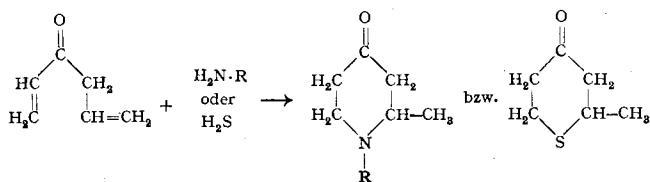


Besondere Bedeutung kommt dem Vinylallylketon zu, das u. a. mit Aminen oder Schwefelwasserstoff zu heterocyclischen Verbindungen umgesetzt werden kann.



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 Diensynthese 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, Schwarz: *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 halbertechnischen 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 polymerisierten 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

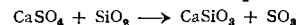
<sup>5)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 487 [1951].

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. THÜMMER, Dresden: *In Umwandlung begriffene Phasen als hochaktive Zwischenstufen (Hedvall-Effekte) in den Systemen CaSO<sub>4</sub>/Quarz; CaSO<sub>4</sub>/Cristobalit und CaSO<sub>4</sub>/Tridymit und CaSO<sub>4</sub>/Quarz/Salze sowie CaSO<sub>4</sub>/Tridymit/Salze* (vorgetr. von A. Simon).

In der Grobkeramik, bei Dachziegeln, Biberschwänzen und Hohlziegeln treten häufig Zerstörungen auf, die durch CaSO<sub>4</sub> 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 CaSO<sub>4</sub> während des Brennens herbeiführt, ohne diese Wirkung aufklären zu können, da das 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 CaSO<sub>4</sub> nach



An Hand von tensioudimetrischen, röntgenographischen und Dichtemessungen ergibt sich, daß die drei Modifikationen des SiO<sub>2</sub> in der Reihenfolge Quarz, Cristobalit, Tridymit steigend wirksam sind. Ganz hervorragende Wirkung erzielt man aber während der Umwandlung des Quarzes, also im System Quarz/NaCl/CaSO<sub>4</sub>. Das NaCl katalysiert die Umwandlung Quarz – in Cristobalit, dabei treten hochaktive, in Umwandlung begriffene Zwischenstufen auf, die das CaSO<sub>4</sub> 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 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 Silicaten*<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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> beim Erhitzen in oxydierender und reduzierender Atmosphäre*. [VB 329]

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 111 [1951]. <sup>7)</sup> Vgl. ebenda 63, 201 [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 „Schradrin“ 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 thermolumineszenten Phosphor, CaSO<sub>4</sub>/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.

Wellenlängen von 1 bis 8 Å, 1050 bis 1340 Å und 1230 bis 1340 Å sind Filter aus Be, LiF und CaF<sub>2</sub> 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 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 dissoziiertes, monobasisches, komplexes Poly-Borsäure 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 1proz. ist dagegen gut geeignet. (Analyst. Chemistry 23, 1177 [1951]). —J. (307)

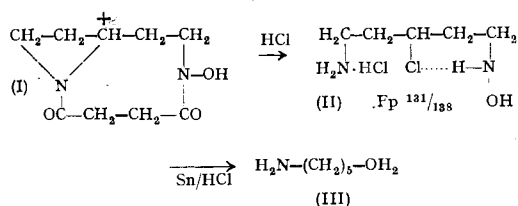
**Wässrige Lösungen von Triäthyl-ammonium-bicarbonat lösen Uranoxyd** unter Entwicklung von Kohlendioxyd auf. Diese für die Verarbeitung des Urans wichtige Entdeckung machen *M. Bachelet* und *M. Guibé*. Es gelang ihnen nicht, das Bicarbonat in das entspr. Carbonat zu überführen, wässrige Lösungen des 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). —P. (305)

**Bleitetraacetat 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 Bleitetraacetat 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 Bleitetraacetat, 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)

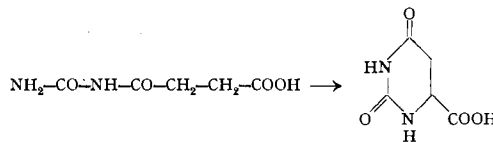
**Die Synthese der rac. Weinsäure aus Maleinsäure**, nach der Gleichung  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + (\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ , geben *J. M. Church* und *Ruth Blumberg* an. Unter den untersuchten Oxydationsmitteln ist Wasserstoffperoxyd am geeignetsten. Wird eine 30proz. wässrige Lösung von Maleinsäure mit 35proz. 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-(trimethylenimln)-Ring** wurde erstmalig in einem Naturprodukt, dem Antibiotikum Nocardamin aus einem *Actinomyces* 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-Acetidon) 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-bornsteinsäure (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 aeyclischen 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 Ribonukleinsäure und entsteht, zum mindesten in dem untersuchten Fall, aus der Ureidobornsteinsäure als nichtcyclischer Vorstufe.



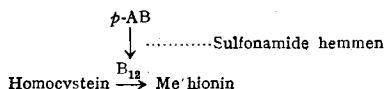
(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1898 [1951]). —J. (302)

**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 pK<sub>a</sub> von 4,7. Ihre biologische Aktivität ist extrem hoch: Als Brenztraubensäure-Oxydationsfaktor, offenbar einem Kofaktor der Brenztraubensäure-oxydase, sowie -dismutase (s. *O'Kane* u. *Gunsalus*, J. Bacteriol. 54, 20 [1947]; 56, 499 [1948]) ist sie 250 000 mal wirksamer als ein Standard Hefeextrakt, als „Acetat-ersetzender Faktor“ 150 000 000 mal wirksamer als Acetat, d. h. 1,7 · 10<sup>-12</sup> 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. radicola*-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 Konzentrationen 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 Protagen, 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-Aminobenzoessäure 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-Aminobenzoessäure (p-AB) und p-Oxybenzoessäure<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:



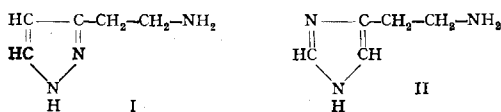
Es ist bezeichnend, daß sich bei *B. coli* im Gegensatz zu anderen Bakterien (Milchsäurebakterien, Enterokokken) *p*-AB in keinem Falle durch Folininsäure oder Folininsäure ersetzen läßt. (J. Bacteriol. 62, 221 [1951]). —Mö. (313)

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 ( $0.5 - 2.5 \gamma/\text{cm}^3$ ); größere ( $5 \gamma/\text{cm}^3$ ) werden selbst durch relativ sehr große  $B_{12}$ -Konzentrationen ( $0.5 \gamma/\text{cm}^3$ ) 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  $> 500 \text{ cpm}/\gamma$  sind in nach der Bestrahlung wieder fraktionierten reinen Präparaten erreicht worden, wobei höchstens Verluste von 20% sowohl an Strahlung als an mikrobiologischer Aktivität auftraten. (J. Amer. chem. Soc. 73, 4051 [1951]). —Mö. (246)

Fluorescein wird von bösartigen Geschwülsten ausgeschieden und nur langsam abgegeben. Wie H. Cramer und C. Brilmeyer gefunden haben, ist nach der Injektion von  $2 \text{ cm}^3$  einer 20proz. 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- $\beta$ -(Äthylamin)-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 Darmes fehlt ganz. Die  $\text{DE}_{50}$  (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.



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

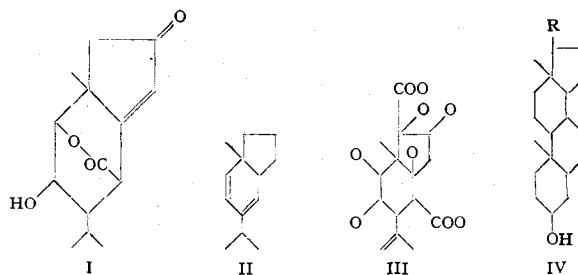
Die Sekretion der Magensalzsäure als Ionen-Austausch am Protein stellen sich Z. C. Szabó und Mitarbb. vor. In Modellversuchen konnte gezeigt werden, daß Kationen-Austauscher, die mit Bernsteinsäure in die Form RH überführt wurden, mit Natriumchlorid-Lösungen Salzsäure ergeben. Ferner zeigte sich, daß 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 Brunnerschen 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 Folininsäure und Sterinen<sup>1)</sup> konnten von Gaines, Broquist und W. L. Williams bestätigt und erweitert werden. Das als Antirheumaticum bekannte Cortison vermag bei *Streptococcus faecalis* Folininsäure in 10 mal kleinerer Konzentration zu ersetzen als Dehydroisandrosteron

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

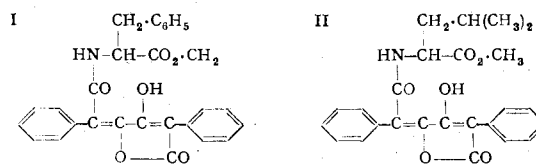
(= *trans*-Dehydroandrosteron). Cortison wirkt weiterhin als Vertreter des *Leuconostoc citrovorum*-Faktors (Folininsäure, Leucovorin<sup>2)</sup>). Wenn dieses Sterin bei *Leuconostoc citrovorum* auch 10000 mal unwirksamer ist als Folininsäure, so ist es doch 20 mal aktiver als Folininsäure. Aus der offenbar kompetitiven Enthemmung, die Cortison bei *Leuc. 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 Pikrotoxins,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$  einer der beiden Komponenten des als Analeptikum verwandten Krampfgiftes Pikrotoxin klärte H. Conroy auf. Pyrolyse der Dihydro- $\alpha$ -Pikrotoxininsäure gab Pikrotoxinid (I) und dessen weiterer Abbau cis-5-Isopropyl-8-methyl-hydrin-4:6-dien (II), diese Ring-Struktur 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 Rhizocarpsäure und Epanorin gelangen R. L. Frank, S. M. Cohen und J. N. Coker. Beide Substanzen sind die einzigen bekannten N-haltigen Flechtenfarbstoffe. Rhizocarpsäure (I) und Epanorin (II) stellen die Methylester der Pulvinsäureamide von L-Phenyl-



alanin und L-Leucin dar. Die synthetischen aus Pulvinsäurelacton 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 Homerioidictol 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 20proz. wäßriger Isopropylalkohol zum Eluieren mit einer Geschwindigkeit von 60–70 ml/min hindurchgeschickt, der Alkohol durch Wasser verdrängt und auf 600 ml eingengt. Im Eisschrank kristallisieren 1,8 g Rutin aus, das papierchromatographisch rein ist. Das Quercetin läßt sich aus der Kolonne durch Elution mit 95proz. 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 Proscillaridin A und Scillaren A sind aus dieser Droge das Glucoscellaren A, eine glucosereichere Stufe von Scillaren A, das Scilliphäosid und seine glucose-reichere Stufe Glucoscelliphäosid, ferner das wahrscheinlich als Biosid vorliegende Scillikryptosid und die Monoside Scilliglucosid, Scillieyanosid, Scillioceosid 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* Farb-reaktion 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. Khym* 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 Natrium-borat 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)

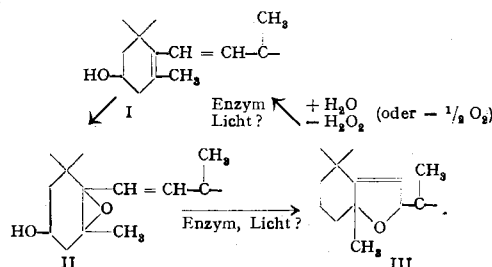
**Eine einfache und schnelle biologische Synthese von markierter Bernsteinsäure** geben *S. J. Ayl* und *M. D. Kamen* an. *E. Coli*-Suspensionen können gewöhnt werden, Acetat zu oxydieren. Wird gleichzeitig unmarkiertes Succinat gegeben, wird das Acetat als Bernsteinsäure gespeichert. Der Isotopen-Gehalt 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 verfüttert. 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. Hageloch* 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 hemmen 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  $(C_2H_5)_2NCS-S-COOC_2H_5$  und  $(CH_3)_2N-CS-S-SO_2-C_6H_4NH-COCH_3$  (p) bemerkenswert wirksam sind. Als weniger brauchbar erwiesen sich Thioamide, Thio-oxamide, 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-Hydrolysat 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 2–3mg 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. Dorough* 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<sub>2</sub><sup>18</sup>O im Licht und im Dunkeln gezüchtet, die Epoxy-carotine isoliert und auf ihren <sup>18</sup>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. Finkelburg*. Winters 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 erschöpfender und ausgezeichneter Weise erhält der Leser einen Überblick über den Gesamtumfang des Studiengbietes, über die Anforderungen, Ausichten 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 Röhren, Gleichrichter und Leuchtöhren 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 Patenliteratur sammeln 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, Ionenleitung 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 polarometrische 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].