berufene“ werden darin bestärkt und solche mit falschen Vorstellungen in andere Wege geleitet werden. R. Hilsch [NB 462]

**Die Oxydkathode, 2. Teil: Technik und Physik.** Von G. Herrmann und S. Wagener. 2. neubearb. Aufl., Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1950. 284 S., 147 Abb. u. 3 Tafeln. Geh. DM 27.—, geb. DM 29.—.

Die Oxydkathode hat unter den für Radioröhren, Gleichrichter und Leuchtröhren verwendeten Glühkathoden den wichtigsten Platz eingenommen. Bei ihrer technischen Herstellung und Aktivierung sowie bei der Aufklärung ihrer Emissionseigenschaften und ihres Verhaltens während des Betriebs spielen chemische und elektrochemische Gesichtspunkte eine hervorragende Rolle.

Die Verfasser des vorliegenden Werkes, die eine große eigene Erfahrung auf dem Gebiet der Oxydkathoden besitzen, haben sich ein großes Verdienst erworben, indem sie die sehr verstreuten Angaben aus der wissenschaftlichen und Patentliteratur sammelten und übersichtlich geordnet darstellten. Sie geben nicht nur dem Fachmann ein nützliches Nachschlagebuch an die Hand, sondern verschaffen auch dem fernerstehenden Chemiker und Physikochemiker die Möglichkeit, sich in ein interessantes und noch zahlreiche offene Probleme insbes. aus dem Bereich der Reak-

tionen im festen Zustand und der Mischphasen enthaltendes Gebiet einzuarbeiten.

Das Werk zerfällt in zwei Teile: Der erste bereits vorher in 2. Auflage erschienene behandelt die physikalischen Grundlagen, der zweite vorliegende die Technik der Oxydkathode, also die Herstellung, die technischen Eigenschaften und besondere Kathodenarten sowie den Emissionsmechanismus, die Eigenschaften der Mischkathoden und die Änderung des Gleichgewichts der Oxydschicht, also Aktivierung, Vergiftung, Ioneneleitung und Diffusion im Innern der Oxydschicht. Dieser Teil des Buches dürfte für den Physikochemiker, der sich mit der Erforschung der oxydischen Katalysatoren befaßt, von besonderem Interesse sein.

Das gut ausgestattete Buch kann allen Interessenten bestens empfohlen werden.

R. Suhrmann [NB 460]

**Physical Methods in Chemical Analysis**, von W. G. Berl. Band II. Academic Press Inc., Publishers New York 1951. 640 S., § 13.50.

Der jetzt vorliegende zweite Band ergänzt den Band I<sup>1)</sup> durch solche physikalisch-chemischen Analysen-Methoden, die sich nicht mit dem Zusammenwirken von Strahlung und Materie befassen. Es sind in diesem Band insgesamt 12 Kapitel enthalten, die von verschiedenen Autoren geschrieben sind. Zu dem Inhalt gehören (nicht in der Reihenfolge des Buches aufgezählt) Kapitel, die schon klassisch zu nennende Methoden umfassen: Polarographische Analyse in der Metallkunde und polarimetrische Titrationen von I. Heyrovsky (49 S.), konduktometrische Analyse von H. T. S. Britton (52 S.), potentiometrische Analyse von H. A. Laitinen (47 S.), Gasanalyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit von E. R. Weaver (50 S.) und Messen der Radioaktivität für Spurenbestimmungen (auch unter Verwendung künstlicher radioaktiver

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 274 [1951].