

F. B. SEIBERT, Philadelphia: *Tuberkulinproteine*.

Vier Proteinpräparate aus nicht erhitzen Tuberkulin-Filtraten und ein Präparat aus lebenden Bazillenkörpern wurden in ihren chemischen, physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften verglichen.

K. MEYER, New York: *Hyaluronsäure, Chondroitinsulfate und ihre Proteinkomplexe*.

Die Beweise für die Existenz von Proteinkomplexen mit Hyaluronsäure und Chondroitinsulfaten aus Knorpel und Bindegewebe wurden zusammengefaßt. Sehr wahrscheinlich liegen reversible polare Komplexe vor. Der irreversible Verlust der Viscosität bei der Isolierung kann auf Depolarisation der Kohlenhydratkette zurückgeführt werden.

A. G. OGSTON (Oxford) weist darauf hin, daß bei der Beurteilung analytischer Daten auf den komplexen Familienbegriff der „Hyaluronsäuren“ geachtet werden müsse.

E. J. AMBROSE und J. A. V. BUTLER, London: *Quellungs- und Orientierungsscheinungen an Nucleoprotein-Filmen* (vorgetr. von E. J. Ambrose).

Filme aus Nucleoproteinen, hergestellt durch Gefriertrocknung dünner Schichten von Lösungen, quellen in Wasser etwa um das 6-fache ihrer Fläche. Diese Quellung wird durch geringe Konzentrationen polyvalenter Kationen gehemmt, und bei höherer Konzentration tritt eine Kontraktion des Filmes ein. Die zur Verhinderung der Quellung nötige Salzkonzentration ist die gleiche wie jene zur Fällung des Nucleoproteins aus einer verdünnten Lösung notwendige Konzentration. Trockenfilme wurden ebenfalls hergestellt, in denen die Fasern bis zu einem gewissen Grad orientiert sind.

R. D. B. FRASER (London) berichtete dazu über Versuche an hochorientierten Desoxyribosenucleoprotein aus den Köpfchen von Octopussperma, die abgetrennt und auf AgCl-Platten aufgereiht wurden.

A. G. OGSTON und J. E. STANIER, Oxford: *Zusammensetzung und Eigenschaften eines Hyaluronsäure-Komplexes aus Ochsensynovialflüssigkeit* (vorgetr. von A. G. Ogston).

Isolierung von Hyaluronsäure durch Ultrafiltration gibt ein Material mit unveränderten physikalischen Eigenschaften; Fäll-

lungsmethoden beeinflussen diese. Die Substanz enthält etwa 27 % Protein, der Rest bestand zum größten Teil aus Glucuronsäure, Acetylglucosamin und Asche. Der native Hyaluronsäure-Komplex besitzt fast sphärische Gestalt und ist sehr stark hydratisiert.

Anschließend diskutierte R. CONSDEN (Maidenhead) ausführlich über die Zusammensetzung verschiedener Hyaluronsäure-Präparate auf Grund von Untersuchungen der Hydrolysat mittels Papierionophorese und -chromatographie. Die Hyaluronsäure von Ogston ergab Galactose und Mannose (3–5%). Auch Präparate aus menschlicher Nabelschnur enthielten Galactose und Glucose, aber wenig oder keine Mannose. Hyaluronate verschiedener Herkunft, die während ihrer Darstellung mit proteolytischen Fermenten behandelt wurden und teilweise depolymerisiert waren, enthielten viel weniger oder gar keine neutralen Zucker. Da diese in nativen Präparaten auch nach Entfernung des größten Teiles des Proteins in gleicher Menge anwesend sind, glaubt Consden, daß sie wirklich einen Teil des Kohlehydratkplexes ausmachen und nicht zu dem assoziierten Protein gehören.

Besonderes Interesse fand ein eingeschobener Vortrag von L. PAULING, Pasadena: „Über die Aggregation globulärer Proteine“, in dem dieser seine neue, originelle Idee von der Fibrillenentstehung durch schraubenförmige Verknüpfung monomerer Einheiten auseinandersetzt<sup>1)</sup>. Pauling nimmt an, daß die sich polymerisierende Molekel asymmetrisch ist und zwei lokalisierte Haftstellen in ihr die Aneinanderreihung der Partikelchen ermöglichen, so daß „Spiralfedern“ von Protein-Molekülen entstehen. Diese sich im Stadium der Entwicklung befindliche Theorie wird zwar noch nicht allgemein angenommen, wie auch die Cambridger Diskussion hierüber (Butler, Edsall) zeigte, muß aber doch als geistreiche Interpretation immer noch unklarer Zustandsformen von Eiweißaggregaten gewertet werden.

Die Diskussionstagung machte in hervorragender Weise die Problematik der gegenwärtigen Eiweißforschung klar. Sie zeigte die Notwendigkeit subtilster Arbeitsmethoden zur Ermittlung zahlreicher Einzeltatsachen. So hat die Tagung der zukünftigen Proteinforschung einen großen Dienst erwiesen. Bedauerlich ist, daß die deutsche Forschung nur durch einen einzigen Teilnehmer (Berichterstatter) vertreten war. A. Schöberl [VB 464]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 220 [1953].

## Rundschau

Eine Abtrennung des Technetiums von Molybdän, aus dem es durch Bestrahlung mit Neutronen entsteht, wird von S. TRIBALAT und J. BEYDON durch Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid (I) und Chloroform erreicht. Nach Lösen des  $\text{MoO}_3$  in Soda unter Zusatz von Natriumpersulfat oder Wasserstoffperoxyd zwecks Oxydation des Technetiums zu  $\text{Tc}(\text{VII})$  wird bei  $\text{pH}$  10–11 so viel I zugesetzt, daß die Lösung daran  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  ist und mit dem gleichen Volumen Chloroform extrahiert. Durch Waschen des mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Extraktes mit verd. Sodalösung von  $\text{pH}$  10–11 wird der mitextrahierte Reagensüberschuß weitgehend beseitigt. Schüttelt man jetzt den Chloroformextrakt mit Wasser, so geht der größte Teil des Technetiums praktisch rein in das Wasser. Allerdings gehen bei dieser Arbeitsweise etwa 15 % des extrahierten Technetiums verloren, was sich vermeiden läßt, wenn man auf die Abtrennung des Reagensüberschusses verzichtet, den Chloroform-Extrakt eindampft und den Rückstand mit heißem Wasser aufnimmt. Eine quantitative Extraktion des Technetiums aus der Ausgangslösung läßt sich aber auch so nicht erreichen. Hierzu ist es notwendig, daß die Ausgangslösung etwa 0,1 n an  $\text{NaCl}$  ist. In diesem Fall begleitet dann infolge einer Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes der größte Teil des angewandten Reagenzes das Technetium. Das gleiche Verfahren wird von den Verff. auch auf die Abtrennung des Technetiums aus den Zerfallsprodukten von mit Neutronen bestrahltem Uran angewandt. Störungen durch Adsorption des Technetiums an Filtern oder Glasoberflächen wurden nicht beobachtet. (Anal. Chim. Acta 8, 22 [1953]). —Bd. (918)

Eine Steigerung in der Genauigkeit der Aluminiumbestimmung durch Fällung des Aluminiums als Oxychinolat aus homogener Lösung erreicht K. E. STUMPF. Er erhält so einen relativ grobkristallinen Niederschlag, der sehr gut zu filtrieren und auszuwaschen ist und bei dem infolge verringelter Oberfläche die Adsorption und wegen des gleichmäßigen Fällungsverlaufes auch die Okklusion von Fremdstandteilen aus der Lösung gering ist. Die Probelösung, die nicht mehr als 25–50 mg Aluminium und 1,25 bis 2 ml konz. HCl in 150–200 ml enthalten soll, wird je 25 mg Al mit 5–6 ml 10 proz. Oxin-Lösung in 20 proz. Essigsäure sowie 5 g Harnstoff versetzt, zum Sieden erhitzt und 2–3 h bei 95 °C gehalten. Durch die Hydrolyse des Harnstoffs stellt sich in dieser

Zeit ein  $\text{pH}$  zwischen 4,4 und 5,6 ein, wobei das Aluminiumoxychinolat ausfällt, das mit Wasser gewaschen und nach Trocknen bei 130 °C gewogen wird. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt bei Al-Werten zwischen 25 und 50 mg  $\pm 0,043 \text{ mg}$ . (Z. analyt. Chem. 138, 30–41 [1953]). —Bd. (919)

Über die Elemente in Kohlenaschen und ihre mögliche industrielle Bedeutung berichten A. J. W. HEADLEE und R. G. HUNTER. Sie untersuchten spektographisch 596 Ascheproben von Kohlen aus West-Virginia auf 38 Elemente. Der Gehalt an Na, K, Rb, Ca, Mg, Si, Cr und Mn ist geringer als der mittlere Gehalt der Erdkruste. Demgegenüber sind die Elemente Li, Sr, Ag, As, Bi, R, Ga, Ge, La, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn und Zr angereichert in Verhältnissen von 10 (Zn) bis 185 (Hg). Die unterschiedlichen Gehalte der Proben an den einzelnen Elementen werden erörtert, ebenso die Möglichkeiten für eine industrielle Gewinnung. Beim Germanium ist die Ausbeute lohnend, wenn der Bedarf weiterhin ansteigt; ebenso würde sich die Gewinnung von Rubidium lobnen, wenn genügend Absatz gefunden würde. Die Lithium-Gewinnung aus Kohlenasche lohnt sich für Betriebe, die Säure als Abfallprodukt haben. Bei der Verkokung und katalytischen Hydrierung der Kohle kann die Anwesenheit von Elementen bedeutend sein, die als Katalysatoren oder Kontaktgifte wirken. Wenn die heutigen Kohlenaschen und die Aschen der Pflanzen, aus denen die Kohle entstanden ist, einander in der Zusammensetzung entsprechen, so erscheinen entsprech. abgestimmte Kunstdünger aussichtsreich. (Ind. Engng. Chem. 45, 548 [1953]). —Ro. (922)

Das Jodyl-Fluorid erhielten E. E. AYNSLEY, R. NICHOLS und P. L. ROBINSON beim Erhitzen von Jod-oxytrifluorid auf 110 °C. Die Ausgangsverbindung entsteht bei der Reaktion von Jod-pentafluorid mit Jod-pentoxyd nach  $\text{J}_2\text{O}_5 + 3 \text{ JF}_5 \rightarrow 5 \text{ JOF}_3$ . Die Spaltungsreaktion



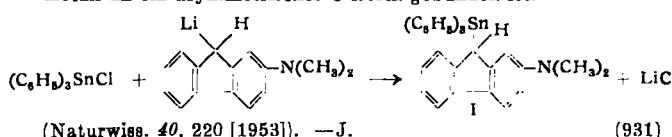
ist dadurch besonders eigentümlich, daß sie reversibel ist. Sie entspricht dem Zerfall des  $\text{K}^+(\text{JF}_5)^-$  in KF und  $\text{JF}_5^-$ , da das Jod-oxyfluorid wahrscheinlich eine Ionenverbindung  $(\text{JO}_2)^+(\text{JF}_5)^-$  ist. Das neue Jodylfluorid ist weiß, stabil an trockener Luft, nicht merklich hygrokopisch. An feuchter Luft zerfällt es langsam unter Entwicklung von Fluorwasserstoff. Es löst sich unter

irreversibler Hydrolyse in Wasser. Dabei entstehen Jodsäure und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen auf 220 °C greift Jodylfluorid Glas an, und Jod wird frei. Die bei der Darstellung von Jodpentfluorid aus den Elementen vorübergehend zu beobachtende Blaufärbung ist auf das als Zwischenprodukt zu erwartende Jodtrifluorid zurückzuführen. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 623). —J. (932)

**Die Identifizierung anorganischer Ionen mit Hilfe ihrer Ultrarotspektren im kristallisierten Zustand** gelang F. A. Miller und C. H. Wilkins. Während einatomige Ionen (z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) in Kristallen nur zu sog. „Gitterschwingungen“ führen (die sehr breite, wenig spezifische Banden ergeben und für die langwellige optische Durchlässigkeitsgrenze dieser Materialien verantwortlich sind), treten bei mehratomigen Ionen (außer  $\text{NH}_4^+$  vorwiegend Anionen) zusätzlich sog. „innere“ Schwingungen auf, die sich wie bei homöopolaren Verbindungen in Valenz- und Deformations-Schwingungen gliedern lassen und für jede Ionenart spezifisch sind. Obwohl sie durch Arbeiten von Cl. Schaefer und J. Lecomte bekannt waren, wurden sie bisher nicht praktisch verwendet. Miller und Wilkins haben die Ultrarot-Spektren von 159 Salzen mit 45 verschiedenen Anionenarten mit einem modernen Spektrometer aufgenommen, wobei die Kristallpulver in Paraffin- oder Perfluorkohlenwasserstoff-Öl-Suspension spektroskopiert wurden. Es konnte gezeigt werden, daß tatsächlich allen untersuchten mehratomigen Ionenarten charakteristische „Schlüsselbanden“ zukommen, deren genaue spektrale Lage allerdings innerhalb gewisser enger Grenzen noch vom jeweils vorhandenen Kation abhängt, bedingt durch Unterschiede in dessen Ladung und Radius, sowie in der Hydratation und der Kristallstruktur. Die Zusammenfassung der Ergebnisse in einer Frequenztabelle ermöglicht qualitative Bestimmungen. Liegen in der Analyse zahlreiche Salze nebeneinander vor, so ist im allg. nur eine Identifizierung der Anionen möglich, handelt es sich aber nur um die Untersuchung eines oder zweier Salze, so läßt sich auf Grund des erwähnten Kationeneinflusses auf die Frequenzen der Anionenbanden meist auch das Kation bestimmen, sofern die entspr. Spektren bekannt sind. Als besonders zweckmäßig für qualitative Analysen wird die Kombination von Emissions-, Ultrarot- und Röntgen-Analyse (in dieser Reihenfolge) empfohlen. Dabei kann durch die Emissionsspektroskopie das Metall, durch das Ultrarotspektrum das Anion und durch die Röntgen-Untersuchung noch eine engere Differenzierung erreicht werden. Sämtliche Spektren sind im Original in Abbildungen und in Frequenztabellen ausführlich wiedergegeben. (Analyt. Chemistry 24, 1253 [1952]). —L. (895)

**Neues Abdruckverfahren in der Elektronenmikroskopie.** Das Abbildungsverfahren mit Triafol, das sich bereits in der Lichtmikroskopie bewährt hat, wird nun auch auf elektronenmikroskopische Untersuchungen angewandt. Dazu spannt man ein entsprechendes Stück der handelsüblichen Acetobutyrytfolie Triafol-BN von 0,1 mm Dicke in einen Halter ein, feuchtet es auf der geriffelten Seite mit Methylacetat an und drückt es 1 bis 3 min lang auf die abzubildende Oberfläche. Darauf zieht man die Folie von der Oberfläche vorsichtig ab und bedampft mit Siliciumoxyd unter senkrechtem oder schrägem Einfall oder nach dem Kegelverfahren. Darauf wird die Siliciumoxyd-Schicht mit einer rd. 1 mm dicken Paraffin-Schicht verstärkt und das Triafol, das mit Paraffin gesättigt wurde, mit Methylacetat weggelöst. Darauf löst man auch das Paraffin mit Toluol wieder ab. Der erhaltene Abdruck besitzt in günstigsten Fällen ein Auflösungsvermögen von 30  $\mu\text{m}$ . Nach diesem Verfahren können vor allem die Gefüge von rauhen, porösen, keramischen und glasigen Oberflächen untersucht werden. (Naturwiss. 40, 106 [1953]). —Mg. (861)

**Organozinn-Verbindungen des Indens und Fluorens** stellten H. Zimmer und H. W. Sparmann durch Umsetzen von Triphenylzinnchlorid bzw. Zinntetrachlorid mit 1-Li-Inden und 9-Li-Fluoren in guten Ausbeuten dar. Interessant ist die analog aus Triphenylzinnchlorid und 9-Li-2-dimethylaminofluoren erhältene Verbindung (I),  $\text{Fp}$  150/51°, dadurch, daß sie die erste Organometallverbindung eines Elements der 4. Gruppe ist, bei der das Metall an ein asymmetrisches C-Atom gebunden ist.

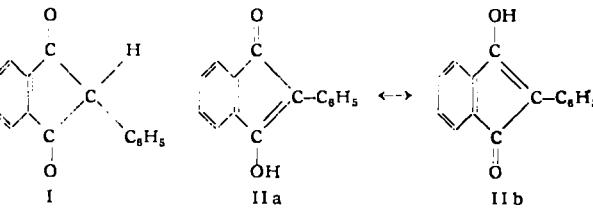


**Die quantitative Piperazin-Bestimmung mit Chromsäure** beschreiben A. Castiglioni und Maria Nivoli. Bei Zugabe eines Überschusses 10proz. wäßriger Chromsäure zur wäßrigen Piperazin-Lösung fällt ein kristalliner, orangefarbener Niederschlag aus; man

läßt 6—7 h stehen, wäscht mit 95 % Alkohol, bis die Waschlösung nicht mehr gelb ist, trocknet bei 80 °C und errechnet den Piperazin-Gehalt mit dem Faktor 0,2802. (Z. analyt. Chem. 138, 186 [1953]). —Bo. (939)

**Graphitsäure durch Peroxyd-Behandlung aromatischer Verbindungen** erhielten G. A. Bottomley und J. G. Blackmann. Wasserstoffperoxyd gibt mit zahlreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen  $\text{CO}_2$  und Wasser. In einigen Fällen entsteht aber nebenbei eine braune Färbung, z. B. wenn man 0,1 g Phenol in 20 cm<sup>3</sup> starker Borsäure-Lösung mit 5 cm<sup>3</sup> 100proz. Wasserstoffperoxyd und 0,1 cm<sup>3</sup> 0,1 m  $\text{CuSO}_4$ -Lösung versetzt und auf 90 °C erhitzt. Notwendig ist die geringe Metall-Zugabe; alle andere Versuchsbedingungen können variiert werden. Die bräunliche Substanz ist kolloidal; ihre Zusammensetzung wird mit C = 55,91, H = 4,0 und O = 40,1 % angegeben. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften entsprechen denen der Graphitsäure: unlöslich in anorganischen Säuren und den meisten organischen Lösungsmitteln, keine funktionellen Gruppen auffindbar; aus Eisessig, in dem die Substanz sich zu dispergieren scheint, kann sie unverändert durch Abdampfen wiedererhalten werden. Durch langdauernde anodische Oxydation oder z. B. Persulfat wird die Substanz gleichfalls erhalten. (Nature [London] 171, 620 [1953]). —Bo. (940)

**Thermochromie zeigen Lösungen von 1:8-Diketo-2-phenyl-5-bromindan.** Dies existiert in der fast farblosen Ketoform (I) und der tiefvioletten Enolform (IIa oder b), die aus polaren Lösemitteln kristallisiert (vgl. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1328 [1936]). Nach A. Schönberg, A. Mustafa und W. Asker sind Lösungen des Enols in Benzoesäure-äthylester bei —10 °C orange, am Siedepunkt hellgelb. Dieser Vorgang ist reversibel und läßt sich erklären, daß bei hohen Temperaturen die Ketoform überwiegt, in der Kälte die polare Form. Man kann somit Veränderungen des Tautomeren-Gleichgewichts mit der Temperatur durch Messen der Absorptionsspektren verfolgen.



(Nature [London] 171, 222 [1953]). —J. (865)

Über  $\delta,5'$ -Dithiazolyl berichten M. Erne, L. Herzfeld, B. Prijs und H. Erlenmeyer. Sie stellten dieses noch fehlende der sechs möglichen Dithiazolyl-Isomere in Anlehnung an eine Arbeit von H. Beyer und A. Kreutzberger her. 2,2'-Hydrazothiazol wird in das 2,2'-Diphthalimidio-5,5'-dithiazolyl übergeführt, das erst alkalisch zur o-Carboxybenzoyl-Verbindung und dann sauer zum freien Amin mit 45 % Ausbeute verseift wird. Das erhaltene Diamin wird diazotiert und die Bis-diazoniumlösung mit unterphosphoriger Säure in das 5,5'-Dithiazolyl übergeführt ( $\text{Fp}$  94—95°, 37 % Ausbeute). Daß bei der Umlagerung des 2,2'-Hydrazothiazols nicht das mögliche 4,4'- oder 4,5'-Dithiazolyl entstanden ist, wird durch Schmelzpunktsvergleiche mit den entspr. Dithiazolylen bewiesen. Weiter wird durch Vergleich zweier Präparate einer durch Umlagerung bzw. durch Thiazol-Ringschluß dargestellten Verbindung gezeigt, daß der Thiazol-Kern bei der Umlagerung unverändert bleibt. (Helv. Chim. Acta 36, 354 [1953]). —Ro. (903)

**Die Addition von Alkylaminen an Olefine** in Gegenwart von Peroxyden oder Licht führt in einer Kettenreaktion zu einer Kondensation zwischen dem  $\alpha$ -C-Atom des Amins und dem End-C von 1-Olefinen. W. H. Urry, O. O. Juveland und F. W. Stacey stellen auf diesem Wege in einem Schritt n,n'-Coniin ( $K_{p,70\text{ mm}}$  93 °C;  $n_D^{20} = 1,4513$ ) aus Propylen und Piperidin her, tert.-Butylperoxyd dient als Katalysator. Die Mischung wird 12 h bei 125 °C unter einem Propylen-Druck von 2—3 Atü gehalten und von Zeit zu Zeit neuer Katalysator zugegeben. Unter gleichen Bedingungen erhält man aus Piperidin und Octen-1 das 2-n-Octyl-piperidin ( $K_{p,1\text{ mm}}$  89 °C;  $n_D^{20} = 1,4589$ ). (J. Amer. Chem. Soc. 74, 6155 [1952]). —J. (877)

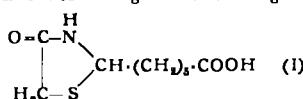
**Die Papierchromatographie von Arzneimitteln** zeigt A. Wankmüller an einigen Beispielen. So gelingt die Trennung isomerer Sulfonamide, wie Diazil und Elkosin. Zum Nachweis der Substanzen wird entweder auf dem Papier diazotiert oder mit 7proz. Kupfersulfat-Lösung besprüht (braune bis olivgrüne Flecken);

Borax-Lösung oder 10 proz. Aluminiumsulfat-Lösung gibt Fluoreszenz. Auch Verfälschungen von Drogen können durch Papierchromatographie erkannt werden, wie etwa die Mischung von Rheum-Arten, bei denen sich das Rhapontizin von den Anthrachinon-glycosiden in einem Gemisch Chloroform/Methanol/Wasser (50 : 32 : 10) unterscheiden lässt. Man identifiziert die Substanzen unter der Quecksilberlampe. (Naturwiss. 40, 57 [1953]). —J. (881)

Eine neue Methode zur Papierchromatographie von Oligosacchariden teilen R. J. Bayly und E. J. Bourne mit. Die papierchromatographische Trennung von Biosen und höheren Sacchariden ist wegen ihrer niedrigen R<sub>f</sub>-Werte begrenzt. Jetzt werden die Oligosaccharide auf dem Papier in die entspr. N-Benzylglykosylamine übergeführt und dann entwickelt. Ein Tropfen der Zuckerlösung (2 mm<sup>3</sup>) wird nach dem Trocknen auf Whatman Nr. 1-Papier mit einem Tropfen (3 mm<sup>3</sup>) 10 proz. methanolischer Benzylamin-Lösung versetzt, 5 min auf 85 °C erwärmt und anschließend, wie üblich, mit der oberen Phase einer n-Butanol-Äthanol-Wasser-NH<sub>3</sub>-Mischung (40 : 10 : 49 : 1) entwickelt. Man lokalisiert nach dem Trocknen mit 0,5 proz. äthanolischer Ninhydrin-Lösung. Geringe Verunreinigungen stören die Kondensation nicht. Vorhandener freier Zucker wird nicht sichtbar gemacht. Typische, in 18 h trennbare Mischungen sind: Maltose-Isomaltose, Isomaltotriose- und Panose, Maltopentose und Maltohexaose. Die Methode eignet sich ferner für Galactose, Mannose, Rhamnose und Xylose, nicht jedoch für Fructose. Bei Disaccharid-Mischungen, die Benzylamin-Derivate mit nahezu identischen R<sub>f</sub>-Werten geben, ist durch Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase (weniger Wasser) eine Verbesserung der Trennung erzielbar. Für Mischungen höherer Oligosaccharide sind ebenfalls Abwandlungen in der Zusammensetzung der Entwicklungsflüssigkeit erforderlich. (Nature [London] 171, 385 [1953]). —Ma. (850)

Zucker werden an Ionenaustauscher-Kolonien aufgetrennt. Man benutzt Amberlite IRA-400 (OH<sup>-</sup>). Dabei beobachteten aber J. D. Phillips und A. Pollard einen weitgehenden Abbau zu Säuren, unter denen Milchsäure und Glykolsäure identifiziert wurden. In der Carbonat-Form bewirkt das Harz keine derartige Zersetzung. (Nature [London] 171, 41 [1953]). —J. (866)

„Actithiazic acid“, ein neues Streptomyces-Antibioticum, das kürzlich unabhängig von zwei verschiedenen Seiten isoliert wurde (Grundy et al. Antibiotics and Chemotherapy 1953; Sabin, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2947 [1952]) konnte jetzt von McLamore, Celmer, Bogert, Pennington, Sabin und Solomons in seiner Konstitution als (-)-2-(5-Carboxypentyl)-4-thiazolidon (I) aufgeklärt werden. Diese erinnert nicht nur durch die Seitenkette an Biotin, sondern durch die Gruppierung  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}}{\text{C}}} \text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{-COOH}$  vor allem an Penicillin. Die Synthese gelang durch Kondensation von Mercaptoacetamid mit dem Methylester des Pimelinsäurehalbaldehyds, anschließende Verseifung und Trennung des Racemats über

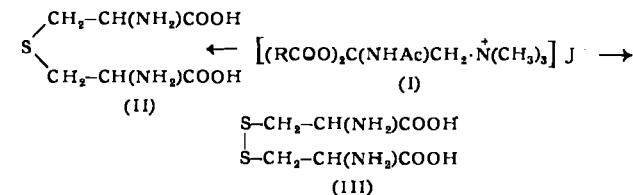


die Brucinsalze. *Actithiazic acid* ist *in vitro* ein ungewöhnlich wirksames und spezifisches Tuberculostaticum. Seine Wirksamkeit lässt sich nach Pennington, Celmer, McLamore, Bogert und Solomons überraschenderweise durch Veresterung oder Amidierung vielfach noch erheblich steigern. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 105, 109 [1953]). —Mo. (896)

Deuterium ist im Honig angereichert. Der Überschuß gegenüber normalem Zucker schwankte in den von T. C. Helvey untersuchten Proben zwischen 17 und 30 % D. Honig enthält mehr Lävulose als Dextrose und der Deuterium-Gehalt der Lävulose liegt recht hoch. Man kann daher vermuten, daß die Invertase im Honigmagen der Biene eine spezifische Affinität für Deuterium besitzt, wodurch in einem Punkt des Hydroyseprozesses bevorzugt Deuterium in die Moleküle eingebaut wird. (Nature [London] 117, 276 [1953]). —Bo. (938)

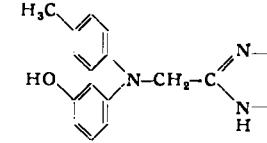
Über die Rolle des Molybdäns bei der Ernährung höherer Tiere berichten DeRenzo, Kaleita, Heytler, Oleson, Hutchings und Williams. Sie fanden, daß der sog. Xanthinoxidase-Faktor, ein Ernährungsfaktor dessen Verfütterung an junge Ratten eine erhebliche Aktivitätssteigerung der Xanthinoxidase in Leber und Darm hervorruft und der besonders in Leberrückständen vorkommt, anorganischer Natur ist und größtenteils durch Molybdän (Na-Molybdat) ersetzt werden kann. Damit ist offenbar erstmalig auch bei höheren Tieren eine physiologische Bedeutung des Molybdäns festgestellt, die bisher nur bei Pflanzen (bes. Schimmelpilzen) bekannt war. (J. Amer. chem. Soc. 75, 753 [1953]). —Mo. (900)

Eine neue Synthese von Cystin und Lanthionin teilen R. O. Atkinson, F. Poppeldorf und G. Williams mit. Die Mannich-Base aus Dimethylamin, Formaldehyd und Acetamidomalonester wird mit Methyljodid umgesetzt zu  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -dimethylamino-methyl-malonester-methojodid (I). Mannich-Basen reagieren leicht mit Natriumsulfid oder Kaliumhydrogensulfid (vgl. Snyder u. Speck, J. Amer. Chem. Soc. 61, 668; 2895 [1939]). Man erhält so aus (I) nach Säurehydrolise und Decarboxylieren in 57 % Ausbeute inaktives Lanthionin (II) (Dibenzoyl-Derivat Fp 204/05 °C). Erhitzt man das Methojodid mit Benzylsulfid in Alkohol 130 h, entsteht S-Benzyl-D,L-cystein (Fp 215/160°), das mit Natrium in flüssigem Ammoniak entbenzyliert und schließlich zu D,L-Cystin (III) oxydiert wird. Die Gesamtausbeute beträgt 56 %.

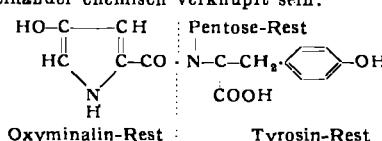


Mit dieser Methode lassen sich die in  $\beta$ -Stellung markierten Aminosäuren bequem herstellen. Die Reaktion verläuft über ein hochaktives Carbonium-Kation  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{C}(\text{NHAc})\text{CH}_2^+$ , das aus (I) dadurch entsteht, daß ein Elektronenpaar vom  $\beta$ -C-Atom auf den quartären Stickstoff übertragen wird. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 580). —J. (882)

Ein Antagonist des Adrenallins ist Regitin (2-[[(m-Oxy-N-p-tolyl-anilido)-methyl]-2-imidazolin]. Der bei bestimmten Tumoren des Nebennieren-Marks (Pleochromocytomen) bestehende, durch Adrenalin-Überangebot verursachte Hochdruck wird durch Regitin behoben, so daß das neue, von der Ciba hergestellte Mittel gleichzeitig auch die Diagnose dieser nicht ganz seltenen Art des Hochdruckes erlaubt. Das Mittel ist ohne Nebenwirkungen. (Chem. Engng. News 30, 4489 [1952]). —J. (876)



Oxyminalin, eine neue Aminosäure, wurde als Komponente der Pectase bereits 1945 von Minagawa entdeckt. Die neue Aminosäure erwies sich als das Tetrahydro-Derivat des Oxyprolins a und ist neben Tyrosin eine der wichtigsten Aminosäuren der Pectase, die aus einem *Penicillium*-Stamm weitgehend angereichert werden konnte. Pectase kommt in verschiedenen *Penicillium*- und *Aspergillus*-, nicht aber in *Mucor*-, *Rhizopus*- und *Citromyces*-Arten vor, ebenso wenig in Hefen und Bakterien. Als weitere wesentliche Komponente enthält Pectase — wie Diastase, Protease und Amylosynthase — eine Pentose. Oxyminalin, Tyrosin und die Pentose sollen in der Pectase in der folgenden Weise miteinander chemisch verknüpft sein:



(Proc. Imp. Acad. (Tokio) 21, 33, 37 [1945]; ref. Chem. Abstr. 47, 151, 152 [1953]). —Mo. (901)

Prolin als einzige Aminosäure mit freier  $\alpha$ -Amino-Gruppe im Tabakmosaikvirus wurde jetzt von Schramm und Braunzeer mit Hilfe der Endgruppenbestimmung mit Fluordinitrobenzol nach Sanger erkannt, nachdem kürzlich Harris und Knight (Nature [London] 170, 613 [1952]) im Threonin die ebenfalls einzige Carboxyl-Endgruppe gefunden hatten. Damit scheint die Konstitution des Tabakmosaikvirus bedeutend einfacher zu sein, als zunächst auf Grund des sehr hohen Molekulargewichts (40 Millionen) angenommen werden mußte. Aus den Ergebnissen der deutschen und amerikanischen Autoren läßt sich etwa übereinstimmend eine Zahl von 2300—2700 wahrscheinlich gleichen Peptidketten vom Molgewicht 15—17000 berechnen, die alle mit Prolin beginnen und mit Threonin enden. — Die Methodik der Endgruppenbestimmung nach Sanger darf allerdings nach den jetzigen Befunden nicht mehr kritiklos angewandt werden. Die 2,4-Dinitrophenyl-Derivate verschiedener Aminosäuren, bes. von Tryptophan und Prolin, sind nämlich in Gegenwart von Proteinen bei der üblichen totalen Hydrolyse mit 6 n HCl nicht beständig. Um z. B. Dinitrophenylprolin aus dem „markierten“ Tabakmosaikvirus-Protein zu isolieren, mußte deshalb unter schonenderen Bedingungen (partiell) hydrolysiert werden. (Z. Naturforsch. 8b, 61 [1953]). —Mo. (902)