

- Die Praxis hat gezeigt, daß dabei folgendes zu beachten ist:
- 1.) Geometrische Ähnlichkeit zwischen Modell und Großausführung,
 - 2.) Beobachtung der Strömungsvorgänge an vielen Stellen,
 - 3.) Umrechnung von kleineren Strömungsgeschwindigkeiten des Modells auf größere der technischen Ausführung ist durchweg nicht mit konstanten Faktoren möglich,
 - 4.) längere Erfahrung ist erforderlich, wenn man durch Anwendung von Modellversuchen das finanzielle Risiko bei der Konstruktion technischer Anlagen verringern will.

WIMMER: *Die optischen Bleichmittel in der Papierindustrie.*

Seit jeher werden bei weißen Papiere die noch vorhandenen gelben bis gelbbraunen Farbtöne durch Füllstoffe überdeckt oder durch Komplementär-Farbstoffe optisch neutralisiert. Demgegenüber beruht die Wirkung optischer Aufhellungsmittel auf einer Verschiebung des Reflexionsmaximums von ungefiltertem Sonnenlicht ins kurzwellige Gebiet. Der Aufhellungseffekt ist bei UV-armem Kunstlicht geringer als bei natürlichem Licht. Die anzuwendenden Mengen sind z.T. außerordentlich gering. Die Wirkung hängt nicht nur von der Menge, der Löslichkeit, dem Aufziehvermögen usw. des Aufhellungsmittels ab, sondern auch von der Natur des Faserrohstoffes.

Cellulose- und Kohlehydrat-Chemie

G. CENTOLA, Mailand: *Zur Reaktivität der Cellulose.*

Die Reaktionsfähigkeit der Cellulose ist nicht nur eine Funktion ihres molekularen Ordnungszustandes (Kristallinität), sondern auch ihrer morphologischen Struktur, durch die besonders die Transportvorgänge erheblich beeinflußt werden können. So hat z. B. die Umwandlung von nativer Cellulose in Hydratcellulose auf die Acetylierung gerade entgegengesetzten Einfluß, je nachdem, ob die Reaktion an einem Material mit erhaltener oder nicht erhaltener Faserstruktur ausgeführt wird. Für die technisch wichtige Löslichkeit von Cellulose-Derivaten ist die gleichmäßige Verteilung der substituierenden Gruppen von Bedeutung. Sie ist eine Funktion der Regelmäßigkeit der molekularen Struktur und der Vernetzung der Cellulose.

Chromatographische Analysen von Zuckerlösungen aus der Totalhydrolyse verschiedener Fraktionen von technischen Zellstoffen zeigten, daß in den niedrig-molekularen Lösungen stets kleine Mengen von Fremdzuckern anwesend sind (Xylose bei Cellulose aus Laubholz und Stroh, Mannose bei Cellulose aus Na-

delholz), daß also die Struktur technischer Zellstoffe vom Idealmodell erheblich abweicht.

E. TREIBER, Graz: *Optische Untersuchungen an Hemicellulose.*

Die röntgenographische und elektronenoptische Untersuchung von Holzpolyosen zeigt, daß die sog. β -Cellulose (entspr. der technisch üblichen Einteilung) mechanisch degradierte normale (α)-Cellulose darstellt, während in der γ -Cellulose ein strukturell verschiedenartiges (vorwiegend strukturloses) Produkt vorliegt. Die Konstitution der in allen technischen Zellstoffen enthaltenen Hemicellulosen ist wegen des durch die Anwesenheit von Fremdgruppen beeinflußten Absorptionsverhaltens interessant.

W. KARSCH, Tornesch: *Über die in Tornesch entwickelten Gärverfahren, besonders über das Butanol-Aceton-Verfahren.*

Holzzuckerlösungen enthalten neben Glucose verschiedene Hydrolyseprodukte des Holzes und Abbauprodukte der Zucker. Aus der Anhäufung gärungshemmender Stoffe ergaben sich schon bei der Vergärung zu Alkohol Schwierigkeiten, die durch Ausbildung eines besonderen Hefekreislaufverfahrens überwunden werden konnten. Ähnlich traten auch bei der Verhefung der Holzzuckerwürzen Schwierigkeiten auf, die sich beseitigen ließen, nachdem festgestellt wurde, daß auch die Pentosen der Holzhydrolyse von bestimmten Wuchshefzen assimiliert werden.

Nach Auswahl der am besten geeigneten Hefestämme gelang die Vergärung von Holzzuckerlösungen und Sulfitablauen zu Butanol und Aceton mit Ausbeuten, die über den in der amerikanischen Literatur genannten liegen. Die Versuchsergebnisse wurden in einer halbtechnischen Anlage bestätigt.

K. SCHOENEMANN, Darmstadt: *Neue Fortschritte des Rheinauer Holzverzuckerungsverfahrens.*

Unter Beibehaltung des Rheinauer Holzverzuckerungsverfahrens, das mit höchstkonzentrierter Salzsäure bei niedriger Temperatur arbeitet, wurde in den letzten 4 Jahren das Schweregewicht der Forschung auf die Gewinnung kristallisierte Glucose gelegt. Durch selektive Vorhydrolyse ließen sich kristallisationsverhindernde Nichtglucosestoffe konsequent entfernen, so daß die Ausbeute von 9 % auf 31 % Kristallglucose, bezogen auf Holztrockensubstanz, gesteigert werden konnte. Die Rückführung der vom Zucker abdestillierten Salzsäure, früher das schwierigste Problem, wurde rationell gelöst. Die Herstellungskosten der kristallisierten Glucose betragen zur Zeit DM 52.50 pro 100 kg Glucosehydrat.

C. [VB 494]

Rundschau

Ein neues Uranmineral, Umohoit, fanden P. F. Kerr und G. P. Brophy in geringer Menge bei der röntgenographischen Untersuchung von Erzproben eines Uranbergwerks in Marysville, Utah. Die Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel $UO_2 \cdot MoO_4 \cdot 4H_2O$. Der Name wurde aus den Symbolen der Elemente gebildet. Die Isolierung reiner Proben des Minerals gelang unter dem Mikroskop, wo es in unregelmäßigen, flachen Plättchen erscheint. Umohoit kommt vergesellschaftet mit Pechblende vor. Es stammt aus dem Tertiär. (Chem. a. Ind. 31, 1880 [1953]). —Ma. (1000)

Die Rückgewinnung von Kupfer, Zink und Chrom aus Abwässern der Messingfabrikation mit Ionenaustauschern stieß bisher auf Schwierigkeiten, da bei der üblichen Regeneration der Austauscher durch Säure ein großer Säureüberschuß erforderlich wäre. P. F. Hagerty II und H. Bliss zeigten, daß die Regeneration vorteilhaft mit $CaCl_2$ -Lösung möglich ist. $CaCl_2$ ist wirksamer und kann überdies dem Betrieb wieder zugeführt werden, nachdem im Ablauf Cu durch Fe , und Fe , Zn und Cr durch Kalk ausgefällt sind. (Ind. Engng. Chem. 45, 1253 [1953]). (U.S.-Pat. 2628165, 1953). —He. (1030)

Lösungen von ^{32}P , die als Radioaktivitäts-Standards dienen, können durch Phosphat-assimilierende Pilze in ihrer spezifischen Aktivität vermindert werden. Die Verluste können bis zu 50 % in einer Woche betragen. Um das Wachstum solchen Mikroorganismen zu verhindern, wird den Lösungen 1 % Formaldehyd zugesetzt. (Nature [London] 171, 1141 [1953]). —J. (1035)

Schweres Wasser, D_2O , als Lösungsmittel für die Ultrarotspektroskopie verwendet V. B. Eustigneo. D_2O läßt gegenüber H_2O zwischen 1,1 und 2 μ recht viel UR durch und kann daher für Absorptionsmessungen gut verwendet werden. Es wurden Ab-

sorptionskurven von H_2O , Mannit, Saccharose, Harnstoff, Cyanin, Glutamin, NH_4Cl , Hydroxylamin, Anilin und KCl in D_2O aufgenommen. (Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 89, 105 [1953]). —Bo. (1033)

Die Darstellung von Samarium-Metall hohen Reinheitsgrades teilen A. H. Daane, D. H. Dennison und F. H. Spedding mit. In einem Tantal-Tiegel wurde eine Mischung von Samariumoxyd und Lanthan-Metall in einem Vakuum von $< 1 \mu$ 30 min auf 1450 °C erhitzt. Das Metall wurde in Form silberglänzender Kristalle an den aus dem Ofen ragenden Teilen der Apparatur in 80 proz. Ausbeute, bezogen auf Oxyd, erhalten. Der Reinheitsgrad betrug 98 %. Fp und Dichte des geschmolzenen Metalls wurden bestimmt. Ytterbium konnte nach der gleichen Methode erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 75, 2272 [1953]); Chem. Engng. News 31, 2090 [1953]). —Ma. (999)

Uran(IV)-borhydrid, $U(BH_4)_4$, erhielten H. J. Schlesinger und H. C. Brown nach $UF_4 + 2 Al(BH_4)_3 \rightarrow U(BH_4)_4 + 2 AlF_3(BH_4)$, in Form grüner, bei Raumtemperatur flüchtiger Kristalle. Die Substanz reagiert mit H_2O , CH_3OH und HCl . In zugeschmolzenen evakuierten Ampullen kann sie ohne wesentliche Zersetzung aufbewahrt werden. Bei 100 °C tritt Zersetzung zu $U(BH_4)_3$, einer rotbraunen Substanz, $\frac{1}{2} H_2$ und $\frac{1}{2} B_2H_4$ ein. Zwischen 150 °C und 200 °C entsteht ein metallischer Spiegel: $U(BH_4)_4 \rightarrow UB_4$ (oder $U + 4B$) + $8H_2$. $U(BH_4)_3$ ist pyrophor, während $U(BH_4)_4$ in trockener Luft relativ stabil ist. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 219 [1953]). —Bo. (1016)

Ein neues Reagenz zur Bestimmung von Wasser in inerten organischen Lösungsmitteln geben R. Belcher und T. S. West an. Es besteht aus einer Lösung von SO_2 und Brom in Chloroform und wird ähnlich wie das Reagenz nach K. Fischer verwendet. Dioxan,

Benzol, Pyridin, Acetonitril oder Eisessig sind ungeeigneter als CHCl_3 . Die Ergebnisse kommen den stöchiometrischen Verhältnissen näher als dies beim Reagenz nach Fischer der Fall ist: $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HBr} + \text{SO}_3$. Die Titration einer Standardlösung von Wasser in Pyridin verläuft zu 90 % stöchiometrisch, mit Fischer-Reagenz nur zu 80 %. Das neue Reagens ist haltbarer und die Redoxpotentialänderung am Endpunkt der Titration sehr scharf. Sie kann visuell (rot \rightarrow wasserhell) ebenso ausreichend genau wie potentiometrisch ermittelt werden. Wo üblicherweise Alkohol zur Wasseroxtraktion verwendet wird, muß Dioxan benutzt werden, da das Reagenz mit Alkohol reagiert. Brom, SO_2 und Pyridin reagieren mit niederen aliphatischen Alkoholen unter Bildung von 4-1'-Pyridyl-pyridiniumbromid-hydrobromid. Auf Grund dieser Reaktion eignet sich das Reagenz ferner zu einer einfachen alkalimetrischen Wasserbestimmung unter Verwendung eines Säure-Basenindikators. Überschüssiges Reagenz wird mit der Lösung von Wasser in Pyridin versetzt und der Überschuß durch Zusatz, wasserfreien Alkohols zerstört. Nach Entfernung des freien Broms mit Phenol bestimmt man die gebildete Säure. Gleichzeitig wird mit einer identischen Reagenzmenge ohne Wasserzusatz der Leerwert ermittelt. Die Differenz entspricht dem Äquivalent des reagierenden Wassers. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 1772). —Ma. (1015)

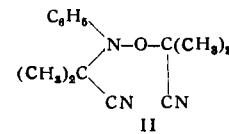
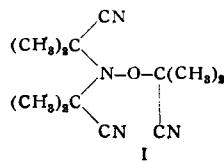
4-Amino-4'-chlorodiphenylhydrochlorid (I) zur Bestimmung von Schwefel im Mikro- und Halbmikromästab in organischen Verbindungen wird von R. Belcher, H. J. Nutten und W. J. Stephen vorgeschlagen. Der in üblicher Weise durch Verbrennen in Sulfat überführte Schwefel wird bei pH 1–2 mit einer 0,3 proz. Lösung von I in 0,1 n Salzsäure gefällt (40 ml dieser Lösung genügen zur Fällung von 3,5 mg S als Sulfat). Der Niederschlag wird durch ein Polster von Filterpapierbrei abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtermaterial mit dem I-Sulfat wird in Wasser suspendiert und nach kurzem Aufkochen mit 0,02 bzw. 0,05 n Natronlauge gegen einen Mischindikator von Phenolrot und Bromthymolblau (3 bzw. 2 Teile der 0,04 proz. wäßrigen Lösungen gemischt) bis zur ersten bleibenden Purpurfärbung titriert. Beleganalysen für mg-Mengen S zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd stören nicht. Die Löslichkeit des I-Sulfats in Wasser beträgt 15 mg/Liter. Das Reagens läßt sich auf einfache Weise zurückgewinnen. (Mikrochim. Acta 1953, 51–57). —Bd. (1049)

Silicium-organische Verbindungen und Chrom-Komplexsalze dienen als Appreturen für Glasfasergewebe, die als Verstärkung in Polyester-Kunststoffe höchster Festigkeit einpolymerisiert werden, wie L. P. Bielefeld und T. E. Phillips mitteilen. Die Appretur soll einerseits gute und schnelle Benetzung der Faser durch die Polymerisationslösung sichern und Bildung von Luftblasen vermeiden, andererseits eine feste Bindung zwischen Faser und Kunststoff herstellen. Die Appreturen enthalten Allyl- oder Vinyl-Gruppen, die sich an der Polymerisation beteiligen, und Gruppen, die fest am Glas haften, unter Wärmeeinwirkung vielleicht sogar eine Hauptvalenzbindung mit diesem eingehen. Technische Anwendung finden u. a. Diallyl-diäthoxy-silan, Vinylsiloxan, Methacrylato-chrom(III)-chlorid und wasserlösliche Salze von Allyl- bzw. Vinyl-siloxanolen. (Ind. Engng. Chem. 45, 1281 [1953]). —He. (1029)

Die Wirkung von Neutronen-Strahlung auf Polymethylmethacrylat untersuchten A. Charlesby und M. Ross. Während Polyäthylen und Polystyrol Querbindungen ausbilden, reagiert Polymethylacrylat völlig andersartig. Die Substanz wurde im BEPO-Atompile bei 70 °C langsam Neutronen (10¹⁷-Neutronen/cm²) sowie der vergesellschafteten γ -Strahlung und der schnelleren Neutronen ausgesetzt. Nach zweihundert Bestrahlungen geht die Transparenz verloren, das Präparat dehnt sich aus und bildet ein weißes, sprödes, blasiges Material. Weitere Bestrahlung gibt ein weißes Pulver. Geringere Bestrahlung ruft schwache Gelbfärbung hervor; bei nachträglichem Erhitzen zeigen sich Bläschen und das Volumen nimmt bis zum achtfachen zu. Es wird angenommen, daß die Seitenketten zu CO, CO₂ und Wasserstoff zerschlagen werden. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß eine 1 mm starke Randzone praktisch unverändert bleibt: hier kann Diffusion eintreten. Bestraht man ohne Erwärmung, so treten in den Probekörpern nach einigen Monaten zahllose Sprünge auf. (Nature [London] 171, 1153 [1953]). —Bo. (1032)

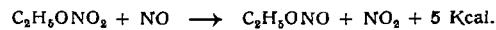
Die Reaktion von NO mit freien Radikalen untersuchten B. Gingras und W. A. Waters. Das mäßig reaktionsfähige freie Radikal 2-Cyano-2-propyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, erhalten durch Zersetzung von α, α' -Azoisobutyronitril in kochendem Benzol, reagiert mit NO, wobei zunächst eine tiefgrüne Färbung, die auf eine tert. Nitroso-Verbindung hindeutet, entsteht. Die Mischung hellt sich

balb auf und nach Beendigung der Reaktion ist ein farbloses, trisubstituiertes Hydroxylamin-Derivat I, Fp 77–78 °C, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, durch Addition dreier Alkylreste an NO gebildet worden. Die Addition des freien Radikals an die NO-Bindung verläuft anscheinend leicht, da Nitrosobenzol mit zwei 2-Cyano-2-propyl-Ra-



dikalen eine entsprechende Additionsverbindung gibt (II), $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Fp 91–92 °C. Die Methode eignet sich zur Herstellung der wenig bekannten alkylierten Hydroxylamine. (Chem. & Ind. 1953, 615). —Ma. (1008)

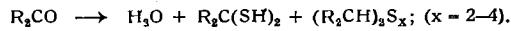
Reaktionshemmung durch Stickoxyd bedeutet nicht immer einen Radikal-Mechanismus, wie F. H. Pollard, H. S. B. Marshall und A. E. Pedler mitteilen. Bei der thermischen Zersetzung von Äthylnitrit steigt die Menge gebildetes Stickstoffdioxyd nur, wenn Stickoxyd zugesetzt wird. Die Reaktionszeit ist dann wesentlich länger. Das deutet darauf hin, daß Stickoxyd selbst direkt mit Äthylnitrit reagiert nach



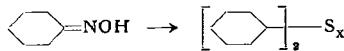
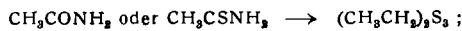
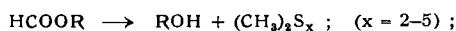
(Nature [London] 171, 1154 [1953]). —J. (1036)

Phenol durch direkte Oxydation von Benzol gewinnen Ju Chin Chu, H. C. Ai und D. F. Othmer, zunächst im Labormästab, doch scheint Ausbau zu großtechnischem Verfahren nicht unmöglich. Die Gleichgewichtslage der Reaktion ist für alle in Betracht kommenden Drucke und Temperaturen günstig; das Problem besteht hauptsächlich darin, die Aktivierungsenergie bereits bei Temperaturen aufzubringen, unter denen die Oxydation noch nicht weiter fortschreitet. Die Vff. lassen durch Glimmentladung (3000–4000 V) erzeugten atomaren Sauerstoff auf Benzol-Dampf einwirken und erhalten 10–12 % Ausbeute an Phenol pro Durchsatz. Die optimalen Versuchsbedingungen liegen bei Zimmertemperatur, 2–3 mm Hg Benzol- und 4–8 mm Hg Sauerstoff-Druck. (Ind. Engng. Chem. 45, 1286 [1953]). —He. (1031)

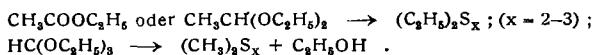
Reaktionen des Schwefelwasserstoffs mit organischen Verbindungen unter hohen Drücken führten T. L. Clairns, A. W. Larchar und B. C. McKusick aus. Aldehyde und Ketone reagieren unter Bildung gem-Dithiole und Polysulfide:



Bei 8500 Atü und 125–150 °C ist H_2S ein starkes Reduktionsmittel, das Methylformiat, Äthylformiat, Acetamid, Thioacetamid und Cyclohexanoxim in Polysulfide überzuführen vermag:



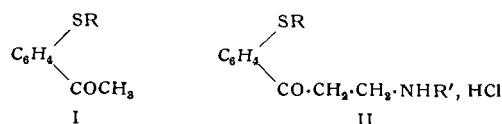
Äthylacetat, Triäthylorthoformiat und Diäthylacetal werden in Gegenwart von Triäthylamin ebenfalls in Polysulfide übergeführt.



Neben diesen neuen Reaktionen werden eine Reihe bekannter, wie die Bildung von Thioacetamid aus Acetonitril, die Überführung von Benzonitril und α -Oxyisobutyronitril in die Thioamide, die Umwandlung von tert.-Butanol und n-Butanol in die Mercaptane, die Umsetzung von Äthylmercaptan mit Äthylformiat zu Triäthyl-trithio-orthoformiat, durch Anwendung hoher Drücke beschleunigt. (J. org. Chemistry 18, 748 [1953]). —Ma. (1013)

Thiofalcaine und zahlreiche andere neue Schwefel-haltige organische Verbindungen beschreibt E. Proffit. Durch Reduktion von o- und p-Toluolsulfochlorid mit Eisenpulver wurden die entspr. Mercaptane in 96 bzw. 92 % Ausbeute erhalten. Die $-\text{COCH}_3$ -Gruppe konnte in Thioäther mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid mit wechselnder Ausbeute eingeführt werden (Isoamyl-thiophenyläther 70 % Ausbeute); das p-n-Propyl-thioacetophenon

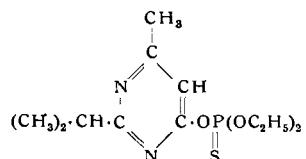
riecht nach Rosen. Die Substanzen der allgem. Formel I wurden nach Mannich



zu Alkylthiophenyl-ketobasen (II) umgesetzt, die Thiofalicaine genannt werden und die Falicaine (Phenoläther) als Lokal-, Leitungs- und Oberflächenanästhetica bei halb so großer Toxizität ganz wesentlich übertreffen. Die Thiofalicaine sind stärkere Bacterizide als die Falicaine und besitzen teilweise günstige Netz- und Schaumwirkung. (Chem. Technik 5, 239 [1953]). —Bo. (1034)

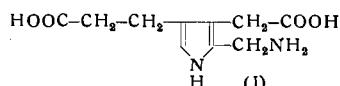
Die Vergiftung durch Fluoresigsäure beruht auf einer Hemmung des Citronensäure-Cyclus. Es entsteht mit Oxalessigsäure Fluor-citronensäure, die aus Inkubaten von Nierengewebe mit Fumarat und Fluoracetat als Barium-Salz von R. A. Peters und Mitarbeitern isoliert wurde. Das Infrarot-Spektrum ist identisch mit dem der synthetischen Fluor-citronensäure, dabei ist aber die biologisch dargestellte doppelt so wirksam im Hemmversuch, während die Toxizitäten gleich sind. (Nature [London] 171, 1111 [1953]). —J. (1039)

Ein neues Insektizid, Diazinon, der Thiophosphorsäure-[2-isopropyl-4-methyl-pyrimidyl-(6)]-diäthylester, wird von R. Gasser (Geigy A.-G.) beschrieben. Dieser heterocyclische Phosphorsäure-ester ist eine farblose, esterartig riechende Flüssigkeit, K_p 0,002 83—84 °C; D^{20} 1,116—1,118. Er löst sich in Wasser zu 0,004 %,



mischt sich mit Äther, Alkohol und Benzol, und ist in alkalischem Medium stabiler als in neutralem oder sauerem. Diazinon zeigt eine starke Hemmung der Cholinesterase und hat neben Kontakt- auch Fraß- und Gasgiftwirkung auf Insekten und Tiefenwirkung auf Pflanzen. Auf Plättern und Früchten hat es eine Dauerwirkung von 10—14 Tagen. Eine geschmackliche Beeinflussung der behandelten Früchte wurde nicht festgestellt. Diazinon kann im Pflanzenschutz, Vorratsschutz aber auch in der Hygiene (gegen Wanzen, Läuse und Zecken) verwendet werden. Besonders wichtig ist seine gute Wirksamkeit gegen resistente Fliegen. (Z. Naturforsch. 8b, 225/32 [1953]). —Schm. (1026)

Porphobilinogen wird bei akuter Porphyrie im Urin ausgeschieden. Es ist eine stark blau fluoreszierende Base, die ein kristallisiertes, dimorphes Hydrobromid gibt. Die röntgen-kristallographische Bestimmung des Molekulargewichtes an diesem Salz ergab 221. Beim Kochen in schwach alkalischer Lösung verliert es Ammoniak, lässt sich unter milden Bedingungen acetylieren, bei der energischen Reaktion nach Schotten-Baumann entsteht aber ein Lactam, wie G. H. Cookson und C. Rimington mitteilen. Der Methylester des Porphobilinogens gibt mit Acetonitril und Chlorwasserstoff eine Hoesch-Reaktion zum α -Acetyl-Derivat. Die Ultraviolett- und Infrarot-Spektren sprechen ebenso wie die chemischen Reaktionen für die Struktur (I), ein Pyrrol-Derivat ohne

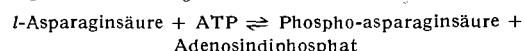


konjugierten Chromophor. Die Substanz kann ein Zwischenglied der Synthese des Häms sein, bei der Glykokoll und eine unsymmetrische Bernsteinsäure-Verbindung aus dem Tricarbonsäure-Cyclus zum Pyrrol kondensiert werden. Vier Pyrrole werden durch Methylen-Brücken zum Coproporphyrin verbunden. Die Methylen-Brücken stammen wiederum aus Glykokoll. (Nature [London] 171, 875 [1953]). —J. (992)

Die Zellwände der Bäckerhefe enthalten 6 % Protein und 68 % Polysaccharide. Diese wurden von P. A. Roelofsen untersucht und bestehen aus einer geringen Menge Chitin, 34 % Glucose und 34 % Mannan. Letzteres wurde mit 2 proz. Natronlauge extrahiert und kann aus dieser Lösung durch Äthanol wieder ausgefällt werden. (Biochim. Biophys. Acta 10, 477 [1953]). —J. (1038)

Eine d-Milchsäure zum Wachstum benötigende Mutante von *Lactobacillus casei* wurde von Camien und Dunn bei der Suche nach d-Aminosäuren-bedürftigen Mutanten gefunden. Unter den letzteren war eine solche mit sehr hohem d,l-Alanin-Bedürfnis (~1 %) aufgefallen. Diese Aminosäure ließ sich durch relativ kleine Konzentrationen Hefe-Extrakt ersetzen. Die Isolierung der darin enthaltenen wirksamen Substanz gelang leicht und führte überraschenderweise zu Milchsäure. Dieser Befund erscheint zunächst paradox, da die Mutante etwa 200mal mehr Milchsäure selbst erzeugt, als von der isolierten Milchsäure zu optimalem Wachstum benötigt werden. Die nähere Untersuchung ergab, daß die wirksame Substanz d-(*l*)-Milchsäure ist, von der bereits 0,01 % zu optimalem Wachstum genügen, während l-Milchsäure völlig inaktiv ist. Die Mutante ist unfähig d-Milchsäure zu synthetisieren, aber auch der Originalstamm erzeugt (im Gegensatz zu anderen Milchsäurebakterien) nur wenig d-Form (3 % der Gesamt-milchsäure). Diese gehört also — wie das 'unnatürliche' d-Alanin (Snell¹) — zu den 'essential metabolites' nicht nur von *Lactobacillus casei*, sondern auch vielen anderen Milchsäurebakterien, ohne daß man über die Bedeutung der beiden Substanzen bisher etwas weiß. Merkwürdigerweise kann d-Milchsäure durch hohe Konzentrationen sowohl von d- als auch von l-Alanin ersetzt werden, nicht aber durch Brenztraubensäure. Dagegen besitzt eine andere α -Oxysäure, die Phenylmilkensäure, in ihrer d-Form hohe Aktivität (50 % der d-Milchsäure!), während die l-Form wiederum unwirksam ist. (J. biol. Chemistry 201, 621 [1953]). —Mö. (983)

Die enzymatische Phosphorylierung von Asparaginsäure wurde von Black und Gray festgestellt. Sie verläuft mit einem (durch schwache Säure und Ammonsulfat) aus Bäckerhefe angereicherten Enzympräparat unter Mitwirkung von Adenosintriphosphat (ATP) nach folgender Gleichung:



Da das Gleichgewicht der Reaktion stark auf der linken Seite liegt, konnte ein größerer Umsatz erst durch Abfangen der phosphorylierten Asparaginsäure durch Hydroxylamin erreicht werden. Die Substratspezifität des Ferments ist offenbar hoch, d-Asparaginsäure und l-Glutaminsäure wurden praktisch kaum angegriffen. Die enzymatische Phosphorylierung führt zur β -Phospho-Verbindung der Asparaginsäure, wie durch Vergleich der abgefangenen Hydroxamsäure mit den beiden Hydroxamsäuren, die chemisch aus Asparagin bzw. Iso-Asparagin erhalten worden waren, sichergestellt werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 75, 2271 [1953]). —Mö. (987)

Das Jod-Resorptionsvermögen der Haut in Jod-haltigen Bädern wurde mit Hilfe von ^{131}J gemessen (50 l Jodschwefel-Quellwasser mit Leitungswasser im Verhältnis 1:4,5 verdünnt und 10 mC ^{131}J , Baddauer 20 min). Strahlennmessungen an der Schilddrüse ergaben eine Jodresorption von mindestens 70 γ . Übertragen auf unverdünnte Jodschwefelbäder bei kurmäßiger Anwendung (d. h. kein Abseifen nach dem Bade), ist auf Grund dieser Ergebnisse mit einer Resorption von mindestens 300 γ Jod zu rechnen. (Klin. Wschr. 31, 525 [1953]). —Schm. (1025)

Thiocarbanilide, eine neue Klasse von Tuberkulose-Chemotherapeutica. Nachdem Mayer, Eisman und Konopka die Tuberkulose-verhütende Wirkung von 4,4'-Diäthoxy-thiocarbanilid entdeckt hatten, wurden von Huebner, Marsh, Mizoni, Mull, Schroeder, Troxell und Scholz etwa 300 weitere Thiocarbanilide, hauptsächlich von der Formel



hergestellt. Im Tuberkulose-Test mit Mäusen oder Meerschweinchen, die mit dem Stamm H 37 RV infiziert waren, zeigten dieselben bemerkenswerte Spezifität. Schon geringfügige Änderungen an den Resten R, R' können die Aktivität völlig verändern. So verursacht der Ersatz der beiden Äthoxy- durch Methoxy-Gruppen totalen Aktivitätsverlust. Dagegen wird durch eine Verlängerung der C-Ketten der Äthoxy-Reste die Wirksamkeit zunächst gesteigert, um dann wieder abzufallen. Im Dibutoxy-Derivat wird das Wirkungsmaximum erreicht. Aus zwei Gründen erscheinen Dithiocarbanilide als neue Anti-Tuberkulosemittel besonders beachtlich: 1) sind sie für höhere Tiere sehr wenig toxisch, 2) wurden bisher mit ihnen keine Resistenz-Erscheinungen bei Tuberkelbakterien festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 75, 2274 [1953]). —Mö. (988)

¹) Siehe diese Ztschr. 62, 149 [1950].