

externae in den Kreislauf gelangen, strömen diese Hormone beim Menschen fast ausschließlich durch die Vv. jugulares internae ab. Blutproben von Menschen wurden deshalb stets aus einer Vena jugularis interna entnommen. Der Unterschied zwischen der Wirksamkeit des Jugularis- und des peripheren Blutes wies auf ein rasches Verschwinden des endogenen Hormons aus der Blutbahn hin und regte zu Untersuchungen über das Schicksal des antidiuretischen Hormons an. In Versuchen an Ratten konnte gezeigt werden, daß kleine intravenös injizierte Mengen von Vasopressin (= Pitressin) nach wenigen Minuten im Blut nicht mehr nachweisbar werden, wobei die Hormonkonzentration exponentiell absinkt. Leber und Nieren spielen bei dieser „Entgiftung“ des antidiuretischen Wirkstoffes die Hauptrolle. Die Nieren wirken — zumindest in dem untersuchten Dosenbereich — auf zweifache Weise, indem ein geringer Prozentsatz des injizierten Vasopressins im Harn ausgeschieden wird, ein größerer Anteil aber von den Nieren gebunden und vielleicht zerstört wird. [VB 411]

Bäckereitagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

Detmold, 9. bis 11. September 1952

Die Bäckereitagung vereinigte etwa 300 Teilnehmer aus der Bäckereipraxis, der Rohstoff liefernden Industrie, der Getreidewissenschaft usw. Von den 23 Vorträgen seien einige für den Chemiker besonders interessante referiert.

Probleme der Wiener Bäckerei behandelte *Schwarz* (Wien). Im Zusammenhang mit dem Nachtbackverbot wendet man in Wiener Brotfabriken die Gärunterbrechung durch Teigkühlung an, besonders für fetthaltige Gebäcke. Eine österreichische Spezialität ist der in Cellophan verpackte Strudelteig. Die Lagerfähigkeit dieser dünnen Teigblätter ist ein schwieriges Problem, das wegen der erforderlichen Konservierungsmittel auch den Chemiker angeht. Die besten Erfahrungen wurden versuchsweise mit Dehydratessäure gemacht, gegen die jedoch in jüngster Zeit gesundheitliche Bedenken erhoben wurden. Calciumpropionat verursacht besonders während der warmen Sommermonate Produktionschwierigkeiten, da der Teig brüchig wird und außerdem die Belegschaft durch Propionsäure-Dämpfe belästigt wird. Die Mehlqualität wurde mit Hilfe des Zeleny-Testes festgestellt, wobei sich nur Mehl mit einem unter 30 liegenden Zeleny-Wert als geeignet erwies.

Brotherstellung und Geschmack behandelten *F. Lieken* (Bremen) und *H. Stephan* (Detmold). *Lieken* lehnt Chemikalien bei der Brotherstellung aus geschmacklichen und gesundheitlichen Gründen ab und fordert möglichst naturreine Nahrung. Zur Abwechslung im Brotgeschmack weist er auf Möglichkeiten der Geschmacksbeeinflussung durch Brotform, verschiedene Gärreife des Teiges und verschiedene lange Backzeit hin.

Mit der Geschmacksbeeinflussung von Mischbroten befaßte sich *Stephan* (Detmold). Es wurde besonders auf die Bedingungen eingegangen, die bei Sauerteigführung eingehalten werden müssen, um ein mild-aromatisch-schmeckendes Mischbrot zu erzielen. Wichtig sind die Höhe des Saueranteils, die Temperatur und die Länge der Sauerteigstufen. Warne und kurze Sauerteigführung ergeben ein mild-aromatisch-schmeckendes Mischbrot, während kühle und lange Sauerteigstufen ein starker sauer-schmeckendes und wenig aromatisches Brot ergeben. Der Saueranteil soll 35 bis 50 % des gesamten Roggengemehlanteiles betragen. Entscheidend für die Brotqualität ist auch die Backzeit.

A. Schulz (Detmold) behandelte die Verwendung von Pilzamylase in der Bäckerei und wies auf die Verbesserung der Teigbeschaffenheit, die durch Pilzamylase trockener und wolliger wird, auf die Gärbeschleunigung und die Porenverfeinerung des Gebäckes hin.

P. Weiland (Ingelheim) berichtete über die Verwendung von Siliconen als Trennmittel in der Bäckerei. Die Siliconen werden in organischen Lösungsmitteln gelöst und zum Ausstreichen von gut gereinigten Backformen verwendet. Der Überzug muß eingebrannt werden, was wegen der Entstehung von gesundheitsschädlichen Dämpfen in Amerika nicht in der Bäckerei selbst, sondern in besonderen Betrieben vorgenommen wird. Die so eingebrannten Formen können mehr als 200 mal benutzt werden. Bei der Erneuerung des Überzuges müssen die alten Glasurrückstände restlos beseitigt werden. Dies ist schwierig und wird in den erwähnten Spezialbetrieben vorgenommen. Für zuckerhaltige Teige eignen sich Siliconen als Trennmittel nicht.

E. Drews (Detmold) berichtete über Untersuchungen an deutschen Handelsmehlen der vorjährigen Ernte. Die Weizenmehle zeigten dabei einen höheren Klebergehalt und eine bessere Kleberqualität als die Mehle früherer Untersuchungen. Es wurde gleichzeitig eine Zunahme der chemischen Mehlbehandlung in den Mühlen festgestellt. Roggengehle zeigten zum Teil leichte Auswuchsschäden und stark unterschiedliche Verkleisterungskurven (Amylogramme). Ihre Verarbeitung erforderte einen etwas erhöhten Saueranteil.

Mit der Gärunterbrechung durch Teigkühlung, wie sie im Ausland seit Jahren zur Ausschaltung der Nacharbeit angewendet wurde, befaßten sich *A. Rotsch* und *E. Tehsmer* (Detmold). Es wurde auf die verschiedenen, in England und USA gebräuchlichen Kühlanlagen hingewiesen und auch die Arbeitstechnik erläutert. Daneben wurden Versuchsergebnisse mit deutschen Feingebäcken mitgeteilt, die in einigen wesentlichen Punkten von den Auslandserfahrungen abweichen. Besonders wichtig ist neben der richtigen Kühltemperatur (+ 4 bis + 8° C), genügende hohe Luftfeuchtigkeit und ausreichende Erholungszeit der Teigstücke nach der Kühlung. Für die Feinbäckerei bedeutet dieses Verfahren eine erhebliche Rationalisierung der Herstellungstechnik.

R. [VB 417]

Rundschau

Eine Explosion von 90proz. Perameisensäure. Die Säure war hergestellt worden durch Zugabe von 25 g 99proz. H_2O_2 zu 20 g Ameisensäure in Gegenwart von 6,5 g konz. H_2SO_4 als Katalysator und anschließende Destillation. Als nach der Destillation (5–10 mm Hg; 30–35° C) der Kolben, gekühlt auf –10 bis –15° C, von der Destillationsapparatur abgenommen werden sollte, trat die Explosion ein. Es war sorgfältig und sauber gearbeitet worden und die Umsetzung vorher bereits mehrfach erfolgreich ausgeführt. Die Hauptreaktion bei der Explosion ist vermutlich der Zerfall in H_2O und CO_2 . Es entstand Sachschaden und ein Student wurde durch Glassplitter verletzt. (Chem. Engng. News 30, 3041 [1952]). —Bo. (667)

Zur Berechnung der Kapazität von Pufferlösungen geben *H. Freiser* und *R. Dassy* eine Formel an, die die Berechnung derjenigen Säure- bzw. Basenmenge gestattet, die notwendig ist, um den p_H -Wert einer Pufferlösung bekannter Zusammensetzung um ein bestimmtes Maß zu verschieben oder welche Konzentration eine Pufferlösung besitzen muß, um zu verhindern, daß sich der p_H -Wert der Lösung um mehr als einen bestimmten Betrag ändert, wenn eine gewisse Menge Säure oder Base zugegeben wird. Bezeichnet man mit C die Konzentration einer schwachen Säure HA , mit S die Konzentration des Natriumsalzes der schwachen Säure HA und mit R den zehnfachen Betrag der durch den Säure- bzw. Basezusatz B hervorgerufenen p_H -Änderung, so besteht der Zusammenhang

$$B = \frac{C \cdot (R-1)}{R + C/S}$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Gleichung sind für C, S und B die entsprechenden Moläquivalente einzusetzen. (Anal. Chim. Acta 7, 20 [1952]). —Bd. (661)

Die papierelektrophoretische Trennung anorganischer Substanzen beschreiben *M. Lederer* und *F. L. Ward*. In 0,5 n Salzsäure wandern die Kationen binnen 50 min in folgender Reihenfolge:

2,5–1,5 cm	1,5–0,5 cm	Start	0,5–1,5 cm	1,5–2,5 cm
Hg^{2+}	Au^{3+} , Ir^{4+}	Cd^{2+}	Mo^{6+} , Zr^{4+} , Rh^{3+}	Cr^{3+} , UO_2^{2+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , Fe^{3+}
Pd^{2+}	Bi^{3+} , Tl^{2+}		As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+}	Co , Ni , Al , Cu , Zn , Sr , Ba

Dadurch sind zahlreiche Trennungen auf einfache Weise möglich. Die Anwendung eines hohen Potentials, 10–12 V/cm, erlaubt es, Mischungen von Cu-, Pb-, Cd-, Bi- und Hg-Salzen innerhalb von 15 min zu trennen. Zur Trennung der Ionen von Co, Ni und Fe arbeitet man in gesättigter alkoholischer Kaliumrhodanid-Lösung (in 75 proz. Alkohol), das gleichzeitig als Elektrolyt und als Komplexbildner dient. Co wandert als blaue Zone am raschesten anodisch, gefolgt in einem Abstand vom roten Fe, während Ni, das als Sulfid lokalisiert wird, fast am Startpunkt bleibt. Hiermit ist auch die Existenz anionischer Rhodanid-Komplexe bewiesen. (Analyst. Chim. Acta 6, 355 [1952]). —J. (657)

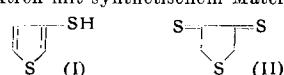
Die manganometrische Bestimmung kleiner Mengen Vanadin neben größeren Mengen Uran wird durch die Eigenfarbe des Urans gestört. Dies wird von S. H. Simonson dadurch ausgeschaltet, daß er das Vanadin mit Kupferron und Chloroform aus 20 proz. Schwefelsäure nach vorheriger Oxydation mit KMnO_4 extrahiert und so von Uran trennt. Der Chloroform-Extrakt wird mit Schwefelsäure abgedampft und organische Substanzen mit Salpetersäure und etwas Perchlorsäure zerstört. Nach Vertreiben der Salpetersäure wird das Vanadin mit Eisen(II)-ammoniumsulfat-Lösung reduziert. Der Fe(II)-Überschuß wird mit Ammonpersulfat wie üblich oxydiert und das Vanadin mit 0,02 n KMnO_4 -Lösung titriert. Mengen von 1–5 mg Vanadin ließen sich so neben 5 g Uran mit guter Genauigkeit bestimmen. (Anal. Chim. Acta 7, 33 [1952]). —Bd. (662)

Zur colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb sind von O. Glemser und W. Dautzenberg eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden. Durch Verwendung von 0,2% Polyvinylalkohol als Schutzkolloid verhindern sie ein Ausflocken der Adsorptionsverbindung des Farbstoffes an kolloidalem $Mg(OH)_2$ bis zu einer Magnesium-Konzentration von 20 mg je 100 ml. Auf Grund ihrer Versuche arbeiten die Verff. mit einer NaOH-Konzentration von 0,2 n und einem Ca-Gehalt von 15 mg Ca je 100 ml. Die Titan-gelb-Mengen dagegen werden entsprechend der zu bestimmenden Magnesium-Menge unterschiedlich gewählt und für 5 verschiedene Meßbereiche angegeben, ebenso die für den betreffenden Bereich zu wählende Schichtdicke der Küvette. Die Extinktionsmessung geschieht unter Verwendung der Filter 530 bzw. Hg 546 10—20 min nach Zugabe der Titangelb-Lösung zur Probelösung. Einige Angaben über den Einfluß von Fremdionen auf die Farbreaktion weisen auf die Störanfälligkeit der Reaktion hin. Durch Ausschütteln mit Acetylaceton und Tetrachlorkohlenstoff lassen sich die Schwermetalle bei Magnesium-Konzentrationen bis zu etwa 3 mg Mg/100 ml mit zufriedenstellendem Erfolg entfernen. (Z. analyt. Chem. 136, 254 [1952]). —Bd. (665)

Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten werden von *W. Geilmann* kritisch besprochen. Es wird auf eine Reihe von Fehlerquellen hingewiesen, die bei der einfachen gasvolumetrischen Bestimmung unter Verwendung der *Hempel-Bürette*, beim gasvolumetrischen Verfahren nach *Lunge* und *Ritterer*, bei der maßanalytischen Bestimmung nach vorheriger Absorption des CO_2 in Absorptionsgefäß und bei dem maßanalytischen Verfahren nach *van Slyke* auftreten können. Besonders wird auf die Löslichkeit der entwickelten Kohlensäure in der Zersetzungssäure, unterschiedliche Dampfspannung von Zersetzungssäure und Sperrflüssigkeit, Vorhandensein zersetzlicher Sulfide, unvollständige Überführung des entbundenen Kohlendioxys aus dem Zersetzungsgefäß und unvollständige Absorption hingewiesen. Es werden bis ins einzelne gehende Angaben gemacht, wie diese Fehlerquellen beseitigt werden können und Arbeitsvorschriften gegeben, die sich schnell ausführen lassen und eine für die Anforderungen der Praxis ausreichende Genauigkeit gewährleisten. (Z. analyt. Chem. 136, 262 [1952]). —Bd. (664)

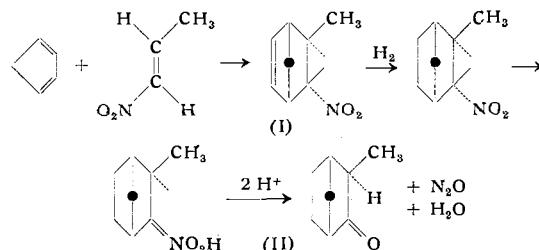
Ein Verfahren zur schnellen gravimetrischen Bestimmung von Beryllium in Beryll beschreiben *J. Huré, M. Kremer und F. le Berquier*. Sie schließen 0,5 g des gepulverten Minerals mit 5 g Natriumperoxyd im Nickeltiegel bei 550–580° C auf. Dann scheiden sie die Kieselsäure mittels Perchlorsäure ab und versetzen das auf 100 ml eingeengte Filtrat, das auch den mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossenen Rückstand von der Verflüchtigung der Kieselsäure enthält (etwa 0,7 n salzsauer), mit 10 ml einer 15 proz. Lösung von Komplexon II, die durch Zugeben von Ammoniak vorher auf etwa pH 5 gebracht wurde. Nach Zusatz von 5 ml 20 proz. Monoammonophosphat-Lösung wird 4 n Ammoniak zugefügt, bis etwa pH 2 erreicht ist. Mit 15 proz. Ammonacetatlösung wird dann auf pH 5 eingestellt. Al, Fe, Ca, Ni bleiben in Lösung, während Beryllium als Ammonium-berylliumphosphat ausfällt. Dieses wird in wenig Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 5 ml Komplexlösung und 1 ml Monoammonophosphat-Lösung umgefällt. Nach Waschen mit 5 proz. Acetatpufferlösung vom pH 5 wird bei 900–1000° C zu $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verglüht. (Anal. Chim. Acta 7, 37 [1952]). —Bd. (663)

3-Thiophen-thiol (I) und Thiolan-dithiol (II) entstehen bei der Thiophen-Synthese aus n-Butan und Schwefel. Sie sammeln sich als Nebenprodukt im Thiophen-Teer an, aus dem sie durch fraktionierte Vakuum-Destillation von *P. D. Caesar* und *P. D. Branton* gewonnen wurden. Die Identität wurde durch den Vergleich der UV- und IR-Spektren mit synthetischem Material sichergestellt.



3-Thiophen-thiol siedet bei 171° , sein Quecksilbersalz schmilzt bei $148/49^{\circ}$; Thiolandithiol, eine tiefrote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch hat den K_p $120-125^{\circ}$. Die Zusammensetzung von frischem und gealtertem Thiophen-Teer unterscheidet sich in seinem Gehalt an freiem und gebundenem Thiophen-thiol beträchtlich. (Ind. Engng. Chem. 44, 122 [1952]). — J. (649)

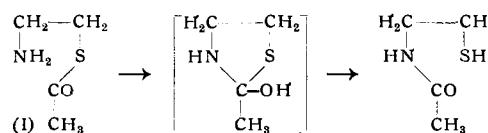
Zur Synthese des Apocamphenilons wurde die Nefische Reaktion von *E. E. van Tamelen* und *R. J. Thiede* herangezogen und der Reaktionsmechanismus untersucht. Aus Cyclopentadien und 1-Nitropropen erhält man das Diels-Alder-Addukt (I), das hydriert und der Nefischen Reaktion unterworfen wird, indem sein Alkalischwefel-Salz unter Kühlung in starke Schwefelsäure gegeben und dadurch zur Carbonyl-Verbindung umgewandelt wird. Es entsteht Apocamphenilon (II) in 51% Gesamtausbeute.



(J. chem. Soc. 74, 2615 [1952]). —J. (653)

Zur Darstellung ^{35}S -markierter Verbindungen verwenden J. L. Wood und Mitarbeiter Hefen, die in Erlenmeyer-Kolben einfach zu züchten sind und den gefütterten Schwefel quantitativ aufnehmen. Für biologische Stoffwechselversuche kann entweder das Hefeprotein als Ganzes verwendet werden, oder man isoliert dar- aus nach der Hydrolyse mit Salzsäure und der Chromatographie an einer Dowex-50-Säule die Aminosäuren Cystin und Methionin. Aus 4 g Hefe ($1,5 \cdot 10^9$ cpm) erhält man 161 mg L-Methionin und 158 mg L-Cystin mit einer Radioaktivität von 1,6 bzw. $3,7 \cdot 10^8$ Imp/min. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2444, 2445 [1952]). — J. (652)

S-acylierte Amino-mercaptane stellten *Th. Wieland* und *E. Bokelmann* durch kurzes Erhitzen der Thiolamine mit Acetylchlorid in sehr guter Ausbeute dar. Mit Cysteamin-hydrochlorid entsteht S-Acetyl-cysteamin-hydrochlorid (I), Fp 137°, das bei der Hydrolyse durch die eigene Amino-Gruppe aminolytisch gespalten wird, so daß durch intramolekulare Wanderung des Acetyl-Restes N-Acetyl-cysteamin entsteht. Der Mechanismus läßt sich über ein Thiazolidol-Derivat formulieren:



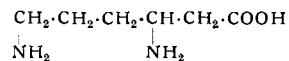
Diese Umacylierung findet im alkalischen und im sauren Medium statt, hier aber, durch die weit bevorzugte Salzbildung, sehr langsam. In verdünnten Lösungen verläuft die Reaktion scheinbar rascher als in konzentrierten, da hier nicht nur eine intramolekulare Wanderung des Acetyl-Restes stattfindet, sondern daneben auch eine Übertragung vom Schwefel eines S-Acetyl-cysteamins an die SH-Gruppe des entstandenen N-Acetyl-cysteamins, wodurch Acetyl verloren geht. Das N-Dimethyl-cysteamin, das keine intramolekulare Acceptor-Gruppe mehr besitzt, wird in saurer Lösung nicht mehr gespalten. S-Benzoyl-dimethyl-cysteamin-hydrochlorid vermag in Gegenwart von Glykokoll dies zu Hippursäure zu benzoxylieren, so daß hiermit in einer Modell-Reaktion

eine Substanz durch eine aktivierte Säure acyliert wird, wie das in ähnlicher Weise biologisch durch die S-Acyl-Gruppe des Coenzms A geschieht. (Liebig's Ann. Chem. 576, 20 [1952]). — J. (650)

Die Isolierung einer neuen natürlichen ungesättigten Oxyfettsäure, 9-Oxyocta-decen-(12)-säure, aus Strophantussamenöl beschreibt F. D. Gunstone. Aus dem Öl der Samen von *S. sarmenosus* wurde durch Tieftemperaturkristallisation und Fraktionierung der Methylester einer ungesättigten Fettsäure erhalten. Dieser gab nach katalytischer Hydrierung, Oxydation zum Ketoester, Überführung des letzteren in die Oxime und Beckmannscher Umlagerung mit anschließender Hydrolyse neben zwei weiteren Substanzen Decansäure und Azolainsäure. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton führte zu Hexansäure und einem Lacton.

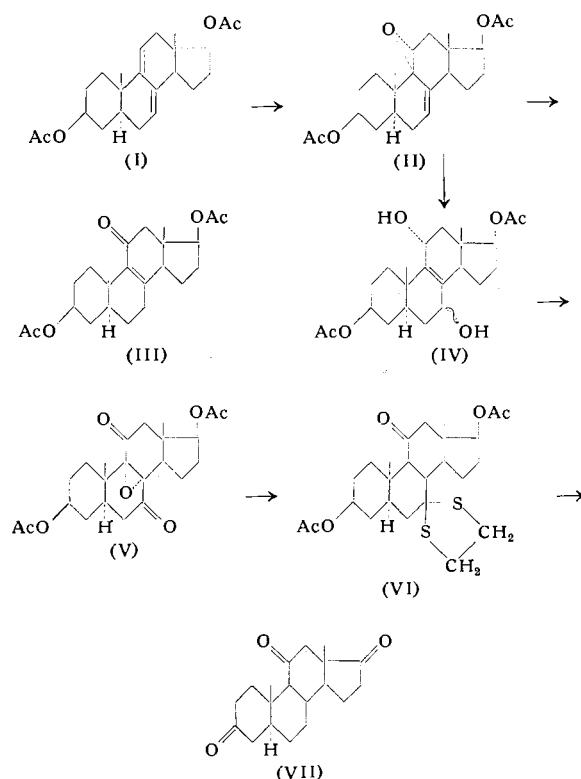
wahrscheinlich dem der 3-Oxydecan-1,10-dicarbonsäure. Mit verdünntem alkalischem Permanaganat wurde 9,12,13-Trioxystearinsäure erhalten. Aus diesen Befunden resultiert die Konstitution einer 9-Oxyoctadeen-(12)-säure. (J. Chem. Soc. [London] 1952 1274). —Ma. (641)

Eine neue β -Aminosäure als Komponente verschiedener Antibiotica. Bei der Hydrolyse von Streptolin, einem Antibioticum aus dem nicht näher definierten Actinomyceten *Streptomyces* Nr. 11 (van Tamelen und Smissman), und von Viomycin, einem Tuberculostaticum aus *Streptomyces puniceus* und *S. floridae*, sowie des bekannten Streptothricins (Carter, Hearn, Lansford, Page, Salzman, Shapiro und Taylor) entsteht das gleiche Isomere einer Diaminocapronsäure. Es wurde von beiden Forschergruppen fast zur selben Zeit durch einen Vergleich mit einem synthetischen Produkt, das aus α -N-Phthalyl- δ -N-benzoyl-L-Ornithin über das Diazoketon nach Arndt-Eistert aufgebaut worden war, als β , ϵ -Diaminocapronsäure identifiziert:



Als Vulgarname ist Iso- oder (wohl besser) β -Lysin vorgeschlagen worden. — Es liegt nahe, bei der neuen β -Aminosäure einen Antagonismus gegenüber β -Alanin, oder auch Lysin, zu vermuten und darauf teilweise die Wirkung der intakten Antibiotica zurückzuführen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 3713, 3704 [1952]). —Mö. (703)

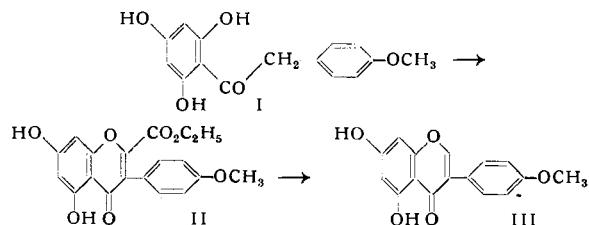
Einen neuen Weg zur Synthese von 11-Ketosteroiden teilen H. Heusser, K. Heusler, K. Eichenberger, C. G. Honegger und O. Jeger mit. Als Ausgangsmaterialien dienen Diene mit zwei Doppelbindungen in den Stellungen 7,8 und 9,11, die aus im Ring B einfach ungesättigten Steroiden leicht zugänglich sind. Während dieser Synthese wird zuerst die Asymmetrie an der Ringverknüpfung 8 und 9 aufgehoben und nachher gleichzeitig wieder eingeführt. Dabei entsteht in sterisch einheitlicher Reaktion die (sterisch) richtige Konfiguration. Derartige Reaktionen wurden in der Ergosterin- und Cholesterin-Reihe (Helv. Chim. Acta 34, 2106 [1951]) und in der Androstan- und Cholestan-Reihe ausgeführt. Das Dien (I) wird mit Phthal-monopersäure zum Epoxyd (II) oxydiert und dies mit Borfluorid-ätherat in absolutem Benzol in das α , β -ungesättigte 11-Keto-Derivat (III) übergeführt. Wird eine Dioxan-Lösung von (III) mit verd. Schwefelsäure behandelt, entsteht das 7 ξ ,11 α -Dioxy-Derivat (IV), das sich mit Chromsäure zum 7,11-



Diketo-epoxyd oxydieren lässt (V). Die Reduktion von (V) mit Zink in Eisessig führt zu der 7,11-Diketo-Verbindung. Die Keto-

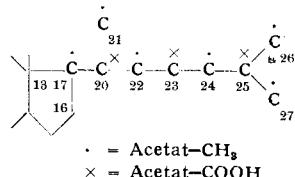
Gruppe in Stellung 7 wurde selektiv durch reduktive Entschwefelung des 7-Mono-äthylen-dithio-ketals (VI) in Dioxan entfernt. Es entsteht eine 11-Keto-Verbindung und durch deren Oxydation mit Chromsäure das Triketon (VII), das die synthetischen Substanzen mit den natürlichen 11-Keto-Steroiden verknüpft. (Helv. Chim. Acta 35, 295 [1952]). —J. (655)

Eine neue, einfache Isoflavon-Synthese teilen W. Baker und W. D. Ollis mit. Die Methode geht von Desoxybenzozinen aus, liefert bei allen Stufen gute Ausbeuten und benötigt keinen Schutz etwaiger freier Phenol-Gruppen. Beispiel: Das Desoxybenzoin (I) gibt bei Raumtemperatur mit Äthyl-oxalylchlorid/Pyridin 2-Carbäthoxy-5,7-dioxy-4'-methoxyisoflavan (II, F_p 189—190°, 60% Ausbeute). Durch milde alkalische Hydrolyse entsteht die



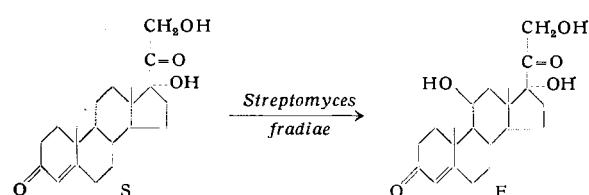
freie Säure (98%), die beim Schmelzen zum Isoflavan III decarboxyliert wird. Man reinigt zweckmäßig über die Diacetyl-Verbindung, deren alkalische Hydrolyse Biochanin A (III) gibt. U. a. wurden auch Genistein und ψ -Baptigenin dargestellt. (Nature [London] 169, 706 [1952]). —Ma. (640)

Den Ursprung der Isooctylseitenkette von Cholesterin klärten J. Wüersch, R. L. Huang und K. Bloch auf. Von Rattenleberschnitten in Gegenwart von $^{14}\text{C}_1$ -Acetat oder $^{14}\text{C}_2$ -Acetat synthetisiertes markiertes Cholesterin wurde nach Überführung in Dihydrocholesterin-acetat nach Ruzicka zur 3 β -Oxy-allocholansäure und diese nach Barbier-Wieland stufenweise zu Androstan-diol-3 β , 17 β abgebaut. Die Spaltstücke wurden jeweils der Isotopenanalyse unterzogen. Hiernach stammten 5 der Seitenketten-C-Atome aus Methyl-Gruppen und 3 aus Carboxyl-Gruppen



der Essigsäure. Möglicherweise verläuft die Synthese über Isopren-ähnliche Einheiten von 5 C-Atomen. (J. biol. Chemistry 195, 439 [1952]). —Ma. (639)

Eine mikrobiologische Teilsynthese von Nebennierenrindenhormonen aus den entspr., besser zugänglichen 11-Desoxy-Verbindungen gelang D. R. Colingworth, M. P. Brummer und W. J. Haines mit einem Stamm von *Streptomyces fradiae*. 5,0 g 11-Desoxy-17-corticosteron (Reichsteins Verbindung S) wurde 7h bei 24° in einem Medium aus Dextrose, Sojabohnenmehl und Melasse mit dem Pilz bebrütet, die Neutralprodukte extrahiert und biologisch untersucht. Das durch den Glykogen-Vermehrungstest an der Rattenleber nachgewiesene 17-Oxycorticosteron (Kendalls Verbindung F) wurde durch Verteilungskromatographie in einer Menge von 220 mg isoliert und mit authentischem Material verglichen. Hier-



durch ist ein aussichtsreicher Weg angezeigt, die Hormone der Nebennierenrinde, die den Kohlenhydrat-Stoffwechsel regulieren, darzustellen. Diese müssen in 11-Stellung entweder eine β -ständige Hydroxyl-Gruppe oder eine Carbonyl-Funktion tragen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2381 [1952]). —J. (651)