

Im Weizenkorn sind die Zellen des Mehlkörpers von einem wabenartigen Eiweißgerüst erfüllt, in das die Stärkekörner eingelagert sind. Nach dem Vermahlen zeigen sich im Mehl neben ganzen und vermahlenden Zellen auch isolierte Stärkekörner verschiedener Größe, teils noch von „Haftprotein“ umgeben, teils auch isoliert auftretendes „Zwickelprotein“. Bei der Teigbereitung quellen die Stärkekörner um etwa 30 %. Das Protein quillt ebenfalls und geht durch das Kneten in Fadenform über; bes. Weizeneiweiß bildet „Kleberfäden“. Roggen- und Gerstenmehl ergeben „kurze“ Teige. Beim Backen wird das gequollene Eiweiß durch Gase (H_2O , Triebmittel) aufgetrieben. Bei ausreichendem Wassersatz verkleistert die Stärke. Fluoreszenzmikroskopisch ergibt sich, daß der Kleber in Weizengebäcken ein fadenförmiges Netzwerk bildet. Diastatischer Stärkeabbau nach Verschaffelt liefert ein poröses Klebergerüst, das dem ursprünglichen Gebäck sehr ähnlich ist. Umkehrung des Versuches — Abbau des Eiweißes mit Pepsin-HCl — ergab ein entspr. Stärkegerüst. Auch Roggen- und Gerstengebäcke lieferten derart ein Stärkegerüst, zu erkennen war. Nach diastatischem Stärkeabbau hinterblieb der Kleber als unzusammenhängende Masse. Es wird so verständlich, warum Gebäcke mit unverkleisterter Stärke (Kekse u. a.) nur aus Weizengrundmehl, nicht aber aus Roggen- oder Gerstenmehl hergestellt werden können.

H. FINCKE, Köln: *Aus der Geschichte der Süßwaren.*

Das Wort „Praline“ stammt aus dem Französischen und bezeichnete eine besondere Form von gebrannten Mandeln. Die gebrannten Mandeln wurden im Zeitalter der Kreuzzüge vom Orient her in Italien bekannt, von wo sie bald nach Frankreich gelangten. Ein in Diensten von César de Choiseul stehender Konditor namens Lassagne soll sie erstmals mit einer Schicht von Veilchenblüten-, Rosenblätter- oder Orangenschalenzucker überzogen und dieses Konfekt nach seinem Herrn, der 1655 Herzog von Praslin wurde, benannt haben. Schokolade war nach ihrer damaligen Beschaffenheit zur Herstellung von Überzügen ungeeignet. Auch später sind Pralinen in Frankreich nie Schokoladewaren gewesen und das unseren Pralinen entsprechende Konfekt heißt dort heute noch Schokoladebonbons. Erst gegen Ende des 19. Jahrh. wurde bei uns das Wort Praline unter Bedeutungswechsel auf Schokoladebonbons übertragen. Pralinen sind daher in Deutschland stets Schokoladeerzeugnisse gewesen, und es ist ganz abwegig, den nicht ganz klar gefaßten § 4 der Kakaoerordnung vom 15. 7. 1933 so weitgehend auszulegen, daß Pralinen auch aus Schokoladenersatz hergestellt sein dürften.

Liköre haben ihren Ursprung in Italien, wo sie etwa im 12. Jahrh. zuerst hergestellt und je nach den Ingredienzien als „Ratafias“ (Fruchtsaftliköre) oder „Rosoglios“ (Gewürzliköre) bezeichnet wurden. Das französische Wort „Liqueur“ ging im 18. Jahrhundert, als hier der Genuss gesüßter Branntweine zunahm, in den deutschen Sprachgebrauch über, in dem es die Schreibweise „Likör“ annahm. Alkoholfreie Getränke sind vor dem 20. Jahrh. niemals als Liköre bezeichnet worden. Lediglich im unkritischen Süßwarenschrifttum des 20. Jahrh. findet man vereinzelt für Süßwaren Likörfüllungen ohne Alkohol. Likörzuckerwaren kamen schon Anfang des 19. Jahrh. in Form kleiner flaschenförmiger Hohlkörper aus Tragantzuckermasse oder aus geblasenem Zucker heraus. Im 19. Jahrh. lernte man, diese Erzeugnisse mit Schokolade zu überziehen. Für alle Likörzuckerwaren ist die Verwendung

von Likör wenigstens in dem Umfang erforderlich, daß ein deutliches Liköraroma vorhanden ist, doch braucht die Füllung nicht ausschließlich aus Likör zu bestehen und muß deshalb nicht den Likören entsprechenden vollen Alkoholgehalt haben.

Fr. MATT, Gelsenkirchen: *Über die Bestimmung der Ascorbinsäure.*

Die oxydative Bestimmung der Ascorbinsäure wird durch zahlreiche Begleitstoffe gestört, vor allem durch Cystein und Glutathion aus Eiweiß, durch Redukton und Reduktinsäure aus Kohlenhydraten, durch Eisen(II)-, Zinn(II)-salze und SO_2 aus Konserven. Im Papyrogramm mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) lassen sich diese Stoffe nach 5–6 h Laufzeit trennen. Oxydation der Ascorbinsäure durch Schwermetallkatalyse kann durch Zufügung von KCN verhindert werden. Durch Besprühen mit Molybdän-Lösung wird Ascorbinsäure als blauer Fleck sichtbar. Empfindlichkeit 1–2 γ. Tannin, Quercetin, Rutin und Kojisäure lassen sich ebenfalls papierchromatographisch trennen und geben außerdem mit der Mo-Lösung einen gelben Fleck. Quantitative Versuche an reiner Ascorbinsäure, Citronensaft, Orangensaft, Grünkohl und Trockengrünkohl, der reichlich störende Begleitstoffe enthält, zeigten gute Ergebnisse. Die Lage der Ascorbinsäure im Papyrogramm ergab sich aus einem Vergleichsfleck einer mitgelaufenen reinen Lösung (10 γ). Die zu bestimmende Ascorbinsäure wurde mit schwacher Oxalsäure-Lösung ausgewaschen und mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert. Eine kolorimetrische Methode mit Molybdän-Lösung wird in Kürze veröffentlicht werden.

A. FINCKE, Köln: *Über papierchromatische Untersuchungen an Zuckerwaren*

H. FINCKE und A. FINCKE, Köln: *Fehlermöglichkeiten infolge Anwendung der Zollinversion bei der Untersuchung Saccharose-haltiger Lebensmittel* (vorgetr. von H. Fincke).

Zucker können im Papyrogramm getrennt und durch ihr Verhalten gegen p-Dimethylaminoanilin-Zinn(II)-chlorid (in alkoholischer Lösung angesprüh¹⁾) klassifiziert werden. Ketosen reagieren dabei mit roter, Aldosen mit brauner Farbe. In Maltose (Reinheit nach Erg. B VI) konnten papierchromatographisch Dextrose und Dextrin festgestellt werden. Eine Diabeterschokolade enthielt neben Lactose noch Xylose. Da die üblichen Analysenvorschriften nicht auf die Anwesenheit von Xylose zugeschnitten sind, können Fehldeutungen unterlaufen. An karamellisiertem Zucker konnte festgestellt werden, daß durch eine bei der Säurehydrolyse (Zollinversion) ablaufende Spaltung rechtsdrehender Umwandlungsprodukte der Saccharose zu hoher Saccharose-Gehalte (38 %) gefunden werden können. Bei enzymatischer Hydrolyse mit Invertase wurden diese Umwandlungsprodukte nicht gespalten, und man erhielt den richtigen Saccharosewert (20 %). Bei der Untersuchung von Zuckerwaren, die stark erhitzt sind, oder von Kunsthonig, bei dessen Herstellung Reversionsvorgänge eintreten, wird man das Zollinversionsverfahren im allgem. zu vermeiden haben.

Andere Süßwarenbestandteile, wie Fruchtsäuren, Glycerin, Sorbit, können ebenfalls papierchromatographisch erfaßt werden. Die Säuren werden mit Bromphenolblau, die Polyalkohole mit Bleitetraacetat in Benzol sichtbar gemacht. Von Mannit läßt sich Sorbit, der als Frischhaltemittel verwendet wird, im zweidimensionalen Chromatogramm trennen.

St. [VB 473]

¹⁾ Schneider u. Erlemann, Zucker, Beihete Sept. 1951.

Rundschau

Die Darstellung neuer Neptunium-Verbindungen, Np-Carbid, Np-Silicid, Np-Nitrid und Np-Phosphid, beschreiben I. Sheft und S. Fried. Die Identifizierung gelang in jedem Falle durch Analyse der Röntgendiagramme. Die Darstellung des Np-Dicarbids geschah durch Erhitzen von Np-Oxyd auf 2660–2800 °C im Graphittiegel. NpC₂ erwies sich als isomorph mit der entspr. Uranverbindung. Durch Umsetzung von NpF₃ mit Li auf 1200 °C im Graphittiegel entstand eine Mischung von Np-Sesquicarbid, Np₂C₃, und Np-Carbid, NpC(5:1). Np-Disilicid, NpSi₂, isomorph mit den analogen Th- und U-Verbindungen, wurde durch Umsetzung von NpF₃ mit Silicium bei 1500 °C, wahrscheinlich nach $4 NpF_3 + 11 Si = 4 NpSi_2 + 3 SiF_4$, synthetisiert. Es bildet ein hartes, metallisch ausschendes Material. Np-Nitrid, NpN, entstand bei der Reaktion von NpH₃, erhalten durch Überleiten von H₂ über metallisches Np bei 100–150 °C, mit trockenem NH₃ bei 750–775 °C in Form eines schwarzen Pulvers, das mit UN und PuN isomorph ist. Np-Phosphid, Np₃P₄, isomorph mit Th₃P₄,

wurde bei 16 stündigem Erhitzen von Np-Metall mit überschüssigem rotem Phosphor auf 750 °C im Vakuum erhalten. Während es gegen Wasser stabil ist, zersetzt 6n HCl wahrscheinlich nach $Np_3P_4 + 12 HCl = 3 NpCl_4 + 4 PH_3$. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 1236 [1953]). — Ma.

(914)

Eine Untersuchung der Permanganat-Manganat- und Mangano-Mangano-Stufe bei der KMnO₄-Oxydation organischer Verbindungen führten A. Y. Drummond und W. A. Waters aus. Es wurde das Verhalten verschiedener organischer Gruppen gegenüber einzelnen Valenzänderungen des Mn im Verlauf der Gesamtreduktion $MnO_4^- + 8 H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ geprüft. Die 1. Stufe: $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ der alkalischen Permanganat-Oxydation erfaßt außer Äther, gesättigten Carbonsäuren, einschl. Oxalsäure und Brenztraubensäure, sowie tert. einwertigen Alkoholen alle Klassen organischer Verbindungen. Aldehyde und Ketone erleiden, wahrscheinlich durch Einwirkung auf Enolstrukturen, stufen-

weisen Abbau. Olefine reduzieren MnO_4^- nur bis zur MnO_4^{2-} -Stufe. Zur Verhinderung eines weiteren Abbaus nach Erreichen der Manganat-Stufe wurde Ba^{2+} verwendet. Unverbrauchtes Permanganat wurde nach einer verbesserten Methode bestimmt, wobei das CN^- -Ion nach $2MnO_4^- + CN^- + H_2O = 2MnO_4^{2-} + CNO^- + 2H^+$ oxydiert wird. Die Oxydationswirkung von $Mn_2(SO_4)_3$ wurde qualitativ geprüft und zur kinetischen Untersuchung Manganipyrophosphat-Lösung herangezogen. Mn^{3+} -Salze oxydieren Olefine, Ameisensäure und Alkohole, außer 1,2-Glykolen, nicht. Die Reaktion zwischen dem Oxydans und Aldehyden ist von nullter Ordnung hinsichtlich Mn^{3+} und von 1. in Bezug auf $RCHO$ und H^+ . Die Oxydation verläuft, möglicherweise über eine Enolisierung, über die $RCOOH$ -Stufe hinaus. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 435). —Ma. (892)

Calcit tauscht Kohlendioxyd mit der Atmosphäre aus, höhere Temperaturen vorausgesetzt. In Gegenwart von Feuchtigkeit findet die Reaktion sogar bereits bei Raumtemperatur in weitem Umfang statt. Durch Untersuchungen mit $^{14}CO_2$ fanden R. A. W. Hane, L. H. Stein und J. W. L. de Villiers, daß bei $303^\circ C$ gerade die äußerste monomolekulare Schicht der Calcit-Kristalle ihr CO_2 austauscht. Der Vorgang verläuft über Gitterlücken. Das Carbonat-Ion zerfällt in Kohlendioxyd, läßt ein Sauerstoff-Atom an seinem Ort und wandert an eine analog entstandene Lücke, wo es sich wieder zu Carbonat bindet. Daboi kann dann der Austausch mit dem atmosphärischen Kohlendioxyd stattfinden. (Nature [London] 171, 619 [1953]). —J. (934)

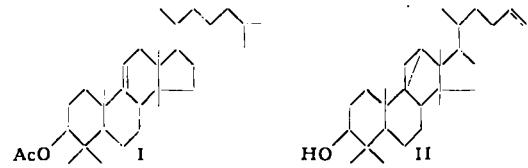
Piperazinphosphat als Standard zur Eichung von Glaselektroden im neutralen p_H -Bereich schlägt K. V. Grove-Rasmussen vor. Während für das saure und das alkalische Gebiet im Kaliumhydrogentartrat, Kaliumhydrogenphthalat und Natriumborat geeignete Standardsubstanzen vorliegen, die die erforderlichen Eigenschaften, wie ausreichende Pufferkapazität, gute Kristallisationsfähigkeit, mäßige Löslichkeit bei Raumtemperatur zwecks guter Reinigungsmöglichkeit, geringe Konzentrationsabhängigkeit und geringe Temperaturabhängigkeit des p_H -Werts aufweisen, fehlt für den neutralen Bereich ein derartiger Standard. Piperazinphosphat, $C_4H_{12}N_2HPO_4 \cdot H_2O$, erfüllt weitgehend diese Voraussetzungen. Es wird durch Kristallisation einer äquimolaren Mischung von Piperazin und Phosphorsäure aus wässriger Lösung erhalten. Löslichkeit 1:80 Teilen Wasser bei Raumtemperatur. Der p_H -Wert wässriger Lösungen beruht auf den Systemen $C_4H_{12}N_2^{2+}/C_4H_{11}N_2^+$ und $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Die Pufferkapazität in 0,05 mol. Lösung ist 0,037, der p_H -Wert nahezu konzentrationsunabhängig. p_H einer 0,05 mol. Lösung: $14^\circ C$ 6,38, $20^\circ C$ 6,31, $26^\circ C$ 6,25. (Acta Chem. Scand. 7, 231 [1953]). —Ma. (915)

Ionen austauscher-Membranen stellt jetzt Rohm & Haas Comp., Philadelphia/Penn. USA, her. *Amberplex-C* 1 (Kationenaustauscher) und -A 1 (Anionenaustauscher) besitzen Kapazitäten von 3,0 bzw. 1,5 mÄq/g trockenes Harz, 34 bzw. 28 % Wassergehalt und gute mechanische Eigenschaften, insbes. hohe Druckfestigkeit. Entsprechend kleinem Wassergehalt ist die Wasserdurchlässigkeit gering ($D_H = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot (\text{cm Wassersäule})^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ bei 2,5 mm dicker Membran). Über Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften berichten A. G. Winger, G. W. Bodamer und R. Kunin. Als Anwendungsmöglichkeiten werden u. a. die Vorzüge bei p_H -Einstellung und bei Darstellung eines Amins aus seinem Hydrochlorid genannt, beides auf elektrochemischem Weg ohne Chemikalien-Zusatz. (J. Electrochem. Soc. 100, 178 [1953]). —He. (907)

Wasserlösliche Trägerpasten für Diamantpulver beschreiben R. S. Young, D. A. Benfield und G. B. Dauncey. Sehr feines Diamantpulver wird industriell zum Polieren der verschiedensten Materialien verwendet; aus Sparsamkeitsgründen und um eine bessere Handhabung zu ermöglichen, häufig in Pastenform. Von solchen Pasten wird gefordert, daß sie homogen bleiben, nicht austrocknen, bei den in Frage kommenden Temperaturen auf dem Objekt haften, ohne unter dem Polierdruck viscos zu fließen, und sich zur Kennzeichnung der Korngröße anfärben lassen. Die bisher als Träger verwendeten Substanzen waren nicht wasserlöslich und mußten nach dem Polieren mit organischen Lösungsmitteln entfernt werden. Wasserlösliche Pasten würden das Arbeiten und die Wiedergewinnung des Diamantpulvers erleichtern. Die Autoren untersuchen eine größere Zahl wasserlöslicher Verbindungen auf ihre Eignung, unter anderem Cellulose-Derivate, Alkyl- und Arylsulfosäuren, Seifen und Polyäthylenglykole. Als geeignet zur Herstellung wasserlöslicher Pasten erwiesen sich Polyäthylenglykole und deren Stearinäureester. (Ind. Engng. Chem. 45, 402 [1953]). —Ro. (924)

Die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs beim Einatmen und den Verbleib im menschlichen Körper untersuchte H. Demus. Eingeatmeter CS_2 hat gesundheitsschädigende Wirkung und bewirkt hauptsächlich Nerven- und Hautschäden, Sehstörungen und Abmagerungserscheinungen. Es wird die CS_2 -Aufnahme in Abhängigkeit vom CS_2 -Gehalt der Luft, die CS_2 -Abgabe in CS_2 -freier Luft und der CS_2 -Spiegel in Blut und Harn quantitativ untersucht. Die CS_2 -Bestimmung geschieht jodometrisch über das Kalium-methylxanthogenat. Die anfangs schnelle CS_2 -Aufnahme in CS_2 -haltiger Luft nimmt im Laufe der Stunden ab. Im Körper scheint sich ein Sättigungszustand einzustellen, der vom CS_2 -Raumluftgehalt abhängt. Die Abatmung in CS_2 -freier Luft, die etwa $1/4$ des aufgenommenen CS_2 erfaßt, ist ebenfalls zu Beginn sehr schnell, erstreckt sich aber doch über Stunden. Der CS_2 -Gehalt im Harn steigt mit der CS_2 -Konzentration der Raumluft an, er ist höher als im Blut und sinkt wesentlich langsamer ab. Eine CS_2 -Hautatmung konnte nicht eindeutig festgestellt werden. (Faserforsch. u. Textiltechnik 4, [1953] Heft 1). —Ro. (925)

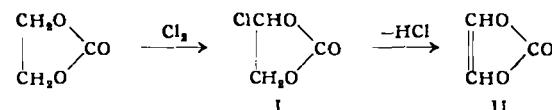
Die Konstitution des polycyclischen Alkohols Cycloartenol, der in den Früchten von *Artocarpus integrifolia* und im Samenfett von *Strychnos nux-vomica* vorkommt, ermittelten H. R. Bentley, J. A. Henry, D. S. Troine und F. S. Soring. Milde Chromsäure-Oxydation der durch HCl-Einwirkung erhaltenen isomeren Cycloartenolacetate gab Lanost-9(11)-enylacetat (I), $C_{32}H_{54}O$, Fp $170-172^\circ C$. Die Hydrierung des Acetat-Gemisches lieferte u. a. Lanostanylacetat. Zusammen mit dem bereits früher von Barton angenommenen Cyclopropan-Ring und der Isopropyliden-Gruppe der Seitenkette leitet sich hieraus für Cycloartenol als wahrscheinlichste Konstitution II ab.



(Chem. & Ind. 1953, 217). —Ma. (891)

Die Trennung von Iso- und Terephthalsäure über die Thallosalze beschreibt D. Bryce-Smith. Thallo-terephthalat ist im Gegensatz zu Isophthalat in kaltem Wasser fast unlöslich (ca. 0,3 g/100 cm³ bei 10°). Die quantitative Trennung gelingt wie folgt: Eine Mischung von Isophthalsäure (0,2028 g, 80,2 %) und Terephthalsäure (0,0500 g, 19,8 %) wird in verd. Ammoniak gelöst und erwärmt, bis nur eine Spur überschüssiges NH_3 vorhanden ist. Zur kalten Lösung wird Thalloacetat (0,8 g in 4 cm³ Wasser) gegeben. Nach 2 h Stehen bei $0-5^\circ C$ wird der Niederschlag von Thalloterephthalat abfiltriert und bei 100° getrocknet (0,1624 g, 18,7 %). Aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern mit 30 proz. H_2SO_4 Isophthalsäure aus (0,2020 g, 80,0 %). Ist im Säuregemisch noch Phthalsäure vorhanden, so kann diese auf Grund ihrer merklichen Wasserlöslichkeit abgetrennt werden. Derart ist eine quantitative Trennung der drei Säuren möglich. (Chem. & Ind. 1953, 244). —Ma. (872)

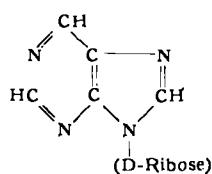
Die Synthese des cyclischen Carbonats eines Endiols, Vinylencarbonat, gelang erstmals M. S. Newman und R. W. Addor. Äthylenkarbonat wurde bei $64-70^\circ C$ im UV-Licht chloriert zu Monochlor-äthylenkarbonat (I, Ausbeute 69 %), $C_3H_5O_3Cl$, $K_{p_{25}} 11 \text{ mm} 106-107^\circ$, und Abspaltung von HCl aus I durch Erwärmen mit Triäthylamin in ätherischer Lösung. Vinylencarbonat (II, Ausbeute 59 %), $K_{p_{25}} \text{ mm} 73-74^\circ C$, Fp $22^\circ C$, $n_{D}^{25} 1,4190$, $d_{4}^{25} 1,3541$ · II reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien unter Bildung des krist. cyclischen Carbonats von *cis*-4,5-Dioxy-1,2-dimethylcyclohexen. II gibt farblose, feste Polymere, deren Hydrolyseprodukt wahrscheinlich nach dem Schema $-(CHOH)_n-$ aufgebaut sind. Bei der katalytischen Hydrierung von II entsteht Äthylenkarbonat.



(J. Amer. Chem. Soc. 75, 1263 [1953]). —Ma. (913)

Die Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung von Nebularin, einer gegen Mycobakterien wirksamen Verbindung aus dem Pilz *Clitocybe nebularis* Batsch., gelang N. Löfgren und B. Lüning. Nebularin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_4O_4$, Fp $181-182^\circ C$

(korr.). Die Hydrolyse liefert Purin und D-Ribose. Auf Grund der spektroskopischen Daten ist der Zuckerrest sehr wahrscheinlich

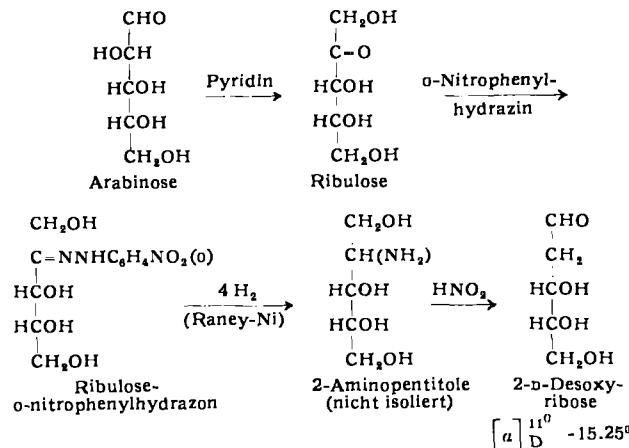


lich in 9-Stellung mit Purin verknüpft, so daß Nebularin 9-(D-Ribosyl)-purin darstellt. Die in vitro-Aktivität gegenüber *M. avium* ist 1: 3000000 (nach 12 Tagen), bzw. 1: 2000000 (nach 30 Tagen). Nebularin verlangsamt in der Verdünnung 1: 100000 das Wachstum von Gerstenkeimlingen und bewirkt in somenbrüche. (Acta Chem. Scand. 7, (1953).

Alliumwurzeln Chromosomenbrüche. (Acta Chem. Scand. 7, 225 [1953]). — Ma. (916)

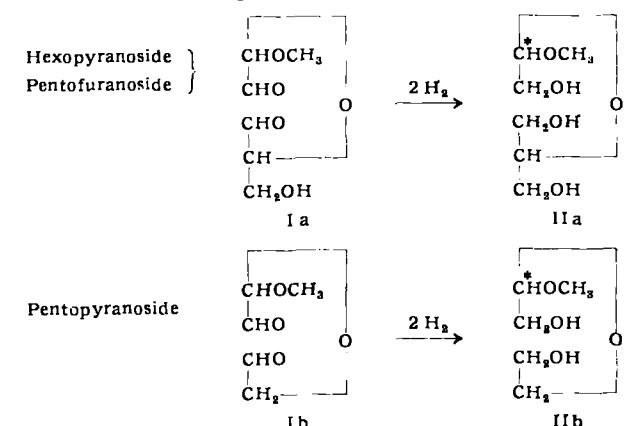
Ammonsulfatlösung bei p_H 7,8. Hierbei wurden stark lichtbrechende Würfel und große rechteckige Plättchen erhalten. 1 γ kristallisierte Rhodaness bildete bei 20 °C in 5 min 2,84 μ -Äquivalente Thiocyanat. Das Molgewicht beträgt ca. 35000. Zur Erzielung voller Aktivität ist die Gegenwart von Albumin erforderlich. Die farblose Enzymlösung zeigt das gewöhnliche Eiweißabsorptionspektrum. Die Bildung einer Enzym-Substrat-Verbindung war spektroskopisch nicht nachweisbar. (Acta Chem. Scand. 7, 238 [1953]; vg. 7, 32 [1953]). — Ma. (917)

2-Desoxy-D-ribose, der Zucker der Desoxy-ribonucleinsäuren, wurde von Y. Matsushima und Y. Imanaga auf folgendem im Schema wiedergegebenem Weg in 3 % Gesamtausbeute dargestellt:



Den letzten Schritt kann man als eine Art „Semipinakolin-Desaminierung“ ansehen. (Nature [London] 171, 475 [1953]). —J. (863)

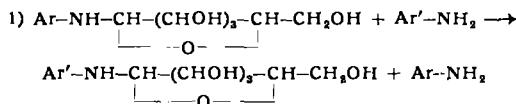
Eine neue Methode zur Strukturaufklärung von Glycosiden geben M. Abdel Akher und Mitarbeiter an. Durch Perjodat-Oxydation entstehen Dialdehyde (I), die durch Natriumborhydrid oder Raney-Nickel unter Druck hydriert werden, wobei die entsprechenden Alkohole (II) resultieren. Diese haben nur ein Asymmetrie-Zentrum (*), so daß alle α -Methyl- β -hexopyranoside und alle β -Methyl- α -hexopyranoside den gleichen optisch aktiven Alkohol geben, dessen enantiomorphe Form aus den β -Methyl- β -hexopyranosiden und α -Methyl- α -hexopyranosiden erhalten werden. Ihr Tris-*p*-nitrobenzoat schmilzt bei 110 °C und zeigt eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$ und -24° . Die von den Dialdehyden der Pentopyranoside abgeleiteten diastereomeren Alkohole haben folgende Charakteristika: Bis-*p*-nitrobenzoat Fp 113 °C; $[\alpha]_D^{20} + 10^\circ$ und -10° . Durch diese Methode konnte am Beispiel des Rohrzuckers gezeigt werden, daß die anomere Bindung α -Konfiguration hat, da der entstandene Alkohol links dreht, wie es α -Typen der Alkohole von Hexopyranosiden zukommt.



(Nature [London] 171, 474 [1953]). —J. (879)

Die Darstellung kristallisierter Rhodanese gelang erstmals Bo. H. Sörbo. Das Leberenzym Rhodanese katalysiert die Bildung von Thiocyanat aus Cyanid und geeigneten Schwefel-Donatoren, wie Thiosulfat, *p*-Toluolthiosulfonat. Die Reindarstellung gelang aus Rinderleberextrakt durch Ammoniumsulfat-Fällungen, Dialyse und Fraktionierung mit Aceton, die Kristallisation schließlich aus

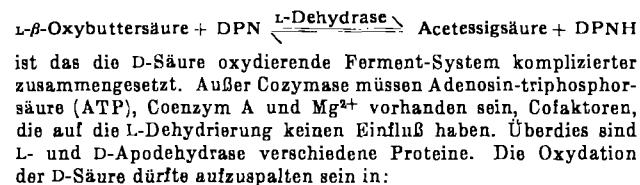
Die Bedingungen und den Mechanismus der Transglucosylierungsreaktion von aromatischen N-Glucosiden untersuchten R. Bognár und P. Náhászi. Die wenig untersuchte Transglucosylierung der N-Glucoside primärer aromatischer Amine verläuft nach Gl. 1. Die chemisch wie biochemisch interessante Reaktion hängt vom p_H ab, ist in verschiedenen Fällen reversibel und verläuft in Lösungsmitteln wie Methanol und Äthanol in wenigen Minuten bei niedriger Temperatur mit guter Ausbeute (41–97 %). Die Umsetzung in absoluten Alkoholen spricht dafür, daß der Reaktions-



ablauf eine wirkliche Transglukosylierung und nicht eine Hydrolyse + Reglucosylierung darstellt. Die Amine werden in 1-2 mol. Überschuss angewandt. Nicht allein die freien Glucoside, sondern auch die Tetraacetyl-Derivate unterliegen der Umglycosylierung, wie die Darstellung von Sulfanilamid-N⁴-tetraacetylglucosid aus Anilin-tetraacetylglucosid zeigt. Von freien Verbindungen wurden dargestellt: Sulfanilamid-N⁴-, p-Nitranilin- und m-Nitranilin-glucosid. (Nature [London] 171, 475 [1953]). — Ma. (893)

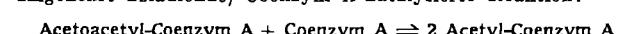
Zur Fraktionierung von Enzymen in einem Salzkonzentrations-Gradienten gibt S. Schwimmer folgende Methoden an: Bei der ersten wird eine Säule des im Gegenwart eines inerten Trägers durch hohe Salzkonzentrationen ausgefällten Eiweißes mit verdünnten Salzlösungen eluiert. Im zweiten Verfahren läßt man das unreine Enzym in verd. Salzlösung durch eine Kolonne laufen, die aus einer Wasser absorbierenden unlöslichen Substanz, z. B. Calciumsulfat-Hemihydrat, besteht. Deren Menge wird so berechnet, daß ein Konzentrations-Anstieg von 40 % bis zu 70 % Sättigung über die Säule erreicht wird. Man wäscht dann mit gesättigter Calciumsulfat-Lösung nach. Beide Methoden beruhen auf der differentiellen Extraktion der Proteine nach J. J. Cohn. Sie stellen einen geeigneten Test für die Reinheit von Enzympräparationen dar. Das Prinzip läßt sich vermutlich auch bei entsprechend imprägniertem Papier anwenden. (Nature [London] 171, 443 [1953]. — J. (864)

Die physiologische Synthese der Buttersäure verläuft über D- β -Oxybutyryl-Coenzym A, wie *Lehninger* und *Greville* auf Grund von Untersuchungen über die Oxydation von D- und L- β -Oxybuttersäure wahrscheinlich machen konnten. Während sich die Oxydation der L-Säure durch dialysierten Extrakt aus Aceton-getrockneten Rattenleber-Mitochondrien als eine einfache Cozymase (DPN)-katalysierte Dehydrierung erwies:



$$\begin{array}{c}
 \text{D-}\beta\text{-Oxybuttersäure} + \text{Coenzym A} \xrightarrow{\text{ATP, Mg}^{2+}} \text{D-}\beta\text{-Oxybutyryl-} \\
 \text{Coenzym A} \\
 \text{D-}\beta\text{-Oxybutyryl-Coenzym A} + \text{DPN} \xrightarrow{\text{D-Dehydrase}} \text{Acetoacetyl-} \\
 \text{Coenzym A} + \text{DPNH}
 \end{array}$$

Da hiermit der Anschluß an eine fundamentale (im allgemeinen umgekehrter ablaufende) Coenzym A-katalysierte Reaktion:



gegeben ist, und da auch die anderen Reaktionen reversibel sind, ist es naheliegend, diesen Reaktionen weniger für den Abbau als vielmehr für den Aufbau der β -Oxybuttersäure oder gar der Butter- säure Bedeutung zuzumessen. Daß dieser Aufbau über sog. „un- natürliche“ optische Antipoden verläuft, erscheint äußerst beachtlich, zumal deshalb, weil es sich um ein Enzymsystem aus den Organen höherer Tiere handelt. (J. Amer. chem. Soc. 75, 1515 [1953]). —Mö. (947)