

vom Phenol ableitbaren Methylol-Verbindungen, höhere Vielkernverbindungen bleiben zurück. Dioxy-dibenzyläther verhalten sich offenbar wie Dioxy-diphenylmethane.

Auf diesem Wege lassen sich nicht nur fertige Harze auftrennen, sondern auch Reaktionsabläufe verfolgen. Z. B. konnte nachgewiesen werden, daß bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensation in saurer Lösung, d. h. bei der Novolak-Bildung, die verschiedenen Mono- und sogar Polymethylol-Phenole als Zwischenprodukte auftreten, so daß in manchen Fällen auf eine verzweigte Struktur der Endprodukte geschlossen werden kann. Bei der Herstellung eines Resols konnten in alkalischer Lösung nach 4 h Kondensation schon etwa 18 Einzelverbindungen sichtbar gemacht und größtenteils als Methylol-Verbindungen von Phenol und Mehrkernmethylphenolen identifiziert werden.

J. J. JENNEN, Antwerpen: *Mesochrom und Farbe* (gelegenheit des 75. Geburtstages von Prof. Dr. W. König²⁷).

Der Vortr. wendet eine neue Ausdrucksform an²⁸), bei der ein Paar π -Elektronen durch ein wirkliches und ein virtuelles Segment dargestellt sind.

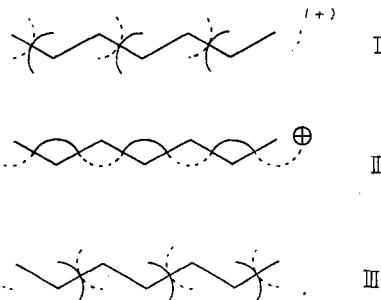
Die Mesoform II stellt den verschleierten Übergangszustand²⁸) zwischen den Grenzanzordnungen I und III dar. Im Zwischenzustand weist keines der mittleren Kohlenstoff-Atome eine $+$ -Ladung auf (Pauling), wohl aber jedes endständige C-Atom (Perichrom) eine halbe $+$ -Ladung. Ein Vergleich dieser Formel II mit der Konjunktionsformel von König führt zu einer

²⁷) C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 234, 961 [1952].

²⁸) Eugen Müller: Neue Anschauungen d. organ. Chemie, S. 93.

neuen Bestimmung der Begriffe Mesochrom (Aneinanderreihung wirklicher und virtueller Segmente) und Perichrom. König ist der Vorläufer der Mesomerielehre. In der Segmentsausdrucksform wird eine Übersicht von Aci- und Oniumhalochromen Verbindungen von König gegeben.

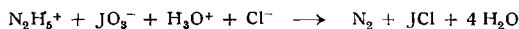
Das Mesochrom ist nicht als verzweigt zu betrachten, wohl aber das Elektronengas von Kuhn. Die Tatsache, daß in den Triphenylmethan-Farbstoffen von Newman²⁹) nur zwei Ringe an der Resonanz beteiligt sind, wird dadurch verständlich, daß das Mesochrom sich nur über zwei Äste der Molekel erstreckt. Durch Herauswählen von einem Zweig des Elektronengases entstehen die bis jetzt unverständlichen x- und y-Bände von Lewis und Calvin. Formel II stellt den Oscillator von Lewis und Calvin dar.



²⁹) J. Amer. Chem. Soc. 73, 3644 [1951].

Rundschau

Die Ammoniak-Bestimmung in Hydrazin behandeln J. E. De Vries und E. St. Clair Gantz. Die bekannten Methoden zur Bestimmung von Ammoniak in Hydrazin versagen bei Anwesenheit von Guanidinen, Alkyl- und Arylaminen. Die Methode nach Jamieson zur Bestimmung von Hydrazin und dessen Derivaten ergibt Stickstoff als Endprodukt der Oxydation der Hydrazin-Gruppen mit Jodat, nach der Gleichung:



Nach ihr gelingt die Entfernung des Hydrazins. Um das Chlorjod und überschüssiges Jodat zu beseitigen, wird Natriumsulfit zugegeben, dessen Überschuß durch Durchblasen von Luft entfernt wird. Das Ammoniak kann anschließend nach Kjeldahl bestimmt werden. Eine genaue Vorschrift wird angegeben. Die Methode ist geeignet zur gleichzeitigen Bestimmung von Hydrazinen und Ammoniak in derselben Probe. Sie ist bei Bestimmung von 8 mg Ammoniak auf 0,5% genau. (Analytic. Chem. 25, 973 [1953].) —Ro. (1081)

Titration von Calcium und Magnesium in Milch ist nach der Methode von Schwarzenbach mit Äthylendiamin-tetraacetat nicht ohne weiteres möglich, da Phosphat die Bestimmung stört. R. J. Jeness entfernt die störenden Phosphat-Ionen durch Ionenaustausch mit Duolite A-4 (Acetat-Form). Diesem Schritt geht Veraschung, Behandlung mit konz. Salpetersäure und anschließend Überchlorsäure, oder Casein-Fällung durch Salzsäure voraus. Jede dieser drei Varianten des neuen Verfahrens liefert bei geringerem Zeitaufwand Ergebnisse, die mit denen der klassischen Methoden (manganometrische Titration von Ca, Fällung von Magnesium-ammoniumphosphat) übereinstimmen. (Analyt. Chemistry 25, 966 [1953].) —He. (1071)

Die Bestimmung von DDT im menschlichen Fett beschreiben M. Mattson, J. T. Spillane, C. Baker und G. W. Pearce. Der Wunsch nach einer genauen Bestimmung von sehr kleinen Mengen an DDT und dessen Abbauprodukt DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorophenyl)äthylen) im menschlichen Fett, führte zu einer Überprüfung und Verbesserung der bisherigen Methoden nach Schechter-Haller. Es wird ein Verfahren angegeben, das, bei quantitativer Berücksichtigung der empirisch feststellbaren Fehlerquellen, eine Bestimmung bis herab zu 2 γ in einer Probe ermöglicht, mit einem Fehler kleiner als 10%. Proben von menschlichem Fett aus der Zeit vor der Einführung von DDT zeigen keinen DDT-Gehalt, während von 50 in neuerer Zeit genommenen Proben nur 2 keine bestimmbarer DDT-Mengen enthalten, die übrigen 48 haben Gehalte von 2–80 γ DDT + DDE/g. In allen Fällen ist das DDT von DDE begleitet, dessen Menge bei den untersuchten Proben von 39–86% der Gesamtmenge DDT + DDE variiert. Besonderes Interesse verdient eine Probe, die von einem in der DDT-Fabrikation Beschäftigten stammt; sie enthält 122 γ DDT

und 127 γ DDE/g. Diese Werte unterstützen besonders stark die Annahme, daß DDT im menschlichen Körper zu DDE abgebaut werden kann. Die Autoren sind der Ansicht, daß DDT und DDE bei der Allgemeinheit der amerikanischen Bevölkerung im Fett enthalten sind. (Analytic. Chem. 25, 1065 [1953].) —Ro. (1078)

Verbesserung von Portland-Zement durch Polyvinylacetat. J. M. Geist, S. V. Amagna und B. B. Mellor teilen mit, daß Mörtel und Beton aus Portland-Zement, unter Zusatz von Polyvinylacetat-Emulsionen hergestellt, erhebliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften gegenüber den normalen Produkten zeigen. Die Produkte sind wesentlich elastischer und dehnbarer, zeigen hohe Abriebfestigkeiten und sind stoßfester. Von Einfluß sind: die Partikelgröße der Emulsion, das Mischungsverhältnis, Weichmacherzusätze und vor allem die Härtungsbedingungen. Die besten Ergebnisse wurden ohne Weichmacher erzielt, bei einem Gewichtsverhältnis von 1 Teil Polymerem zu 5 Teilen Zement. Die verwendete Emulsion war mit einem nichtionischen Emulgator stabilisiert und besaß eine Partikelgröße von 1–5 μ. Die so gewonnenen Mörtel und Betons weisen beim Trocknen unter gewöhnlichen Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen die besten Eigenschaften auf. Auch die chemische Beständigkeit wird durch den Zusatz an Polyvinylacetat erhöht. Anwendungsbereiche: Fußbodenbeläge, Straßenoberflächen, Decken- und Wandverputz, Herstellung von Behältern und Rohren. (Ind. Engng. Chem. 45, 759 [1953].) —Ro. (1021)

Tetra-cyclopentoxysilan, Tetra-cyclopentyl-orthotitanat und einige Alkoxy-trichlorsilane wurden von H. Breederveld und H. I. Waterman dargestellt. Tetra-cyclopentoxysilan (Fp: —7 bis —6°C; Kp_{12mm}: 197–200°C) wurde nach Backer und Klasens in 50 proz. Ausbeute erhalten durch Zugabe von 1 Mol SiCl₄ zu 4 Mol Natriumcyclopentanol in Petroläther und anschließendes Kochen am Rückfluß. Tetra-cyclopentyl-orthotitanat (Fp: ca. 45°C; Kp_{6mm}: 200–201°C) entsteht analog aus Titantetrachlorid; hier dient als Lösungsmittel ein Überschuß an Cyclopentanol. Propoxy-, iso-Propoxy-, Pentoxy-3- und Cyclopentoxy-trichlorsilan wurden erhalten durch Zugabe von 1 Mol des entspr. Alkohols in 10 proz. ätherischer Lösung zu 3 Mol SiCl₄. (Research 6, 198 [1953].) —Ro. (1079)

Die Verwendbarkeit und Wirksamkeit von Ionenaustauschern als Katalysatoren für Reaktionen der organischen Chemie untersuchen in einer Reihe von Arbeiten P. Masagli und Mitarbeiter. Kationenaustauscher in H-Form und Anionenaustauscher in OH-Form vermögen Säuren und Alkali als Katalysatoren zu ersetzen, wobei der Katalysator auf einfachste Weise von Reaktionsprodukt getrennt und erneut verwendet werden kann. Vielfach begünstigen die Austauscher eine bestimmte Reaktion besonders, so daß erheblich höhere Ausbeuten erzielt werden können. Im

einzelnen berichten die Vff. über 1.) Crotonisierung von Oenanthaldehyd, 2.) Aldolkondensation von Furfurol mit aliphatischen Aldehyden, 3.) Acetalbildung aus Benzaldehyd und aliphatischen Alkoholen, 4.) Wasserabspaltung aus Cyclohexanol und Cyclohexan-diolen, 5.) Bildung heterocyclischer Verbindungen aus Benzaldehyd und Diolen. Bemerkenswert ist, daß während der Reaktion keine Verharzung, insbesondere auch der Aldehyde, eintritt, so daß nicht umgesetzte Ausgangsstoffe der Reaktion erneut zugeführt werden können. (Compt. rend. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 1038, 1402 [1952], 236, 616, 2325, 237, 187 [1953]). —He. (1075)

Die chromatographische Trennung von Kohlenwasserstoffen beschreiben J. Entel, C. H. Ruof und H. C. Howard. Bei der hydrierenden Spaltung der Ester aromatischer Säuren aus der Kohlenoxydation entsteht ein Gemisch, aus dem sich Di-, Tri- und Tetramethylbenzol durch Destillation abtrennen lassen. Der Rückstand besteht aus nahe beieinander siedenden aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff-haltigen Verbindungen, anscheinend Methylphthalanen. Zur Trennung dieses Anteils wurde die chromatographische Methode angewendet. Adsorptionsisothermen von Inden, Indan, *cis*-Hexahydroindan, Phthalan, Hexahydrophthalan, Tetrahydrofuran, *o*-Xylo und Methyleclohexan, jeweils in Pentan gelöst, wurden für verschiedene handelsübliche Adsorbenten aufgenommen. Sie zeigen, daß zur Trennung der Phthalane von aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen Bentonit das beste Adsorbens ist, was durch die quantitative Trennung verschiedener Testmischungen bestätigt wird. Die Trennung der aromatischen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen gelingt am besten an Silikagel. (Analytical Chem. 25, 616 [1953]). —Ro. (1017)

Ionenaustrauscher-Papier für chromatographische Zwecke verwenden W. Lautsch, G. Manecke und W. Broser. In Filterpapier können Carboxyl-Gruppen durch Chloressigsäure, Sulfo-Gruppen durch Butansulton oder Pyridinium-Gruppen durch Pyridin und *p*-Toluolsulfochlorid eingeführt werden. Für papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennungen von Aminosäuren ergeben sich in einer Reihe von Fällen Vorteile. (Z. Naturforsch. 8b, 232 [1953]). —He. (1027)

Die Rundfilterchromatographie ist gut geeignet zur Trennung, Identifizierung und sogar zur quantitativen Bestimmung der meisten Aminosäuren, die sich in Protein-Hydrolysaten finden. Man muß dann allerdings, nach einem Vorschlag von K. V. Giri, an Stelle der kleinen Rundfilter (\varnothing 12,5 cm) große (\varnothing ca. 35 cm) oder Bogen von 55×58 cm Seitenlänge und geeignete Solventien verwenden. Solche sind *n*-Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50), Pyridin-Wasser (80:20) und Pyridin-Amylacetat-Wasser. R. R. Redfield empfiehlt zum Auftrennen sämtlicher Aminosäuren in einem kleinen zweidimensionalen Papierchromatogramm von $13,25 \times 14,5$ cm ($1/16$ der handelsüblichen Bogen) die folgenden Systeme:

- 1.) Dimension: Methanol-Wasser-Pyridin (80:20:4), aufsteigend; 2 bis 3 h, dann 15 min trocknen.
- 2.) Dimension: tert. Butanol-Methyl-äthylketon-Wasser Diäthylamin (40:40:20/4), $2\frac{1}{2}$ bis 5 h aufsteigend.

Vor dem Entwickeln mit Ninhydrin muß das Chromatogramm 5 bis 8 min über strömenden Dampf gehalten werden, um das Diäthylamin zu vertreiben, das sonst mit Ninhydrin reagiert. Die Start-Flecke sollen möglichst klein sein. Die Empfindlichkeit beträgt 0,005 μ M. (Nature [London] 171, 1159 [1953]; Biochim. Biophys. Acta 10, 344 [1953]). —J. (1037)

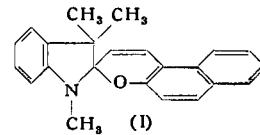
Synthesen von Polymethyl-naphthalinen beschreiben J. Abadir, J. W. Cook und D. T. Gibson. Durch Umsetzung von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol) mit Methyl- und 2,3-Dimethyl-bornsteinäureanhydrid in Gegenwart von AlCl_3 wurden γ -Keto- α -methyl- und γ -Keto- α , β -dimethyl- γ -prehnitylbuttersäure dargestellt. Nach Clemmensen-Reduktion der Keto-Gruppe wurde mit HF der Ring geschlossen. Aus den Ringketonen waren direkt 1,2,3,4,6-Pentamethyl- und 1,2,3,4,6,7-Hexamethyl-naphthalin zugänglich. Umsetzung der Ringketone mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard und Aufarbeitung nach bekannten Methoden lieferte 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl- und 1,2,3,4,5,6,7-Heptamethyl-naphthalin. Durch Chlormethylierung des 1,2,3,4,6-Pentamethyl-naphthalins und anschließende katalytische Dechlorierung wurde 1,2,3,4,5,7-Hexamethyl-naphthalin erhalten. Zur Synthese des Oktamethyl-naphthalins wurde γ -Keto- α , β -dimethyl- γ -prehnitylbuttersäure-methylester mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt. Das entstandene Diol gab, mit HF behandelt, Octamethyl-naphthalin in geringer Ausbeute. Polymethylnaphthaline

werden ferner durch Umsetzung von 1,4-Dichloriden oder konjugierten Dienen mit Benzolkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von AlCl_3 erhalten. So reagiert Prehnitol bei 40°C mit 3,4-Dichlor-3,4-dimethylhexan. Nach Dehydrierung wurden 1,2,3,4,6,7-Hexamethyl-, 1,2,3,4,5,6,7-Heptamethyl- und Oktamethylnaphthalin erhalten. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 8). —Ro. (1018)

Über die Kristall- und Molekülstruktur des Oktamethylnaphthalins berichten D. M. Donaldson und J. M. Robertson. Kristalle des Oktamethylnaphthalins wurden einer quantitativen Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Sie sind orthorhombisch, Raumgruppe D_{2h}^{22} -Ceca, mit 4 Molekülen $C_{18}H_{24}$ pro Elementarzelle. Die molekulare Symmetrie ist 222 und die asymmetrische Kristallzelle besteht aus einem Viertel der chemischen Molekeln. Die Molekeln sind nicht eben. Die Symmetrie erfordert eine Anordnung, bei der die Methyl-Gruppen abwechselnd ober- und unterhalb der Molekeln sitzen. Es ist wahrscheinlich, daß der Naphthalin-Kern selbst in ähnlicher Weise deformiert ist. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 17). —Ro. (1019)

Neue Untersuchungen über die Sommeletsche Reaktion unternahmen Angyal und Mitarb. Unter den normalen Bedingungen werden keine aliphatischen Aldehyde erhalten, da diese unter Bildung von Kondensationsprodukten rasch zerstört werden. Nach S. J. Angyal, D. R. Penman und G. P. Warwick gelingt ihre Darstellung, wenn sie während der Reaktion laufend durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Trimethyl-acetaldehyd, der keine reaktionsfähigen α -H-Atome besitzt, erleidet keine Nebenreaktion und wird mit 80 % Ausbeute erhalten. Hexanal 40—50 %, Heptanal 51 %, Isovaleraldehyd 45 %. Die für die Sommeletsche Reaktion benötigten Hexaminiumsalze erhält man durch mehrstündig Kochen von Hexamethylentetramin und Alkyhalogenid in Chloroform. Die Darstellung verschiedener N-heteroaromatischer Aldehyde mittels der Sommeletschen Reaktion beschreiben S. J. Angyal, G. B. Barlin und P. C. Wailes. Aus den entspr. Aminomethyl-Verbindungen wurden 3-Formyl-pyridin in 57 proz. und 4-Formylisochinolin in 50 proz. Ausbeute, 4-Formyl-2-phenylthiazol aus der Chlormethyl-Verbindung in 56 proz. Ausbeute erhalten. Von den erstgenannten Autoren wird ein Reaktionsmechanismus für die Reaktion vorgeschlagen, der mit den bekannten Eigenschaften vereinbar ist. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 1737, 1740, 1742). —Ma. (1006)

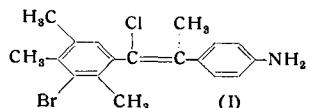
Manche Spirane bilden farbige Modifikationen bei Bestrahlen der Lösungen mit ultraviolettem Licht bei niedrigen Temperaturen. Die farbigen Modifikationen lagern sich spontan wieder in die farblose Verbindung um. Y. Hirshberg und Mitarb. fanden nun, daß diese Umwandlung der farbigen in die ungefärbte Form auch durch Bestrahlen der Lösungen mit Licht der Wellenlänge des sichtbaren Absorptions-Maximums der farbigen Form erreicht werden kann. Das farblose 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-spiro-6'-(2',3'- β -naphtho-pyran) (I) gibt bei UV-Bestrahlung bei -173°C eine violette Lösung, die beim Bestrahlen mit durch ein Gelbglas gefiltertem Licht farblos wird. Dieser Cyclus kann oftmals wiederholt werden.



(J. Chem. Soc. [London] 1953, 2184). —J. (1067)

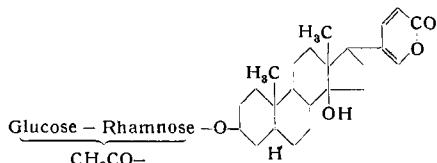
Zur Trennung und Bestimmung von Purinen, Pyrimidinen, Aminosäuren und anderen Stickstoff-Verbindungen gibt J. S. Wall ein Verfahren an, dem besonders für Untersuchung des Schicksals ^{15}N -indizierter Verbindungen bei Verarbeitung durch Bakterien Bedeutung zukommt. Man verwendet zur Untersuchung des Bakterien-Hydrolysat eine 55 cm hohe Säule des Kationenaustauschers Dowex 50 in H^+ -Form und wäscht mit HCl aus, deren Konzentration man stufenweise von 1,5—6,0 n steigert. Das Erscheinen der einzelnen Bestandteile im Ablauf läßt sich spektralphotometrisch (DU Beckman) quantitativ verfolgen; als Wellenlänge eignet sich 260 μm (für einige Verbb. 230 bzw. 290 μm). Identifiziert werden die einzelnen Fraktionen durch Aufnahme des Absorptionspektrums und durch Papierchromatographie. Hydrolysat-Untersuchungen von Chromatium und Chlorobakterium dienen als Beispiel. Fast 97 % des N-Gehalts werden erfaßt. (J. Bacteriol. 63, 563 [1952], Analyt. Chemistry 25, 950 [1953]). —He. (1070)

α - α' -disubstituierte Stilben-Derivate haben keine planare Struktur, wie *M. Oki* aus den UV-Spektren schließt. Wenn nur einer der Ringe unsymmetrisch substituiert und zugleich an der freien Drehbarkeit über die Vinylen-Gruppe gehindert ist, muß dies Stilben-Derivat in optischen Enantiomorphen vorkommen. Tatsächlich gelang die Trennung des 4-Amino-3'-brom- α -Chlor- α ',4'-6'-tetramethyl-stilbens (I) in die Antipoden über die Camphersulfonate.



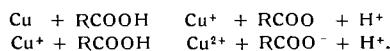
(Bull. Chem. Soc. Japan 26, 161 [1953]). —J. (1065)

Die Konstitution des Transvaalins untersuchten *R. Tschesche* und *K.-H. Höttmann*. Das Glykosid wurde aus *Urginea burkei* isoliert. Die Autoren haben ihm die Summenformel $C_{38}H_{56}O_{14}$ zugeschrieben. Bei der Mannich-Spaltung mit Aceton und Salzsäure erhält man als Aglykon Bufalin $C_{24}H_{34}O_4$. Ferner wurden als Spaltprodukte Rhamnose, Glucose und Essigsäure im Molverhältnis 1:1:1 gefunden. Die Zuckere des Glykosids wurden papierchromatographisch und mit dem spektrometrischen Verfahren der colorimetrischen Zucker-Bestimmung mit Carbazol erkannt. Die Essigsäure ist an einen der beiden Zucker gebunden. Somit ergibt sich folgende wahrscheinliche Konstitution:



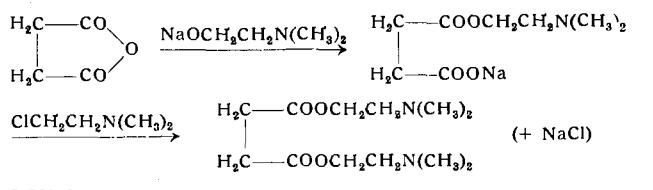
(Chem. Ber. 86, 392 [1953]). —Ro. (1022)

Eine neue Methode der Polymerisierung von Vinyl-Verbindungen fanden *R. Inoue* und *T. Yamauchi*. Sie ist dadurch bemerkenswert, daß bei ihr die Polymerisation schnell und in guten Ausbeuten bei Raumtemperatur mit Kupferpulver oder Kupfer(I)-chlorid vor sich geht, die man bisher als Antikatalysatoren der Polymerisation ansah. So wird z. B. bei der Synthese von Methacrylsäure-ester Kupferpulver als Hemmstoff zugesetzt. Die Reaktion wird durch Wasserstoffradikale gestartet, die nach folgenden Gleichungen entstehen:



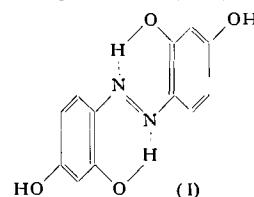
Die Polymerisate scheiden sich als feine Pulver ab und sind von der Reaktions-Mischung leicht zu trennen. Der Polymerisationsgrad ist nicht sehr hoch. (Bull. Chem. Soc. Japan 26, 135 [1953]). —J. (1064)

β -tertiäre Aminoester und Ammoniumhalogenide zweibasischer Säuren stellten *Jytte Christiansen*, *R. G. Hansen* und *Jørgen Fakstorp* her. Die Entdeckung synthetischer Substanzen mit Curare-Wirkung hat das Interesse an bifunktionellen „Onium-Verbindungen“ erhöht. So werden jetzt die bis-Methylhalogenide des bis-(β -Dimethylamino- α -ethyl-bernsteinsäureesters (Succinylcholin-Salze) als Hilfsmittel in der Anästhesie verwendet. Es wird eine Methode zur Darstellung des Succinylcholins und verwandter Substanzen, sowie der bis-tertiären Aminoester beschrieben. Sie ist anwendbar auf alle Säuren, die cyclische Anhydride bilden, und gestattet überdies die Darstellung von Estern, die 2 verschiedene Gruppen am Ende der Moleköl tragen, sowie von Halb-aminoestern. Darstellung des Succinylcholinjodids:



Die Reaktion wurde in Toluol ausgeführt. Es wurden bis-esterifiziert: Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure und α -Camphersäure mit β -Dimethyl- und β -Diäthylaminoäthan. Die bis-Ester wurden in die Äthylbromide und Methyljodide übergeführt. (Acta Chem. Scand. 7, 128 [1953]). —Ro. (1020)

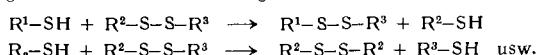
2,4-2'-4'-Tetraoxy-azobenzol ist ein neuartiges synthetisches Östrogen, bei dem die pharmakologisch wirksame Struktur durch Chelierung erhalten wird (4,4'-Azoresorcin (I)). *Y. Urushibara* und *T. Takahashi* erwarteten diese Wirksamkeit wegen des Chrysenartigen festen Ringsystems der Verbindung, das den natürlichen und synthetischen Östrogenen ähnelt, nur, daß es flach ist.



Die Verbindung entsteht durch Kuppeln des Diazoxyds von 4-Amino-resorcin-l-benzoat mit Resorcin und anschließendes Verseifen. Orangerote Kristalle, ohne Fp bis 300 °C. 20 γ bewirken Voll-Östrus bei der ovariektomierten Maus. Die Verbindung ist damit weniger wirksam, als Diäthylstilbostrol. (Bull. Chem. Soc. Japan. 26, 162 [1953]). —J. (1066)

Über eine Disulfid-Austauschreaktion berichtet *F. Sanger*. Bei Versuchen zur Aufklärung der Lage der —SS-Bindungen im Insulin, wurden aus einem sauren Teihydrolysat Cystinpeptid gewonnen, deren Struktur, nach Oxydation zu den entspr. Cystein-Derivaten, ermittelt wurde. Dabei waren wesentlich mehr Cystinpeptide anwesend, als bei einheitlicher Struktur des Insulins zu erwarten wäre. Es wurde angenommen, daß sich bei der Hydrolyse eine Austauschreaktion:

$\text{R}^1-\text{S}-\text{S}-\text{R}^2 + \text{R}^3-\text{S}-\text{S}-\text{R}^4 \rightleftharpoons \text{R}^1-\text{S}-\text{S}-\text{R}^3 + \text{R}^2-\text{S}-\text{S}-\text{R}^4$ abspielt, die zu einer willkürlichen Umgruppierung der —S-S-Bindungen führt. Eine solche Reaktion konnte nachgewiesen werden für ein Gemisch von bis-2,4-Dinitrophenylcystin und Cystin. Bei der Behandlung mit HCl bei 37 °C konnte nach 24 h mono-2,4-Dinitro-phenylcystin erhalten werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist groß in stark saurer und neutraler Lösung und am kleinsten in ca. 0,1 n HCl. Das erklärt vielleicht, daß Insulin durch Erhitzen in neutraler Lösung rascher inaktiviert wird als in verdünnter Säure. Der Mechanismus der Umlagerungsreaktion ist noch nicht geklärt. Möglicherweise wird sie durch katalytische Mengen einer —SH-Verbindung bewirkt nach:



(Nature [London] 171, 1025 [1953]). —Ro. (1023)

Die kolorimetrische Bestimmung von Cortison mit Anthron beschreiben *J. J. Holecek* und *A. R. Collins*. Das Sterin wird in absol. Äthanol gelöst zu einer Konzentration von ungefähr 1 mg/ml. Bei vorsichtiger Zugabe von 0,2 proz. Anthron-Lösung in 96 proz. Schwefelsäure entsteht eine Färbung. Die Mischung wird 1 h stehen gelassen, anschließend in einem Beckman-Spektrophotometer die Absorption bei 480 m μ gemessen. Die Messungen werden gegenüber einer Blindprobe von Anthron in der entspr. Menge Schwefelsäure/Äthanol-Mischung vorgenommen. Die Absorptionskurven der farbigen Verbindung für Cortison und Cortison-acetat werden angegeben. Die vier Maxima (415, 480, 590 und 635 m μ) entsprechen einander, doch absorbiert der freie Alkohol etwas stärker als das Acetat. In beiden Fällen ist das Lambert-Beersche Gesetz zwischen 0,5 und 2,0 mg/ml gewahrt. (Analytic. Chem. 25, 991 [1953]). —Ro. (1082)

Eine hochgereinigte Fraktion des Hühnchenembryo-Gewebewuchsstoffs wurde von *Rosenberg* und *Kirk* dargestellt und untersucht. Diese Fraktion aus Embryo-Extrakt war imstande, die Wirkung des rohen dialysierten Extraks vollständig zu ersetzen. Durch Papierchromatographie ließen sich nur drei Aminosäuren abtrennen und identifizieren: Serin, Glutaminsäure (und in etwa 3-facher Menge) Taurin. Es ist erstaunlich, daß keine weiteren Aminosäuren gefunden werden konnten, obwohl von *Ehrensvärd*, *Fischer* und *Stiernholm* (Acta Physiol. Scand. 18, 218 [1949]) Glutamin, Glycin und Cystin für das Wachstum des Hühnchen-Embryogewebes als wesentlich erkannt worden sind. Auch das Vorkommen von Taurin erscheint beachtlich, da es die eben genannten Forscher garnicht für einen Wuchsstoff, sondern (in den von ihnen geprüften höheren Konzentrationen) sogar für eine toxische Substanz halten. An sich sind die jetzt gefundenen drei Aminosäuren wirkungslos; es müssen also noch andere Substanzen im Konzentrat des Embryo-Extrakts für die Wirksamkeit (zumindest teilweise) verantwortlich sein. (Arch. Biochem. Biophys. 44, 226 [1953]). —Mö. (1054)