

Eine Tüpfelreaktion für Zinn mit Morin geben F. Feigl und Mitarbeiter an. Nach Aufschluß mit konz. Schwefelsäure (Minerale, Legierungen und Asche von mit Zinn-(IV)-salzen-beschwerter Seide) und Zugabe eines gleichen Volumens Wasser sowie von KJ und Jod, oder nach Aufschluß durch Schmelzen mit Jod (Legierungen), wird Zinn als SnJ_4 mit Benzol extrahiert. Von der Benzol-Lösung wird ein Tropfen auf Filterpapier gebracht und überschüssiges Jod und etwa vorhandenes Aluminium durch Baden in 0,5 n Natronlauge entfernt, wobei Natriumstannat vom Filterpapier vollständig adsorbiert wird. Fehlt Aluminium, so kann Jod mit 5 proz. Natriumsulfit-Lösung entfernt werden. Danach wird mit einem Tropfen einer 0,05 proz. Lösung von Morin in Aceton angetüpfelt und eine halbe Minute in Essigsäure (1:1) gebadet. Je nach dem Zinn-Gehalt entsteht ein im UV-Licht mehr oder weniger stark blaugrün fluoreszierender Fleck. Antimon(III), Aluminium und Zirkon geben die gleiche Reaktion wie Zinn, doch wird Antimon bei der beschriebenen Arbeitsweise zu nicht störendem Antimon(V) oxydiert, Aluminium als Natriumaluminat entfernt und von Zirkon läßt sich Zinn nötigenfalls als Thiotannat abtrennen. (Mikrochim. Acta 1954, 90–92 und 93–95). —Bd. (Rd 32)

Methoden zur Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in Fluor-haltigen organischen Verbindungen beschreiben R. Belcher, A. M. G. Macdonald und A. J. Nutten. Nach Aufschluß der Substanz in der Nickelbombe bei 600–650 °C folgt die Bestimmung der Halogene nach folgenden Verfahren: 1.) von Chlor mit Hg(II) -oxycyanid (Modifikation der Methode von Vieböck, Ber. dtsch. Chem. Ges. 65, 496 [1932]), 2.) von Brom nach Oxydation zu Bromat mittels Natriumhypochlorit mit KJ und Natriumthiosulfat (Verfahren von van der Meulen, Chem. Weekbl. 28, 238 [1931]) und 3.) von Jod nach Oxydation zu Jodat mittels Brom ebenfalls mit KJ und Natriumthiosulfat (Verfahren von Leipert, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 266 [1929]). Zur Bestimmung der 4 Halogene in einer Probe wird jeweils in einem aliquoten Teil der Lösung des Aufschlusses das Fluor nach einem von den Verf. früher beschriebenen Verfahren (Mikrochim. Acta 1953, 289), die Summe $\text{Cl} + \text{Br} + \text{J}$ nach 1.), die Summe von $\text{Br} + \text{J}$ nach 2.) und J nach 3.) titriert. Beleganalysen für Gemische von 1,7–6 mg je Element. (Mikrochim. Acta 1954, 104–116). —Bd. (Rd 30)

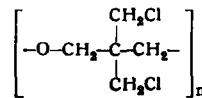
Fehler bei der C-H-Bestimmung, die durch mangelnde Gewichtskonstanz der mit Absorptionsmitteln gefüllten Pregl'schen Absorptionsröhren verursacht werden, unterziehen J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne einer kritischen Betrachtung. Unter Verwendung der Quarzfaden-Waage von Garner wird gezeigt, daß Absorptionsgefäß aus Glas, die beiderseits mit Kapillaren von 0,25 mm innerem Durchmesser abgeschlossen und mit „Ascarit“ bzw. „Drierit“ gefüllt waren, beim Liegen an der Luft eine Gewichtszunahme von 0,20 bzw. 0,25 µg je min zeigen. Bei Absorptionsröhren, die mit Sauerstoff gefüllt waren, wurde während der ersten 2 h ein Gewichtsverlust beobachtet, der durch Austausch mit der Atmosphäre bedingt ist. Obwohl beim ruhenden Absorptionsröhren eine Gewichtskorrektur je nach der Dauer des Liegens möglich ist, werden stärker streuende Werte erhalten, wenn abgemessene Volumina vorher gereinigter Luft durch die Absorptionsröhren gesaugt werden, wofür der Grund bisher nicht erkannt ist. Diese Tatsachen schließen vorläufig, trotz einer angemessenen Steigerung der Leistungsfähigkeit der Mikrowaagen, eine Verringerung der Einwaagen für Mikroelementaranalysen aus. (Mikrochim. Acta 1954, 1–16). —Bd. (Rd 31)

Einen mikrochemischen Nachweis für primäre, sekundäre und tertiäre Amine geben F. Feigl und H. E. Feigl an. Geschmolzenes Alkalithiocyanat reagiert mit Ammoniumsalzen oder Salzen (Chloride, Sulfate, Nitrate) prim., sek. und tert. aliphatischer und aromatischer Amine sehr rasch unter H_2S -Abspaltung. Beim Mechanismus der topochemischen Reaktion von Aminosalzen wird die Bildung von NH_4SCN , Thiobarnstoff, Isothiobarnstoff (bzw. der entspr. substituierten Verbindungen) und Zerfall des letzteren in Cyanamid und H_2S angenommen. Hydroxylamin- und Hydrazinsalze reagieren analog unter gleichzeitiger Bildung von elementarem S. Die Reaktion eignet sich besonders zum Nachweis aliphatischer und aromatischer Amine, wobei freie Basen in die Chloride übergeführt und organische Verbindungen, die beim Erhitzen Wasser abspalten, sowie Ammoniumsalze, ausgeschaltet werden müssen. Ein Tropfen Amin-Lösung in organischem Lösungsmittel wird mit einem Tropfen HCl bei 110 °C eingedampft,

der Rückstand mit überschüssigem trockenem KSCN gemischt, auf 200–250 °C erhitzt und H_2S mit feuchtem Pb-Acetat-Papier nachgewiesen. Empfindlichkeit: Äthyldiamin 15 γ, Anilin 50 γ, Benzylamin 25 γ, Benzidin 15 γ, Diphenylamin 50 γ, Histidinhydrochlorid 50 γ. (Mikrochim. Acta 1954, 85). —Ma. (Rd 20)

Ein Modell zur Ermittlung der Absorptionsmaxima organischer Farbstoffe beschreibt H. Labhart. Es handelt sich um ein mechanisches Analogon des elektrischen Rechengerätes von G. Kron, das die Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für beliebigen Potentialverlauf gestattet. Es wird ein System von durch Schrauben- und Blattfedern gekoppelten Massen verwendet, das magnetisch zu Schwingungen angeregt wird. Dieses Modell liefert die Eigenfunktionen und Energieniveaus der π-Elektronen in Farbstoffmolekülen. Die praktische Bedeutung liegt in der Möglichkeit, den Einfluß bestimmter Änderungen (z. B. Ersatz eines C-Atoms durch ein N- oder S-Atom) an bekannten Molekülen auf die Lage des Absorptionsmaximums rasch vorherzusagen. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen ausgezeichnet mit dem Experiment und mit der Theorie von H. Kuhn überein. (Helv. Chim. Acta 36, 1689 [1953]). —Be. (Rd 37)

Die Synthese eines neuen Polyäthers, Poly-3,8-bis-(chlormethyl)-1-oxabutlen, teilen A. C. Farthing und R. J. W. Reynolds mit. 3,3-Bis-(chlormethyl)-1-oxacyclobutan ist in Gegenwart starker elektrophiler Katalysatoren, z. B. BF_3 , und Spuren Wasser zu einem Polyäther polymerisierbar. Poly-3,3-bis-(chlormethyl)-1-oxabutlen stellt eine bei Raumtemperatur extrem unlösliche, hochkristalline weiße Substanz dar, Fp 150 °C, die in orientierte Filme und Fäden übergeführt werden kann (Identitätsperiode der Faser 7,5 Å). Bei 100 °C ist das Polymere in Kohlenwasserstoffen,



chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aminen und Estern löslich. Die Cl-Atome sind nicht in quaternäre Salze überführbar. Die Molgewichte der polymeren Komponenten waren nur durch Bestimmung der Schmelzvisositätswerte vergleichbar. Man polymerisiert in Lösung und erhält bei tieferen Temperaturen höhere Polymerisationsgrade. (J. Polymer Sci. 12, 503 [1954]). —Ma. (Rd 22)

Das neue Reduktionsmittel Natrium-trimethoxyborhydrid, $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$, von H. C. Brown und E. J. Mead eingeführt, ist durch Umsetzung von Natriumhydrid mit Methylborat leicht erhältlich: $\text{Na}^+\text{H}^- + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{Na}^+\text{BH}(\text{OCH}_3)_3^-$.

Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ist die Darstellung in 30–60 min beendet. Das Reagenz ist in Äthyl- und Butyläther unlöslich, in Dioxan mäßig, in Tetrahydrofuran leicht löslich. Aldehyde, Ketone und Carbonsäureanhydride werden in Ausbeuten von 70–80 % zu den entspr. Alkoholen reduziert (in Äther suspendiert unter Rückfluß 4 h). Ester und Nitrile werden nur langsam, Carbonsäuren gar nicht angegriffen, Nitro-Gruppen erst bei 170 °C. Doppelbindungen werden, selbst in Konjugation zu CO, nicht hydriert. Die Umsetzung mit Säurechloriden führt zur Bildung von Aldehyden gemäß der Gleichung: $\text{RCOCl} + \text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3 = \text{RCHO} + \text{NaCl} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3$. (J. Amer. chem. Soc. 75, 6263 [1953]). —Hsl. (Rd 23)

Als Dehydrerungsmittel für Alkohole ist *t*-Butyl-hypochlorit, $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$, nach Arbeiten von C. A. Grob und H. J. Schmid dem N-Chlor-succinimid überlegen. Primäre Alkohole werden in die Ester der entspr. Carbonsäuren, sek. Alkohole in Ketone umgewandelt: Ausbeute 66–84 %. Als Lösungsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff verwendet (35–45 °C). Da das Reagenz mit dem frei werdenden Chlorwasserstoff Chlor bildet ($\text{ROCl} + \text{HCl} = \text{ROH} + \text{Cl}_2$) so daß chlorierte Nebenprodukte entstehen, setzt man ein Mol Pyridin zu, um den Chlorwasserstoff zu binden. Unklar ist das Verhalten des Benzylalkohols; er liefert zu 71 % Benzaldehyd und nur 12 % Benzylbenzoat. *t*-Butylhypochlorit ($\text{Kp}_{75} 77$ –78 °C) ist mit Vorsicht zu behandeln. Bei Berührung mit Gummi erleidet es heftige Zersetzung. Es muß vor Wärme und Licht geschützt aufbewahrt werden. Zur Darstellung (Organic. Synth. 32, 20) leitet man bei 15–20 °C Chlor in ein Gemisch von 1 Mol *t*-Butanol und 2 Mol 8 proz. NaOH. (Helv. chim. Acta 36, 1763 [1953]). —Hsl. (Rd 24)

Wasserfreien Fluorwasserstoff als Lösungsmittel bei Eiweißuntersuchungen schlägt J. J. Katz vor. Trockener HF erwies sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahlreiche Proteine (Gefäßmaterial; Polychlortrifluoräthylen-Polymer). Bei 0 °C sind z. B. leicht löslich: Ribonuclease, Lysozym, Pepsin, Trypsin, krist. Eialbumin, Rinderplasmaalbumin, Edestin, Casein, Zein, Seidenfibrin, Insulin, adrenocorticotropes Hormon. Die globulären Proteine lösen sich sogar bei -78 °C rasch. Die eisenhaltigen Proteine Cytochrome c, Katalase und Hämoglobin sind gleichfalls sehr löslich, wobei rote Lösungen mit ähnlichen Absorptionspektren wie in Wasser erhalten werden. Die Proteine sind durch Vakuumdestillation der Flüssigkeit wiedergewinnbar. Rückgewonnenes Insulin besaß noch 80 % der Anfangsaktivität, und adrenocorticotropes Hormon war vollständig intakt. Flüssiger HF erlaubt verschiedene chemische Reaktionen an Proteinen bei wesentlich tieferen Temperaturen als in wässriger Lösung vorzunehmen. (Nature [London] 173, 265 [1954]). — Ma. (Rd 21)

Cyclische Polypeptide erhielten H. Brockmann, H. Tummes und F.-A. v. Metzsch bei der Umsetzung von Glycyl-DL-alanyl-DL-phenylalanin-methylester in Methanol mit Ammoniak oder Piperidin neben höheren Peptiden. Eine solche genauer untersuchte Verbindung besitzt ein Mol.-Gew. von 275–320. Sie enthält keinen basischen Stickstoff, wie aus der Titration mit Perchlorsäure in Eisessig hervorgeht. Die Ninhydrin-Reaktion und die *van Slyke*-Bestimmung verlaufen ebenfalls negativ, ebenso die Methoxyl-Bestimmung. In verdünnten Laugen und Säuren ist die Verbindung unlöslich, das Hydrolysat enthält Glycerin, Alanin und Phenylalanin. Es wird die Konstitution I angenommen:

Eine solche Cyclisierung scheint auch beim ersten linearen Kondensationsprodukt, dem Hexapeptidester, einzutreten. Die Bildung cyclischer Produkte ist offenbar vom Lösungsmittel abhängig und wird von Methanol begünstigt. (Naturwiss. 41, 37 [1954]). — Be. (Rd 33)

Herstellung und Eigenschaften von Polygalakturonsäureamiden beschreiben *J. Solms* und *H. Deuel*. Polygalakturonsäure (Pektinsäure) kann durch Reaktion an den sek. OH-Gruppen und den COOH-Gruppen zu verschiedenen Derivaten umgesetzt werden. Durch Einwirkung von flüssigem NH_3 im Autoklaven (16°C , 24 h) auf Polygalakturonsäure-methylester verschiedener Veresterungsgrade ist eine annähernd quantitative Überführung in die entsprechenden Amide möglich. Die Amide sind schwer in Wasser löslich und bilden Lösungen niedriger Viscosität. Sie werden aus ihren Lösungen durch Elektrolyte leicht koaguliert. Beträgt der Amidierungsgrad > 70 %, dann sind die Derivate wasserunlöslich. Mit zunehmendem Amidierungsgrad erhöht sich die Stabilität gegenüber dem Enzym Polygalakturonase, sowie die Neigung zu gelieren. Die Eigenschaften der Amide werden durch die Fähigkeit zur Bildung inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken stark beeinflußt. (J. Polymer Sci. 12, 556 [1954]). — Ma. (Rd 19)

Über den Säurecharakter aromatischer Nitro-Verbindungen berichten *H. Brockmann* und *Ernst Meyer*. Bei der potentiometrischen Titration mit Natriumcolaminat in Äthylendiamin verbrauchen Di- und Trinitrobenzol-Derivate 2 bzw. 3 Äquivalente Base. Sie reagieren dabei als *Lewis*-Säuren und addieren nucleophile Alkoholat-Ionen. Dabei ändert sich die Farbe der Lösungen teilweise stark, da die verschiedenen nacheinander entstehenden resonanzstabilisierten Anionen verschiedene Farben besitzen. Besonders gut erkennbare Farbumschläge zeigen 2,4,6-Trinitro-m-kresol und Pikrinsäure. Beide lassen sich daher als Indikatoren zur Titration von Säuren in nichtwässrigen Lösungsmitteln verwenden. Titriert wurden so Phenol und Salicylsäure. (Chem. Ber. 87, 51 [1954]). —Be. (Rd 35)

Follinsäure als Coferment des Serin-Abbaus zu Glycin und Formaldehyd erkannte Blakley. Das Apoferment läßt sich durch starke Dialyse von Taubenleber-Extrakt soweit reinigen, daß eine 70-fache Aktivierung durch Follinsäure eintritt. Die Reaktion verläuft anaerob und ist reversibel, wie durch Zugabe von $2\text{-}^{14}\text{C}$ -Glycin zum Fermentsystem gezeigt werden konnte. Dabei wird ^{14}C als α -C-Atom des Serins eingebaut. Hiermit ist zum ersten Mal die schon lange vermutete Rolle der Follinsäure als formylierendes Coferment eindeutig im Enzym-Versuch bewiesen. (Biochemie. J. 56, XVII [1954]). —Mö. (Rd 29)

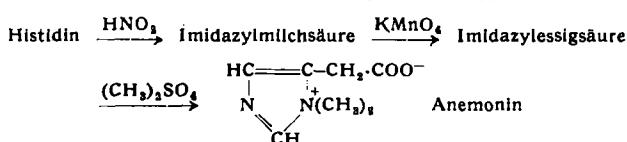
β -Ionon erhöht die Bildung von β -Carotin durch *Phycomyces blakesleeanus*, wie *B. G. Engel, J. Würsch und M. Zimmermann* fanden, durchschnittlich um das 5fache. Versuche, auf diesem Wege aus β -Ionon [$2-14\text{C}$] markiertes β -Carotin herzustellen, schlugen fehl. Obwohl die β -Carotin-Produktion durch Zugabe des markierten β -Ionons auf das 3fache anstieg, wurde kein aktives β -Carotin erhalten. Eine Deutung des Ergebnisses steht noch aus. (Helv. Chim. Acta 36, 1771 [1953]). —Be. (Rd 38)

Über den Chemotropismus von Wurzeln gegenüber solchen benachbarter Pflanzen berichtet W. Loos. Es wurden im Wurzelkasten Paare von Pflanzen nebeneinander gezogen, von denen eine fördernde oder hemmende Beeinflussung des Wachstums schon bekannt war. Die Entwicklung der Wurzelsysteme wurde beobachtet. Das Wachstum von Weißkrautpflanzen wird beispielsweise von Majoran oder Alpenveilchen gehemmt: die Wurzeln versuchen lange einander auszuweichen. Ausgesprochene negative chemotropische Krümmungen wurden nicht beobachtet. Die Paare Mais/Lupine und Kornblume/Weizen beeinflussen sich dagegen günstig. Hier wachsen die Mais- bzw. Weizen-Wurzeln deutlich zur anderen Pflanze hin. Besonders die Wirkung der Wurzelausscheidungen der Lupine war noch an entfernter stehenden Maispflanzen zu beobachten. (Naturwiss. 41, 44 [1954]). —Be- (Rd 36)

Andromedotoxin. 1882 wurde aus Andromeda, einer Pflanze der Familie der Ericaceen, zu der auch Rhododendron gehört, der Giftstoff „Andromedotoxin“ isoliert. Es ist eine neutrale, weiße, kristalline Substanz vom Fp 258 °C, die in Wasser und Alkohol gut löslich ist. Ihre Glykosid-Natur wurde sehr früh erkannt, heute nimmt man mit Gewißheit an, daß es sich um ein Polyglykosid der Catechin-Reihe handelt. Die pharmakologische Wirkung des Andromedotoxins ist noch nicht geklärt, sie scheint sehr komplex zu sein. Die meisten Autoren betonen, daß es die motorischen Nervenendplatten der quergestreiften Muskulatur lähmt und in höheren Konzentrationen die Muskeln selbst angreift. Dies läßt auf eine curare-ähnliche Wirkung schließen. Die anfängliche Blutdrucksenkung, sowie die gesteigerte Darmperistaltik und die erhöhte Bronchial-, Speichel- und Tränensekretion lassen sich unter Annahme einer muscarinartigen parasympathicomimetischen Wirkung erklären. Diese Annahme ist aber zweifelhaft, da Atropin die Wirkung nicht hemmt. Klinisch ist das Andromedotoxin kaum untersucht worden. Das „National Health Institute“ in USA, das sich kürzlich mit dem Stoff beschäftigte, erwartet vielleicht eine Indikation bei Hypertonie. —W. (Rd 25)

Vincamin, ein Alkaloid aus Immergrün (*Vinca minor L.*). Immergrün-Extrakte wurden früher gelegentlich als Abführmittel in der Volksmedizin verwendet. Bisher waren zwei Alkaloide aus *Vinca pubescens* bekannt, Vinin und Pubescin. Jetzt wurden von E. Schüttler und A. Turlenmeier aus 20 kg getrockneten *Vinca*-Blättern 90 g ölig-amorphe Rohbasen isoliert, aus denen 1,1 g kristallisiertes Vincamin gewonnen wurde, das mit keinem der bekannten Alkaloide identisch ist. Bruttoformel: $C_{21}H_{34}O_3N_2$, Fp 232–233 °C. Von den Salzen ergab nur das Pikrat Analysenwerte. Das UV-Spektrum zeigt die typischen Maxima eines Indol-Alkaloids. Die funktionellen Gruppen sind noch nicht restlos aufgeklärt, man hat eine Methoxyl-Gruppe und ein aktives Wasserstoff-Atom ermitteln können. Die Selen-Dehydrierung ergab bisher keine kristallisierten Abbauprodukte. (Helv. Chim. Acta 36, 2017 [1953]). —Wi. (Rd 18)

Die Konstitution des Anemonins, eines biogenen Amins, das kürzlich von Ackermann¹⁾ aus der Anthozoe *Anemonia sulcata* und schon früher einmal von Kutschera und Ackermann²⁾ aus der Achenmuschel *Arca noae* isoliert werden konnte, wurde jetzt von Ackermann und Janka aufgeklärt. Die Substanz ist optisch inaktiv, enthält 2 N-Methyl-Gruppen und reagiert als Hydrochlorid stark sauer (Betain). Die danach und auf Grund der Summenformel mögliche Identität mit N-Dimethyl-thymin oder N-Dimethyl-8-pyrimidin carbonsäure wurde durch Synthese ausgeschlossen. Dagegen konnte Imidazylessigsäure-dimethylbetain, das aus Histidin auf folgendem Wege synthetisch erhalten wurde, in keiner Weise von Anemonin unterschieden werden:



(*Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 294, 93 [1953/54]). — Mö. (Rd 28)

Heft 10, 1951, 224-225/105

¹⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol.
²⁾ Ebenda 221, 38 [1933].