

Saccharose, Invertzucker und Fructose, wodurch sie sich von den anderen Sirupen unterscheiden. Als Rohstoffe werden die billigen Stärkesorten, früher Kartoffelstärke, heute meist Mais- und Milostärke verwendet. Hydrolysiert wird mit Diastase oder mit Säure. Letztere gestattet, das Verhältnis von Dextrin, Maltose und Glucose im fertigen Erzeugnis weitgehend zu variieren. Handelsübliche Sorten sind der Bonbonsirup (Spez. Gew. 1,44, ca. 85% Trockenmasse, 32–36% reduzierende Zucker, als Glucose berechnet) und der Kapillärsirup (Spez. Gew. 14,41 ca. 82% Trockenmasse, 32–45% reduzierende Zucker), daneben noch Spezialsorten. Von früher her gebräuchliche Benennungen, wie „Glucose“, „Maltose“, sind unzutreffend und sollten aufgegeben werden. Für den jeweiligen Zweck müssen die Stärkesirupsorten ausgewählt werden. Die Süßwarenindustrie bevorzugt Dextrinreiche Sirupe, weil die Dextrine das Auskristallisieren der Saccharose verhindern. Stärkesirupe mit viel Glucose und Maltose würden hingegen klebrige Bonbons liefern, ebenso Stärkesirupe mit freier Säure, weil diese die Saccharose invertiert. Die Spirituosenindustrie benötigt zum Verdicken der Liköre jedoch Dextrinarme Sirupe, weil die Dextrine durch Alkohol fällbar sind. Die Marmeladeindustrie verarbeitet Stärkesirup, um eine zu sehr vortretende Süße wegen des notwendigen hohen Zuckergehaltes herabzusetzen. Auch wird der Glanz und die Streichbarkeit der Marmelade verbessert. Der Stärkesirupzusatz ist jedoch gesetzlich begrenzt. In der Bäckerei wird Stärkesirup als Zuckersparer benutzt, außerdem fördert der Gehalt an Glucose und Maltose die Gärung der Hefe und die Dextrine geben dem Backwerk eine besonders gute Bräune.

A. ROTSCHE, Detmold: *Aktuelle lebensmittelrechtliche Probleme bei Mehl und Backwaren.*

Die Untersuchung und Begutachtung von Mehl, Brot und Backwaren ist z. Zt. schwierig, weil die gesetzlichen Bestimmungen unklar und lückenhaft geworden sind. Es gibt keine Rechtsvorschrift über den Wassergehalt von Mehl und Brot, ausgenommen für Knäckebrot, und es fehlen bundeseinheitliche Festsetzungen für Spezialbrote. Für Buttergebäck wird allgemein anerkannt, daß dieses keine anderen Fette als Butter enthalten darf, aber bei Buttercreme vertreten die Konditoren jetzt die Auffassung, daß der Zusatz von Hartfetten bis zu 25% des Gesamtfettes aus technischen Gründen notwendig sein soll. Weitere Probleme betreffen die Bleichung und chemische Behandlung von Mehl sowie die Konservierung und künstliche Färbung von Backwaren.

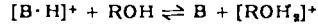
St. [VB 438]

## Chemisches Kolloquium der Universität Marburg/Lahn

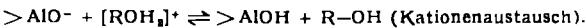
am 21. November 1952

R. STROHECKER, Gelsenkirchen: *Aluminiumoxyd als Ionen austauscher zur Alkaloid-Bestimmung.*

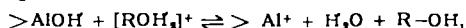
Es wurden die Eigenschaften der im Handel befindlichen Aluminiumoxyd-Präparate (anhydr. puriss. Merck, Merck stand. nach Brockmann, Woelm basisch (kationotrop), Woelm alkalifrei, annähernd neutral, und Woelm sauer (anionotrop)) näher beschrieben. Das Verhalten von wäßrigen oder methanolischen Lösungen der Hydrochloride von Chinin, Papaverin, Narcotin, Codein, Atropin und Morphin wurde insbesondere an den Woelmischen Aluminiumoxyden untersucht. Während die Salze schwächerer Basen wie des Papaverins, Narcotins und Codeins in wäßriger und in methanolischer Lösung sowohl am Aluminiumoxyd „Woelm basisch“ als auch an „Woelm alkalifrei“ zerlegt werden, so daß die freie Base entweder auf der Säule abgeschieden wird oder im Filtrat erscheint, ist bei den stärkeren Basen Chinin und Atropin am neutralen Oxyd in wäßriger Lösung keine Zersetzung mehr festzustellen, wohl aber in methanolischer Lösung. Man kann den Eintritt oder das Ausbleiben einer Zersetzung des Alkaloidsalzes auf die jeweilige Ausgangslage des Solvolysegleichgewichtes



zurückführen, wobei die Lage des Gleichgewichtes von der Basenstärke des Alkaloids einerseits und des Lösungsmittels (Wasser, Methanol) andererseits abhängt. Die bei Hydrolyse entstehenden  $[ROH_2]^+$ -Ionen verdrängen zunächst permutoid gebundenes Na (am bas. Oxyd), bei sehr schwachen Basen auch das schwerer verdrängbare, permutoid gebundene Ca (Aluminiumoxyd „Woelm alkalifrei“).



Sie können aber auch mit  $>AlOH$ -Gruppen unter Anionenaustausch reagieren



wobei  $Cl^-$  als Gegenion zurückgelassen wird.

Morphin wird in absolut methanolischer Lösung auf Säulen von Aluminiumoxyd „Woelm basisch“ fixiert, wodurch es sich von anderen Opiumalkaloiden unterscheidet, die im methanolischen Filtrat gefunden werden. Auf Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens ist eine quantitative Bestimmung des Morphiums in Opium möglich.

R. S. [VB 431]

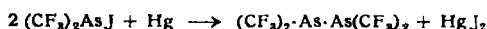
## Rundschau

**Die Bestimmung von Cyaniden in Schornsteengas und Abwasser** gelingt F. B. Fisher und J. S. Brown mittels Natriumpikrat colorimetrisch. Aus Gas wird HCN durch Absorption in Alkalilauge angereichert. Diese Lauge bzw. die Abwasserprobe, die 1–5 mg Cyanid enthalten soll, wird in einer Destillationsapparatur mit 2 m  $H_2SO_4$  gegen Methylrot angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Küblerablaurohr taucht in 25 ml 1 m Sodalösung. Wenn das Volumen des Destillats 75 ml beträgt, wird es in einen 100 ml Meßkolben übergeführt. Nach Auffüllen pipettiert man 10 ml in einen trockenen 100 ml Meßkolben (nimmt man bei höheren HCN-Gehalten weniger, so gibt man so viel 0,25 m Sodalösung zu, daß das Volumen 10 ml beträgt), gibt 5 ml 1proz. Pikrinsäure-Lösung zu und taucht den Kolben sofort für 5 min in siedendes Wasser, dann wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt, gemischt und unter fließendem Wasser gekühlt. Man füllt wieder zur Marke auf und mißt bei 520 m $\mu$ , einer Spaltbreite des Monochromators von 0,02 mm in 1 cm Küvetten. Die Färbung ist 30 h beständig, Genauigkeit  $\pm 2\%$ . Sulfite werden durch Zugabe eines großen Überschusses von  $K_2CrO_4$  zur alkalischen Probe unmittelbar vor der Destillation zu Sulfat oxydiert. Bei anwesenden Sulfiden wird die Probe vor der Destillation unter Kühlung im Eisbad mit 4 m HCl bis zum  $pH$  2 titriert und dann so viel gesättigte Bleiacetat-Lösung zugegeben, daß der  $pH$  der Lösung 3–4 beträgt. Größere Mengen von Aceton und Formaldehyd stören. (Analyt. Chemistry 24, 1440–1444 [1952]). —Bd. (767)

**Zirkon-Bestimmung.** Die rote, schwerlösliche Verbindung von Zirkon mit m-Azo- $\beta$ -Naphtholmandelsäure (I) wird von R. H. Oesper, R. A. Dunleavy und J. J. Klingenberg zur schnellen Bestimmung kleiner Mengen Zirkon verwendet. Je 0,05 ml der Reagenslösung (Methanol mit I gesättigt) und der 2 n salzauren Probelösung, die 1–10 µg Zr enthalten kann, werden nacheinander auf ein Stück Tüpfelpapier definierter Oberfläche gebracht, das sich in einem Gooch-Tiegel befindet. Nach 15 min wird die

Flüssigkeit abgesaugt und das Tüpfelpapier 5 min bei 60 °C getrocknet. Der Reagensüberschuß wird durch 5 min langes Baden in 50 ml heißem Methanol entfernt, dann das Papier mit 50 ml warmem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die vorhandene Zirkon-Menge wird durch Vergleich der erhaltenen Färbung mit einer in gleicher Weise hergestellten Standardreihe auf 0,25 µg genau geschätzt. Je 100 µg Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Ca, Bi, Sb, Ce, Th, Ti, Cr, Cd, Mg stören nicht, mehr als 5 µg V (V) stört. Die Darstellungsvorschrift für das Reagens wird mitgeteilt. (Analyt. Chemistry 24, 1492–1494 [1952]). —Bd. (768)

**Trifluor-Verbindungen des Arsen** stellten G. R. A. Brandt und R. N. Haszeldine her. Bei Einwirkung von Arsen auf Trifluoriodmethan (220 bis 240 °C) bildet sich Tris-trifluor methylarsin  $As(CF_3)_3$ , Jod-bis-trifluormethyl-arsin  $As(CF_3)_2J$  und Di-jodtrifluormethyl-arsin  $As(CF_3)_2J_2$ . Die Verbindungen hydrolysieren mit verdünnten Alkalien unter Bildung von Fluoroform. Das Jod im Jod-bis-trifluormethyl-arsin läßt sich mit Quecksilber leicht entfernen.



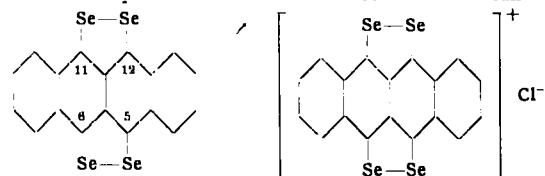
Es entsteht Tetrakis-trifluormethyl-diarsin. (J. chem. Soc. [London] 1952, 2552). —Bo. (769)

**Gleichmäßiges Aufbringen von gepulverten Proben auf Graphitelektroden** mit ebener Endfläche erreicht R. C. Hughes dadurch, daß er je 0,100 g Probe, Spektralkohlepulver und Ammoniumsulfat (letztere als spektroskopische Puffer) nach sorgfältigem Feinreiben in einer Reibschale aus Borcarbid (Verwendung von Achatgeräten verfälscht den  $SiO_2$ -Gehalt) mit 10 Tropfen Glycerin verreibt und die Elektrodenoberfläche in die homogene Suspension taucht. Nachdem das Glycerin in der Graphit eingesaugt ist, wird es unterhalb seiner Siedetemperatur verdampft. So vorbereitete Elektroden erlauben die Anwendung eines Hochspannungswechselstrombogens (2200 V; 2,5 Amp.) bei leitendem

und nichtleitendem Probematerial, ohne daß es verspricht oder zu Tröpfchen zusammenschmilzt. Es werden Angaben über Herstellung von Eichsubstanzen, benutzte Analysenlinien und quantitative Auswertung der erhaltenen Spektren gemacht. (Analyst. Chemistry 24, 1406—1409 [1952]). —Bd. (769)

**p-(4-Nitrophenyl)-phenacyl bromid, ein neues Reagens für Carbonsäuren,** wird von P. Clarke vorgeschlagen. Gegenüber den zur Darstellung kristallisierter Carbonsäureester bisher verwendeten Phenacylbromiden bietet das neue Reagens den Vorteil, Ester zu geben, deren Schmelzpunkte ca. 20—40° höher liegen als die der am höchsten schmelzenden früher benutzten Derivate. Z. B. schmelzen die Ester von Essigsäure, Propionsäure, n-Citronellsäure, Geranumsäure und Benzoesäure bei 155, 138, 110,5 und 197°. Das Reagens wird aus 4-Nitro-4'-acetyl-diphenyl durch Erwärmen in Essigsäure auf 55° und Zutropfen von Br<sub>2</sub>-Essigsäure erhalten; Fp 173° (aus Butanon). Die Ester werden nach Drake und Bronitsky (J. Amer. Chem. Soc. 52, 3715 [1930]) hergestellt. (Chem. a. Ind. 1952, 450). —Ma. (745)

**Tetraselenotetracen** stellte Ch. Marschalk aus 5,11-Dichlortetracen und Selen in einer Mischung von Diphenyloxid und Diphenyl (Kp 250° C) durch Kochen unter Rückfluß her. Es kristallisiert in schwarzen Nadeln, ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich aus Trichlorbenzol umkristallisieren.

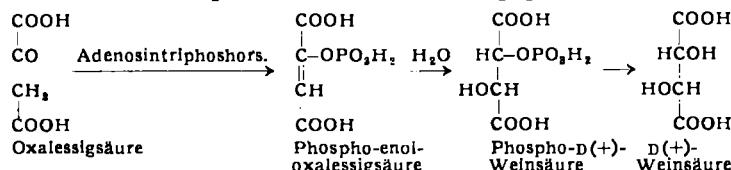


Reine Produkte lassen sich über das Monoformiat darstellen, das mit TiCl<sub>4</sub> wieder reduktiv gespalten werden kann. Die charakteristischste Reaktion ist die oxydierende Salzbildung. Beschrieben werden die Reaktionen mit Ameisen- und Essigsäure und die Umwandlung des Formiats in das Chlorid, Perchlorat und Nitrat. (Bull. Soc. Chim. France [5], 19, 800 [1952]). —K. (744)

**Disulfid-Querbrücken in vulkanisiertem Butylkautschuk** hatten Zapp und Mitarbeiter (J. Polymer Sci. 6, 331 [1951]) nachgewiesen. Wie R. L. Zapp und F. P. Ford nun analytisch bewiesen, werden diese beim Erhitzen der Butyl-Polymerisate auf 200° C zu Thiol-Gruppen aufgespalten. Bei Verwendung von Tellurdiäthyl-thiocarbamat ist die Spaltung geringer als bei anderen Beschleunigern. Zur Erhaltung der Disulfid-Brücken ist ein Zusatz von milden Oxydationsmitteln (CaO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, weniger SrO<sub>2</sub>, nicht aber BaO<sub>2</sub>) geeignet. Die Stabilisierung von Vulkanisaten durch Oxydationsmittel scheint nur bei Butyl-Vulkanisaten aufzutreten. Buna S und Buna N werden durch CaO<sub>2</sub> schneller gehärtet; ihr Quellungsvermögen wird vermindert und die üblichen Oxydationswirkungen werden beschleunigt. Über eine praktische Anwendung für Autoreifen wird berichtet.

Thiazol-Derivate sind bei der Butyl-Vulkanisation als Beschleuniger weniger und langsamer wirksam als die Dithiocarbamate; bei ihrer Vulkanisation treten jedoch trotzdem keine Reduktionserscheinungen auf. (J. Polymer Sci. 9, 97 [1952]). —K. (743)

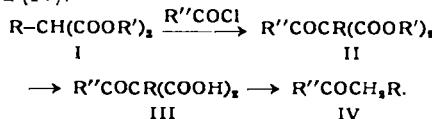
**Phospho-D(+) -weinsäure** wurde von Lyinen und Bayer synthetisiert durch Umsatz von D(+)-Weinsäuredimethylester mit überschüssigem Phosphoroxychlorid in Pyridin, Verseifung der Estergruppen mit Alkali (nach Entfernung der Poly- und Orthophosphate) und Reinigung über das Ba- und Dibruinsalz. Wie ähnliche Phosphorsäure-ester ist Phosphoweinsäure eine sehr stabile Substanz, die gegen kochende Natronlauge praktisch beständig ist und auch durch heiße Säure nur langsam gespalten wird. Die Verfasser vermuten, daß sie als Zwischenprodukt bei der biologischen Synthese von D(+)-Weinsäure auftritt: analog zur Synthese der Glycinsäure aus Brenztraubensäure über Phospho-enol-brenztraubensäure und Phosphoglycerinsäure, könnte Weinsäure aus Oxalessigsäure auf nachstehendem Wege gebildet werden:



Die Umkehr dieser Reaktionsfolge dürfte eine plausible Einleitung für die vollständige Verbrennung der Weinsäure im Stoffwechsel darstellen; denn mit der Bildung der Oxalessigsäure ist der Anschluß an den Citronensäure-Cyclus erreicht. (Chem. Ber. 85, 905 [1952]). —Mö. (763)

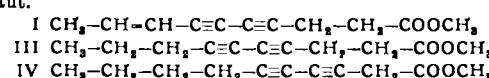
**Photochemische para-Umlagerung von Phenylläthern** teilen M. S. Kharasch, G. Stampf und W. Nudenberg mit. Die Phenylallyl- und Phenylbenzyläther lagern sich beim Erhitzen auf 160—200° in o-Allyl- bzw. o-Benzylphenole um, während die p-Verbindung nicht auftritt. Bestrahlt man jedoch Lösungen der Phenoläther in iso-Propanol bei Raumtemperatur mit UV-Licht, entstehen die p-substituierten Phenole. Aus Diphenyläther entsteht Phenol und p-Oxydiphenyl (Fp 165° C). Phenylbenzyläther gab p-Benzylphenol (Fp 83°), der Allyläther p-Allylphenol (Fp des 3,5-Dinitrobenzoats 103/04°). Daneben wird stets Phenol gebildet. Die Art des Lösemittels hat keinen Einfluß auf die Umlagerung, nur auf die Ausbeute an Phenol. (Science [New York] 116, 308 [1952]). —J. (780)

**Eine neue allgemeine Synthese von Ketonen und β-Ketosäure-estern** zeigten R. E. Bowman und W. D. Fordham. Acylmalonsäure-ester (I) werden mit Säurechloriden kondensiert und zur Säure (III) hydrolysiert. Die thermische Decarboxylierung führt zum Keton (IV):



Das Problem ist, die Ester (II) zu den Säuren (III) unter milden Bedingungen zu hydrolyseren. Dies läßt sich mit den Estern des Tetrahydropyran-2-ols ( $\text{R}' =$  Tetrahydropyryanyl-) lösen, die aus Carbonsäuren und 2,3-Dihydropyran unter H-Ionen-Katalyse in exothermer Reaktion entstehen. 0,05 Mol der entspr. Malonsäure wird zu einer gekühlten Lösung von 0,15 Mol Dihydropyran (Kp 85/86°) in Benzol und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Nach Ende der Reaktion, etwa nach 30 min, ist die Mischung klar, man destilliert Lösemittel und überschüssiges Dihydropyran im Vakuum unterhalb 30° C ab, löst den Ester-Rückstand in 50 ml Benzol, gibt eine Suspension von 0,05 Mol Natrium-Pulver in 100 ml Benzol zu und fügt, nachdem das Metall gelöst ist, 0,05 Mol des Säurechlorids in 50 ml Benzol zu. Nach 30 min kocht man unter Zusatz von 5 ml Eisessig etwa 5 h am Rückfluß, bis kein Kohlendioxid mehr entweicht, kühlst, wäscht mit Wasser und fraktioniert die organische Lösung. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 90 % für eine Anzahl aliphatischer, aromatischer und gemischter Ketone. In einem ähnlichen Verfahren verwenden Fonker und W. S. Johnson Malonsäure-di-tert.-butylester zur Darstellung von Ketonen, die sich ebenfalls unter milden Bedingungen hydrolyseren und decarboxylieren lassen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 831 [1952]); (J. Chem. Soc. [London] 1952, 3459). —J. (777)

**Isolierung und Synthese neuer natürlich vorkommender Acetylenkarbonsäuren** teilen N. A. Sørensen und Mitarb. mit. Das ätherische Öl von Matricaria inodora L. und anderen Compositen enthält neben Matricariaester als Hauptkomponente noch α,β-Dihydro-matricariaester, Decen-(8-cis)-diin-(4,6)-säuremethyl-ester (I),  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , flüssig, und 2-cis, 8-trans-Matricariaester, Decadien-(2-cis, 8-trans)-diin-(4,6)-säuremethyl-ester (II),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Fp 2°. Freie I-Säure, Fp 64,1—64,5°; freie II-Säure, Fp 83—91°. Synthetisch wurden 8-cis- und 8-trans-I, Decadien-(4,6)-säuremethyl-ester (III) und Decadien-(3,5)-säuremethyl-ester (IV) durch Kondensation geeigneter Acetylenkomponenten nach Glaser aufgebaut.

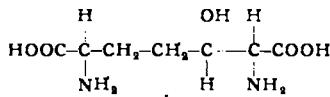


(Acta Chem. Scand. 6, 883, 893 [1952]). —Ma. (758)

**Die Trennung von Racematen aromatischer Aminosäuren bei der Papierchromatographie**, die C. E. Dalgliesh bei einer Anzahl von orthosubstituierten Phenylalanin-Derivaten beobachtete, wird wie folgt erklärt: Die α-Amino-Gruppe und vermutlich auch die Carboxyl-Gruppe müssen intakt sein, damit sie durch Wasserstoff-Bindungen mit der Cellulose-Oberfläche in einer Dreipunktbinding verbunden werden können. Eine solche Bindung ist für die stereochemische Spezifität notwendig. Die dritte Haftstelle ist der aromatische Ring, der einen oder zwei weitere Substituenten tragen muß, damit eine bessere Passung mit der Cellulose erreicht wird und damit die optischen Isomeren verschieden fest adsorbiert werden. Ein ortho-Substituent hindert aus sterischen Gründen die feste Adsorption der D-Form, diese ist daher die schneller wandernde. Das Verhältnis der  $R_f$ -Werte der beiden Isomeren ist stets 0,9. Das weist darauf hin, daß allen Fällen ein gemeinsamer Mechanismus zugrunde liegt. Die Papier-

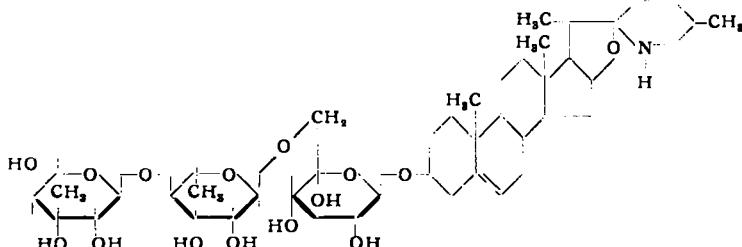
chromatographie ist also kein reines Verteilungssphänomen, sondern durch Adsorptionsfaktoren kompliziert. Über das Verhalten aliphatischer Aminosäuren ist noch nichts bekannt. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 3940). — J. (779)

**Tabtoxinin, eine neue natürliche Aminosäure**, aus einem Bakterientoxin klärten D. W. Woolley, G. Schaffner und A. C. Braun auf. Sie wurde in chromatographisch und analytisch reinem Zustand aus Säurehydrolysaten des phytopathogenen Toxins von *Pseudomonas tabaci* erhalten. Auf Grund der Zusammensetzung  $C_7H_{14}O_8N_2$ , der quantitativen Messung der  $CO_2$ -Bildung beim Erhitzen mit Ninhydrin, des Verhaltens bei der Perjodatoxydation und der Bildung von  $\alpha$ -Oxyglutarolakton durch Spaltung mit



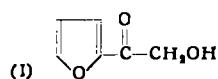
Perjodat und Oxydation mit Hypobromit nach vorangegangener Desaminierung ergab sich die Konstitution einer  $\alpha, \epsilon$ -Diamino- $\beta$ -oxypimelinsäure (I); Dinitrophenyl-Derivat, Fp 120–122 °C. (J. biol. Chemistry 198, 807 [1952]). —Ma. (771)

**Isolierung und Konstitutionsermittlung eines neuen Solanum-Alkaloids, Solamargin, gelangen L. H. Briggs, E. G. Brooker, W. E. Harvey und A. L. Odell.** Aus den grünen Früchten von *Solanum marginatum*, einem in Abessinien, Italien, Neuseeland usw. vorkommendem Strauch, wurde das Alkaloid Solamargin,  $C_{45}H_{73}O_{15}N$ , erhalten und durch das Pikrat, Fp 188–189° (Zers.) und Pikrolonat, Fp 204–205° (Zers.), charakterisiert. Bei der durchgreifenden Hydrolyse mit wässrig-alkoholischer HCl entstanden Solasodin, Glucose und Rhamnose, bei der partiellen mit 2–3 proz. wässriger HCl Rhamnose und Solasodin-glucosid. Das glykosidische Alkaloid enthält 2 Rhamnose-Moleküle, die untereinander und mit dem Glucose-Rest β-glykosidisch verknüpft sind und besitzt wahrscheinlich die Konstitution



(J. Chem. Soc. [London] 1952, 3587). — Ma. (746)

**Dehydratation von Zuckern gibt 2-Oxyacetyl-furan (I) neben dem bekannten 5-Oxymethylen-furfurol.** *R. E. Miller und S. M. Cantor* erhitzen 25 proz. Glucose-Lösungen mit 0,7 % Oxalsäure während 3 h auf 140°, neutralisieren und extrahieren mit Essigester. Bei der Destillation des Extraktes erhält man flüssiges 5-Oxymethylen-furfurol und Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Hexan und Vakuumsublimation bei 80°/2 mm gereinigt wurden. Die Substanz ( $F_p$  83/84,5°) hat ein Absorptionsmaximum bei 275 m $\mu$ ,  $E = 14000$  und ein Minimum bei 228 m $\mu$ ,  $E = 2790$ . Sie ist in allen Reaktionen identisch mit dem von *Kipnis* (J. Amer. Chem. Soc. 70, 142 [1948]) synthetisierten Oxyacetyl-furan.

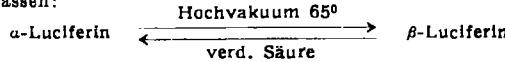


(J. Amer. Chem. Soc. 74, 5236 [1952]). —J. (778)

**Adrenocorticotropes Hormon (ACTH)** ist elektrophoretisch und in der Ultrazentrifuge einheitlich. Durch 25-stufige Verteilung zwischen 2,4,6-Kollidin und Wasser konnten P. Hess, F. H. Carpenter und Ch. H. Li jedoch zeigen, daß es noch aus mindestens drei Komponenten besteht. Die biologische Aktivität findet sich hauptsächlich in den Rohren 21 bis 25. Sie enthalten 16 % der N-haltigen Substanz und 80 % der Hormon-Wirksamkeit, die mit dem Ascorbinsäure-Verarmungs-Test bestimmt wurde. Sehr ähnliche Ergebnisse wurden erhalten unter Verwendung von Kieselgel-Verteilungs-Kolonien von 1,2 cm Durchmesser und 12 g Füllung. Das Hormon wurde nach dem Oxycellulose-Verfahren ohne vorherige peptische Verdauung gereinigt und in 0,2 n Salzsäure, die mit iso-Butylalkohol gesättigt wurde, als stationärer Phase chromatographiert. Eluens ist das Gleichgewichts-Gemisch: iso-Butanol, gesättigt mit 0,2 n HCl. Die Fraktion 2, etwa 17 ml, ent-

hielt 10 % des Stickstoff-Gehalts, aber 95 % der biologischen Aktivität. Der R-Wert des Hormon-Proteins beträgt 0,72. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4956; 4972 [1952]). —J. (783)

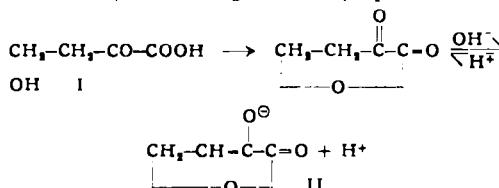
**β-Luciferin, ein gefärbtes Polypeptid.** Luciferine sind die Substrate, durch deren enzymatische Oxydation (mit dem Ferment Luciferase) die Biolumineszenz, z. B. im Seekrebs *Cypridina hilgendorffii* zustande kommt. Sie stellen äußerst Sauerstoff-empfindliche, orange-gelb gefärbte Substanzen dar, die bisher nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnten. Seit kurzem sind 2 Luciferine aus *Cypridina* bekannt, die sich ineinander umwandeln lassen:



Obwohl das Ultrarot-Spektrum von  $\beta$ -Luciferin bereits verschiedene Forscher auf die Anwesenheit von Peptid-Bindungen hingewiesen hatte, war erst jetzt Mason eine hydrolytische Aufspaltung möglich; denn diese gelingt nur in Abwesenheit von Sauerstoff und verläuft selbst mit 4-n-Säure bei 125° nur sehr langsam. Ein so hergestelltes Hydrolysat zeigte positive Ninhydrin-Reaktion und durch zweidimensionale Papierchromatographie konnten darin vorläufig Glycin, Threonin, Prolin, Lysin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leuzin, Isoleuzin, Phenylalanin, eine unbekannte Aminosäure und ein gelber Farbstoff identifiziert werden. Papierchromatographie ( $H_2$ -gesättigtes n-Butanol) des intakten  $\beta$ -Luciferins führte weiterhin zur Abtrennung einer inaktiven Begleitsubstanz, eines Polypeptids, das dieselben Aminosäuren wie  $\beta$ -Luciferin, aber keine Farbstoff-Komponente enthält. Da die Farbstoff-Komponente somit für die Aktivität wesentlich ist, gehören die Luciferine zur Klasse der „Chromo-Peptide“ (*pigmented polypeptides*), wie sie zuerst von Waksman (J. biol. Chemistry 142, 519 [1942]) unter den Antibiotica verschiedener Actinomyceten (*Actinomycine*) aufgefunden worden sind. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 4727 [1952]). —Mö. (782)

Molekulares Tritium zum Studium der Wasserstoff-Fixierung durch Bakterien wurde erstmalig von Smith und Marshall angewandt. „Normaler“ molekularer Wasserstoff wird fixiert durch Reduktion spezifischer Substrate mit Hilfe von in bestimmten Bakterien oder Algen vorkommenden Fermenten, den Hydrogenasen. Tritium, das erst seit kurzem für wissenschaftliche Zwecke zur Verfügung stehende, radioaktive Wasserstoff-Isotop, wird noch bei äußerst kleinen Partialdrucken ( $0,002 \text{ ml/l Luft}$ ) zu Tritiumoxyd oxydiert, und zwar von allen Bakterien, in denen das Vorkommen von Hydrogenase bekannt ist (z. B. *Proteus vulgaris*, *B. coli* und besonders *Azobacter vinelandii*). Es kann deshalb angenommen werden, daß die Tritium-Fixierung ebenfalls durch Hydrogenase bedingt wird, wenn auch die Geschwindigkeiten von Wasserstoff- und Tritium-Fixierung verschieden sein dürfen. Da auch *Streptococcus faecalis* Tritium fixiert, obwohl bisher mit ihm keine Wasserstoff-Fixierung nachgewiesen werden konnte, stellt die Anwendung von Tritium offenbar eine Methode dar, die auch sehr kleine Hydrogenase-Konzentrationen nachzuweisen gestattet. (Arch. Biochem. Biophys. 39, 395 [1952]). —Mo. (760)

**Formaldehyd-brenztraubensäure-carbollgase**, ein neues Enzym, isolierten aus Rinderleber *H. Hift* und *H. R. Mahler*. Das Enzym kondensiert Formaldehyd und Pyruvat zu einer  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxybuttersäure (I), die als Enolform (II) des  $\gamma$ -Laktons isoliert wurde. II bildet farblose, nadelförmige Kristalle; Fp 105 °C. II reagiert



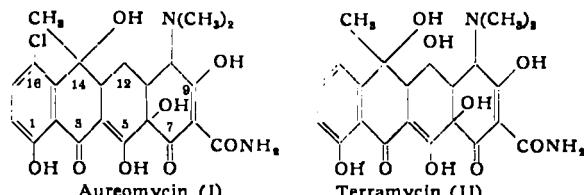
als sehr schwache Säure und gibt positive  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Phenylbrenztraubensäure liefert unter gleichen Bedingungen das  $\gamma$ -Lacton der  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure. Weitere Aldehyde, Ketone oder Ketonsäuren waren im Enzymsystem unwirksam. (J. biol. Chemistry 198, 901 [1952]. —Ma. (772)

Das Tuberkulostaticum Isonikotinsäurehydrazid<sup>1)</sup> hemmt Di-aminoxydase und Guanidindiamidinase aus Mycobakterien, wie kürzlich Zeller fand, bereits in Konzentrationen, die innerhalb des bei der Therapie auftretenden Bereichs liegen. Die Wirkungen sind ähnlich, wie sie schon früher bei anderen synthetischen basischen Tuberkulostatics und basischen Antibiotica gefunden wurden. Daß hiermit wenigstens teilweise die tuberkulostatische Wirkung zusammenhängt, ist möglich. Die Hemmung des

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 64, 205 [1952].

Nikotinsäurehydrazids auf tierische Diamin- und Monoamin-Oxydase ist aber viel stärker als die von Streptomycin, Viomycin und Neomycin. Während nun die Diaminoxydase erst durch Konzentrationen gehemmt wird, die gerade noch über den chemotherapeutisch auftretenden liegen, ist die Monoaminoxydase (aus den Mitochondrien von Rattenleber) so empfindlich, daß Nebenreaktionen bei der Therapie möglich erscheinen. Da bei Hemmung der Monoaminoxydase im höheren Organismus Adrenalin und Noradrenalin nicht mehr abgebaut werden, dürften diese Nebenreaktionen unter dem Bild einer Sympathicus-Erregung verlaufen. (*Experientia* 8, 349 [1952]). — MÖ. (761)

Die Struktur des Aureomycins (I) ist der des Terramycins (II) sehr nahe verwandt. Nach C. R. Stephens und R. B. Woodward und Mitarbb. besitzt es das gleiche Naphthacen-Skelett, aber nur acht Sauerstoff-Atome und zusätzlich ein Chlor-Atom, deren Stellung festgelegt werden konnte. Aureomycin fehlt die Hydroxyl-Gruppe in C<sub>12</sub>, dafür hat es zusätzlich in Stellung 16 das Halogen.



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 4976 [1952]). — J. (785)

**Nomenklaturvorschlag für die Grundstruktur des Aureomycins und des Terramycins.** Es ist die Bezeichnung Tetracyclin von Woodward und von Forschern der Firma Chas. Pfizer vorgeschlagen worden. Terramycin wäre nach dieser Bezeichnung Oxytetracyclin wegen der Hydroxyl-Gruppe an Ring 3 und Aureomycin würde dann als Chlor-tetracyclin zu bezeichnen sein, weil es ein Chlor-Atom am Ring 1 enthält.

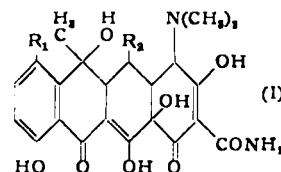
Tetracyclin      R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> = H

Aureomycin      R<sub>1</sub> = Cl

R<sub>2</sub> = H

Terramycin      R<sub>1</sub> = H

R<sub>2</sub> = OH



(Chem. Eng. News 30, 4628 [1952]). — Bo. (775)

**$\alpha$ -Cyan- $\beta$ (2,4-dichlorophenyl)acrylsäure, ein neuer Pflanzenwachstumsregulator.** W. B. Ligett und Mitarb. fanden, daß es analog dem Maleinsäurehydrazid in 0,1 proz. Lösung unter Zusatz eines Netzmittels das Wachstum ohne merkliche Schädigung hemmt, aber weniger selektiv ist. Man erhält es durch Kondensation von 2,4-Dichlorbenzaldehyd mit Cyanessigsäure, Fp 197,5/198,6 °C. Das Diäthanclaminsalz (Fp 138/39°) ist im Pflanzentest wirksamer, dagegen für Tiere weniger giftig. Die Letaldosis liegt bei ca. 200 mg/kg Ratte. (*Science [New York]* 116, 393 [1952]). — J. (781)

## Literatur

### Zeitschriften:

**Materiae Vegetabilis. Acta Culturae et Praeparationis Plantarum, Organ of the International Commission for Plant Raw Materials,** Editors: C. Regel, Zürich-Baghdad, Fr. Tobler, St. Gallen. Uitgeverij Dr. W. Junk, Den Haag, 1952.

Diese neue Zeitschrift soll dem Gesamtgebiet pflanzlicher Rohstoffe gelten. Sie will die Brücke schlagen zwischen Aufsuchen, Anbau und Gewinnung der Rohstoffe auf der einen und ihrer Verbesserung, Aufbereitung und Verwertung auf der anderen Seite. Es ist also beabsichtigt, daß Botaniker, Landwirte aller Zonen, Chemiker, Techniker und Industrieunternehmungen ihre Erfahrungen in der Zeitschrift niedergelegen. Die Beiträge erscheinen in englischer, französischer, deutscher, italienischer und spanischer Sprache, jeweils mit Zusammenfassungen in einer anderen Sprache. Zu den Mitherausgebern zählen u. a.: W. Hecht, Graz; D. P. König, Karlsruhe; Y. R. Naves, Genf; K. Schmalzfuß, Halle; Fr. Tobler, St. Gallen. Das erste Heft enthält u. a. die folgenden Beiträge:

Tobler: Rohstoff Bastfaser. — Boerger (Uruguay): Der Lein als Öl- und Faserpflanze des La-Plata-Gebietes. — Maeck-Fiala (Wien): Die wissenschaftlichen Grundlagen der Harznutzung und ihre praktische Ausnutzung. — F. N. Howes-Kew (Richmond): The Caesalpinias as tanning materials. — A. Th. Czaja (Aachen): Über den Einfluß der Düngung auf die Faserentwicklung der Yucca-Pflanze. — J. P. Riches (Cambridge): The „significance“ of the terpene accumulation in plants. — Tobler (St. Gallen): Die Verwertung der Fasern von Stämmen der eßbaren Bananen.

F. [NB 646]

### Buchbesprechungen:

**Radioactivity Applied to Chemistry**, von Arthur C. Wahl und Norman A. Bonner. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York Chapman & Hall, Limited London 1951. 604 S., \$ 7.50.

Der erste Teil dieses mehr als Nachschlagewerk denn als Lehrbuch zu betrachtenden Werkes macht den Leser mit der Verwendung der radioaktiven Atomarten bei der Bearbeitung rein chemischer Probleme sowie mit den Grundlagen der Radio-Chemie bekannt. Medizinische und biologische Anwendungen der Radioisotopen-Methode werden nicht behandelt. Das siebente Kapitel beschäftigt sich eingehend mit der Chemie der radioaktiven Elemente Tc, Pm, Fr, At und der Transurane.

Der zweite Teil enthält auf 214 S. 18 Tabellen, die sich an den im ersten Teil behandelten Stoff anschließen. Hier werden die aus der Literatur bis Dezember 1949 gesammelten Forschungsergebnisse zusammengefaßt. Lediglich dem siebenten Kapitel entspricht keine derartige Tabelle, da die Einzeldaten hier im Text eingearbeitet sind.

Das Werk ist in gewisser Weise als Ergänzung des im selben Verlag erschienenen Buches „Introduction to Radiochemistry“

von Friedländer und Kennedy<sup>1)</sup> zu betrachten, da die Darstellung des Textes Kenntnisse in der Radioaktivität und Kernphysik voraussetzt.

Der Chemiker, der die Absicht hat, radioaktive Isotope für seine Arbeit zu verwenden, wird es mit großem Nutzen lesen. Aber auch der mit den radioaktiven Atomarten vertrautere Radiochemiker wird das Buch als zusammenfassendes Werk nicht zuletzt wegen seiner Tabellen gern in die Hand nehmen.

H. Götte [NB 612]

**Die Physik der Hochpolymeren.** Erster Band: H. A. Stuart: Die Struktur des freien Moleküls. Verlag Springer, Berlin, 1952. 609 S., 189 Abb., DM 69.—.

Das Buch ist der erste Band eines in Aussicht genommenen 4 bändigen Werkes über die Physik der Hochpolymeren. Der größte Teil des vorliegenden Bandes ist der Struktur von Molekülen niedriger und mittleren Molekulargewichts gewidmet. Wir nennen etwa die spektroskopische Bestimmung von Trägheitsmomenten und Kernabständen, die van der Waalsche Zustandsgleichung, die Wasserstoff-Brückenbindung, die Bestimmung des elektrischen Momenten, den Kerneffekt in Gasen.

Im Verhältnis zur Darstellung der die Moleküle niedrigen Molekulargewichts betreffenden Grundlagen ist die Wiedergabe der die Hochpolymeren betreffenden Ansätze eher als knapp zu bezeichnen. Es werden aber auch auf dem Gebiet der Hochpolymeren die Hauptergebnisse und Ansätze besprochen oder erwähnt und es wird ausgiebig auf die Originalliteratur sowie auf die in Vorbereitung befindlichen nachfolgenden Bände hingewiesen. Es ist nebenbei festzustellen, daß auch in einfachen Dingen kleine Mißverständnisse vorkommen. Um ein Beispiel zu nennen, sei erwähnt, daß die auf Seite 249 enthaltene Bemerkung, wonach die Zahl der zum Aufbau eines unabhängigen Fadenelementes erforderlichen monomeren Reste nicht scharf definiert sei, unrichtig ist und daß die auf den folgenden Seiten, insbesondere S. 282 trotz dieser Behauptung angegebene quantitative Beziehung zwischen der Länge  $\lambda_m$  des Vorzugselementes und der Persistenzlänge in Wirklichkeit, wofür allerdings die Originalliteratur verantwortlich ist, nicht ganz stimmt.

Zusammenfassend kann das Buch als ausgezeichnete Darstellung der für die Erforschung der kleinen Moleküle gebräuchlichen Forschungsmethoden bezeichnet werden, mit interessanten Abschnitten über die Anwendung dieser Methoden auf die Hochpolymeren.

Werner Kuhn [NB 599]

**Rélines Alkydes-Polyesters**, von J. Bourry. Verlag Dunod, Paris, 1952. 362 S. Fr. 25.50.

Das vorliegende Buch gibt einen guten Überblick über das große Gebiet der Polyester in Bezug auf Zusammensetzung, Herstellung, Variation der Polyester durch andere Stoffklassen und An-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 277 [1950].