

hat jedoch der Begriff eine Wandlung erfahren, denn der weitaus überwiegende Teil der Bevölkerung erwartet nicht, wenn er in einer Bäckerei oder Konditorei ein Stück Buttercremetorte verlangt, daß der Creme aus reiner Butter zubereitet ist. Er geht sogar vielmehr davon aus, daß mindestens z. T. auch andere Fette, insbesondere Margarine, mitverwendet werden. Das gilt umso mehr, als in weiten Kreisen der Bevölkerung die Margarine nicht als solche, sondern als Butter bezeichnet wird . . .“ Zu dem Rundschreiben des Hessischen Innenministeriums vertritt das Gericht die Auffassung, daß es sich dabei lediglich um die Meinung eines bestimmten, mit der Untersuchung von Lebensmitteln befaßten Personenkreises handelt, die in einer ministeriellen Rundverfügung den Behörden zur Kenntnis und als Richtlinie gegeben wurde, dadurch aber für die Gerichte nicht verbindlich ist. Für diese sei allein die Verkehrsauffassung entscheidend.

Wichtig ist eine Festsetzung über den Mindestbuttergehalt der Creme, weil mit Puddingpulver sehr butterarme Creme hergestellt werden können. Es gibt deutschen Buttercreme aus Butter und Puddingpulver, französischen aus Butter, Eiern und Zucker und italienischen aus Butter, Eiweiß und Zucker. Nach den Rezepturen der Koch- und Fachbücher wird man wenigstens 30 % Butter in der Creme verlangen können. Der Ausschuß Lebensmittelchemie verlangt z. Zt. noch reine Butter, das Gewerbe fordert 25 % des Gesamt fettes in Form von Hartfett, die Meinung der Verbraucher

ist uneinheitlich. Einhellig wird die Verwendung von Margarine abgelehnt. Man wird vielleicht 25 % des Gesamt fettes als Hartfett zulassen können, wenn der Butterfettgehalt wenigstens 30 % ausmacht. Anforderungen an das Fett in den Tortenböden sind zu weitgehend.

#### Aussprache:

*Rotsch, Detmold:* Buttercreme mit reiner Butter ist im Volumen um etwa 15–20 % weniger ausgiebig als Buttercreme mit 25 % Hartfett. Letzterer schmeckt leichter, ersterer hat das stärkere Aroma. *Willecke, Recklinghausen:* Einzelne Personen sind gegen Kokosfett überempfindlich.

**D A M M, Düsseldorf:** *Mikrobiologie und Lebensmittelchemie (mit Lichtbildern).*

Der Lebensmittelchemiker soll nicht nur am fertigen Erzeugnis feststellen, ob die mikrobiologischen Vorgänge richtig verlaufen sind, sondern schon während der Herstellung dort beraten können, wo mikrobiologische Vorgänge zu einer Verbesserung der Lebensmittel führen. Es ist zweckmäßig, die chemische und mikrobiologische Untersuchung von Lebensmitteln in eine Hand zu legen. In vielen ausländischen Kulturstaten wird bereits so verfahren. Die Fahndung auf typische Krankheitserreger sollte jedoch den Vertretern der Human- und Veterinärmedizin vorbehalten bleiben.

—S. [VB 530]

## Rundschau

**Das Silylphosphin  $\text{SiH}_3\text{PH}_3$**  konnte G. Fritz darstellen. Leitet man ein Gemisch von gleichen Teilen  $\text{PH}_3$  und  $\text{SiH}_4$  durch ein auf 500 °C erhitztes Reaktionsgefäß und schrekt die austretenden Gase in flüssigem  $\text{N}_2$  ab, so kann man aus dem Reaktionsgemisch die Verbindung  $\text{SiH}_3\text{PH}_3$  isolieren, eine klare, bei Raumtemperatur siedende Flüssigkeit. An der Luft entzündet sie sich sofort und verbrennt unter Bildung weißer und brauner Beschläge die Si und P enthalten. Die Substanz reduziert spontan  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Mit Alkalien tritt Zersetzung ein unter Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  und Kieselsäure. (Z. Naturforsch. 8b, 776 [1953]). —Be. (Rd 45)

**Ein festes Rhenid** erhielten J. B. Bravo, E. Griswold und J. Kleinberg. Reduktion von K-Perrhenat in Äthylendiamin-Wasserlösungen mittels metallischen Kaliums unter  $\text{N}_2$  führt zu einer weißen, festen Substanz, die 1-wertig-negatives Re, Rhenid, mit KOH gemischt enthält. Mehrfache Extraktion mit Isopropanol entfernt die Hauptmenge KOH unter Bildung einer aus KOH, Isopropanol und Rhenid bestehenden kolloidalen braunen Flüssigkeit. Fraktionierte Extraktion der letzteren liefert schließlich eine graue, 55–60 % Re enthaltende Substanz. Sie hat die Zusammensetzung  $\text{KRe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und weist ca. 5 % KOH als Verunreinigung auf. Die das Rhenid-Ion enthaltende Verbindung ist schwach paramagnetisch,  $223-254 \cdot 10^{-6}$  cgs. Die Ergebnisse der magnetischen Messung deuten darauf hin, daß bei der Bildung des Rhenid-Ions eine beträchtliche Veränderung der Elektronenkonfiguration stattfindet. Die Umwandlung von  $\text{KReO}_4$  in  $\text{KRe}$  gelang unter optimalen Bedingungen zu ca. 90 %. (J. Physic. Chem. 58, 18 [1954]). —Ma. (Rd 49)

**Tertiäre Phosphide und Arsenide des Lithiums mit Elementen der dritten und vierten Gruppe des Periodensystems** wurden von R. Jusa und Werner Schulz dargestellt und untersucht. Durch Erhitzen von Silicium, Germanium oder Titan mit Lithiumphosphid und Phosphor, bzw. Lithiumarsenid und Arsen wurden die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{SiP}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{SiAs}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{GeP}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{GeAs}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{TiP}_3$  und  $\text{Li}_5\text{TiAs}_3$  erhalten. Die Ausgangsstoffe wurden im zugeschmolzenen Rohr bei Temperaturen von 500–1000 °C miteinander in Reaktion gebracht. Die Verbindungen sind bei diesen Temperaturen teilweise noch nicht geschmolzen, die Arsenide schmelzen leichter als die Phosphide. An feuchter Luft zersetzen sich die Verbindungen langsam, mit Wasser schnell. Die Phosphide sind braun, die Arsenide schwarz. Sie kristallisieren ausnahmslos in einem Antifluorit-Gitter, wobei das Lithium und das Silicium, Germanium oder Titan sich in statistischer Verteilung auf den Punktlagen des F befinden. Die Darstellung von  $\text{Li}_3\text{GaP}_3$  und  $\text{Li}_3\text{GaAs}_3$  ist schwieriger. Die besten Präparate wurden durch Umsetzung der binären Phosphide im geschlossenen Rohr bei 450 °C bzw. 650 °C erhalten.  $\text{Li}_3\text{GaP}_3$ , das nur mit einem in fester Lösung enthaltenen Überschuß an Lithiumphosphid hergestellt werden konnte, kristallisiert in einer Überstruktur des Fluorit-Gitters, während  $\text{Li}_3\text{GaAs}_3$  tetragonal kristallisiert. — In einer zusammenfassenden Übersicht werden die Eigenschaften, wie Bindungsart, Molvolumina, Kri-

stallstrukturen der bisher untersuchten ternären Nitride, Phosphide und Arsenide des Lithiums mit Magnesium, Zink, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Titan besprochen. (Z. anorg. allg. Chem. 275, 65–78 [1954]). —Bd. (Rd 56)

**1,2-Dichloro-tetra-n-butyl-distanan** (Fp 115–116 °C aus Aceton) konnten O. H. Johnson und H. E. Fritz aus Dichloro-di-n-butyl-stannan mit Natriumalkoholat darstellen. Durch die beiden Chloratome ist die Verbindung als Zwischenprodukt für weitere Synthesen interessant. Behandeln mit n-Butyl-magnesiumbromid gibt Tetra-n-butyl-stannan, mit Phenyl-magnesiumbromid Di-phenyl-di-n-butyl-stannan ( $K_{p_{0,1}}$  137 °C). Mit Silbernitrat in Äthanol erhält man Tetra-n-butyl-distanen-dinitrat ( $-\text{SnH}_2\text{-SnH}_2^+$  wird als Distannylen bezeichnet). Brom in Tetrachlorkohlenstoff liefert Bromo-chloro-di-n-butyl-stannan. (J. org. Chemistry 19, 74 [1954]). —Be. (Rd 44)

**Die Abtrennung des Antimons von den Elementen der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe** erreichen C. E. White und H. J. Rose durch Extraktion mit Äthylacetat. Die salzaure Lösung, die etwa 30–40 µg Sb enthalten soll, wird durch Cer(IV)-sulfat-Lösung oxydiert, der Überschuß des Oxydationsmittels mit Hydroxylamin-hydrochlorid zurückgenommen (Überschuß schadet nicht), je 10 mg Oxalsäure und Citronensäure zugegeben und mit Wasser und Salzsäure versetzt bis etwa 25 ml 1–3 n salzaurer Lösung erhalten werden. Diese Lösung wird 3 mal mit je 25 ml Äthylacetat extrahiert, dabei verbleiben weniger als 1 % des vorhandenen Antimons in der wässrigen Phase. Fe, Sn, Cu, Cd, Pb, Ge, Te werden nicht extrahiert, As, Bi, Mo in Spuren, Ag und Hg teilweise, Au fast vollständig. Da Au und Hg bei der späteren Bestimmung des Antimons stören, müssen sie auf andere Weise abgetrennt werden. Der Extrakt wird eingedampft. Wenn nur noch wenige ml vorhanden sind, werden 5 ml konz. Salzsäure zugesetzt und schließlich durch Zugeben von Salzsäure und Wasser auf 25 ml verdünnt. Die Lösung soll jetzt 4 n salzauber sein. Man oxydiert Antimon wieder mit Cer(IV)-sulfat zum Sb(V), setzt Hydroxylamin-hydrochlorid zu sowie 5 ml 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Maskierung des Eisens und gibt schließlich 4 ml 0,2 proz. Rhodamin-B-Lösung zu. Nach 1 min wird die entstandene Rotfärbung mit Benzol extrahiert und die Extinktion gegen eine zu gleicher Zeit hergestellte Standardlösung gemessen. (Analyt. Chemistry 25, 351–353 [1953]). —Bd. (Rd 60)

**Lithiumhydrogensulfid** wurde von R. Jusa und P. Lauer dar gestellt durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine ätherische Lösung von Lithiumamylat. LiHS ist eine farblose Substanz, die sich an der Luft momentan gelb färbt, in Äther schwer und in Wasser leicht löslich ist. Es kristallisiert tetragonal, Raumgruppe  $\text{S}^2$  und besitzt die Dichte 1,38. Im Vakuum erwärmt, zerstetzt es sich bei etwa 50 °C. Die Bildungswärme der Verbindung wurde mit –60,0 kcal/Mol berechnet. (Z. anorg. allg. Chem. 275, 79–93 [1954]). —Bd. (Rd 57)

**Die spektrophotometrische Bestimmung des Tellurs als Hydrosol** wurde von R. A. Johnson, F. P. Kwan und D. Westlake studiert. Sie untersuchten den Einfluß der Konzentration von Hypophosphit, Gummiarabicum und Säure, sowie der Verdünnung, in der das Tellur vorliegt, auf die Lage der Absorptionsmaxima. Durch Wahl geeigneter Bedingungen (bes. durch Variation der Hypophosphit-Konzentration) erhielten sie reproduzierbar rote, purpurfarbene oder blaue Sole. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die durch Reduktion erhaltenen Tellur-Teilchen die Form von Spindeln besitzen, durchweg zu zweien zusammengelagert sind und eine Größe von  $\sim 0,1 \mu$  haben. Die Lage des Absorptionsmaximums im Sichtbaren wandert mit abnehmender Teilchengröße (blau-purpur-rot) nach kürzeren Wellenlängen. Die Lage des Absorptionsmaximums im UV ändert sich kaum, doch nimmt sein Wert mit abnehmender Teilchengröße zu. Bei steigender Tellur-Konzentration wandert das Absorptionsmaximum im Sichtbaren schwach nach größeren Wellenlängen. Die für analytische Zwecke besten Ergebnisse werden mit roten Solen erhalten. Die schwach saure Probelösung, 0,1–0,7 mg Tellur enthaltend, wird mit 3 ml 4 proz. Gummiarabicum-Lösung versetzt, mit Wasser auf 37 ml aufgefüllt und zum Sieden gebracht. Unter starkem Rühren werden 3 ml Hypophosphit-Puffer (21 g Na-hypophosphit-monohydrat + 21 ml 50 proz. unterphosphorige Säure mit Wasser ad 100 ml) rasch zugegeben. Man läßt 15 min schwach sieden, kühl 15 min in Leitungswasser, gibt 5 ml 2 n  $H_2SO_4$  zu (Verbesserung der Farbkonstanz), füllt auf 50 ml auf und mißt bei 400  $\mu\mu$ . (Analyst. Chemistry 25, 1013–1019 [1953]). —Bd. (Rd 59)

**Dinatrium-1,2-dioxybenzol-3,5-disulfonat zur kolorimetrischen Bestimmung von Molybdän** schlagen F. Will und J. H. Yoe vor. Das als „Tiron“ zur kolorimetrischen Bestimmung von Titan und Eisen verwendete Reagens gibt mit Molybdän eine gelbe Färbung mit einem Absorptionsmaximum bei 390  $\mu\mu$ . Als Grenze der Empfindlichkeit (erkennbarer Unterschied gegen eine Blindlösung in 50 ml Neßler-Gläsern) wird 0,1 mg Molybdän/l Lösung angegeben. Zur Abtrennung des Molybdäns von störenden Elementen (hauptsächlich Eisen, Titan, Vanadin) wird es aus 5 proz. salzsaurer Lösung mit  $\alpha$ -Benzoinoxim gefällt. Nach Lösen des Niederschlags mit heißem 1,5 n Ammoniak und zuletzt mit Aceton wird ein aliquoter Teil unter Zusatz von Phosphatpuffer auf pH 7 gebracht und nach Zugabe von 5 ml 10 proz. Tiron-Lösung je 25 ml Endvolumen gemessen. Die Färbung bildet sich sofort und ist mindestens 3 Wochen haltbar. Temperatureinfluß ist im Bereich 15–40 °C nicht zu erkennen. Das Beersche Gesetz wird bei 390, 400, 410, 420, 430, 440  $\mu\mu$  erfüllt. Da die Tiron-Wolfram-Verbindung bei 390  $\mu\mu$ , nicht aber bei 420  $\mu\mu$  eine eigene Absorption zeigt, wird, wenn Wolfram anwesend ist, bei 420  $\mu\mu$  gemessen. (Analyst. Chim. Acta 8, 546–557 [1953]). —Bd. (Rd 61)

**Eine Vorrichtung zur Zonenelektrophorese** an einer Stärkesäule, von der die getrennten Verbindungen mittels eines Fraktionssammlers eluiert werden, beschreiben P. Flodin und J. Porath. Die Methode ergab eine brauchbare Auf trennung von verschiedenen Serum- und anderen Peptiden und kann auch vorteilhaft für präparative Trennungen verwendet werden. (Biochim. Biophys. Acta 13, 175–182 [1954]). —Sz. (Rd 67)

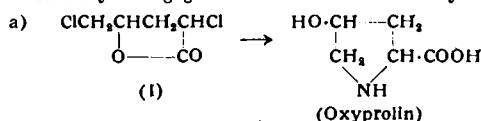
**Die Trennung und Identifizierung von Alkalimetallen mittels Papierchromatographie** beschreibt A. E. Steel. Man benutzt die Bildung eines unlöslichen gefärbten Niederschlags bei Behandlung von  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  und  $NH_4^+$ -Ionen mit Na-Kobaltinitrit (frisch hergestellte 10 proz. wässr. Lösung in 5 proz. Essigsäure). Nach Entwicklung und Besprühen des Chromatogramms wird 2–3 min mit kaltem Wasser gewaschen, worauf gelbe Flecken sichtbar werden (Nachweisgrenze 5  $\gamma$ ). Von 32 anderen geprüften Metallen gab keines die Farbreaktion. Nach Trocknung des Papiers und Besprühen mit 0,1 proz. alkalischem gemachter alkoholischer  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol-Lösung erscheinen die Flecken braun gegen einen hellgrünen Hintergrund. Zur Trennung aller 4 Ionen erwies sich Phenol mit 20 proz. wässriger HCl gesättigt als geeignet. (Nature [London] 173, 315 [1954]). —Ma. (Rd 48)

**Die optische Aktivierung von Racematen an Stärke** kann man nach H. Krebs und R. Rasch in einem Durchlaufchromatogramm erreichen. Der zu aktivierende Stoff muß polare Gruppen enthalten, die mit den Hydroxyl-Gruppen der Stärke in Wechselwirkung treten können. Eine Reihe sonst schwer spaltbarer Kobaltkomplexe konnte so aktiviert werden, z. B. Tri-äthylen-diamin-kobalt-3-bromid zu 10 %, wobei die Aktivierung der ersten Fraktion 32 % betrug. Die Trennung diastereomerer Formen ist an inaktiven Adsorbentien möglich; Kobalt-l-bornylxanthogenat läßt sich z. B. an  $Al_2O_3$  spalten. (Naturwiss. 41, 63 [1954]). —Be. (Rd 43)

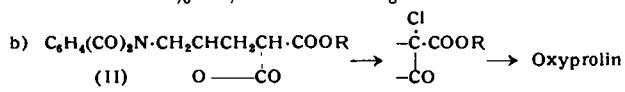
**Die Auto-Radiolyse von Methyl- $^{14}C$ -Jodid** untersuchten Ch. D. Wagner und V. P. Guinn. Sie beobachteten, daß eine Probe, 0,12 mc/mmol, vakuumbdicht eingeschmolzen und unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gelagert, durch die Ausscheidung von Jod weinrot wurde, wogegen  $^{14}CH_3J$  unter entspr. Bedingungen farblos blieb. Spektrophotometrische Vergleiche ergaben, daß 0,135 % des  $^{14}CH_3J$  unter Bildung von elementarem Jod zersetzt worden waren. Es wird vorgeschlagen, Verbindungen hoher spezifischer Aktivität, die lange lagern sollen, in Lösungsmitteln zu verdünnen, aus denen sie leicht wieder abgeschieden werden können. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 4861 [1953]). —Bo. (Rd 47)

**Die Spaltung von 2,4-Dinitrophenylhydrazenen**, insbes. der Steroid-Reihe, verlief bisher mit schlechter Ausbeute. Im Falle der  $\Delta^{4,6}$ -Dien-3-ketosteroide z. B. konnten nach Einwirkung von Brenztraubensäure + Bromwasserstoffsaure nur 5–10 % des Ketons zurückgewonnen werden. Die entspr. Hydrazone der  $\Delta^{4,6}$ -Dien-ketosteroide ließen sich überhaupt nicht spalten. Nach J. Demaecker und R. H. Martin gelingt nun die Spaltung mit sehr guter Ausbeute, wenn man die Dinitrophenyl-hydrazone zunächst in Aceton + konz. HCl (40 : 1) unter Rückfluß kocht und dann mit  $SnCl_2$  + konz. HCl (1 : 4) behandelt. Ausbeuten für die Rückgewinnung des Ketons (ermittelt an 1 g-Ansätzen) z. B.: Cholestan-3-on, 98%;  $\Delta^{4,6}$ -Cholesten-3-on, 95%;  $\Delta^1$ -Cholestan-3-on, 84%; Testosteron, 98%; Progesteron, 86%;  $\Delta^{1,4}$ -Cholestadien-3-on, 83%;  $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3-on, 88%; Methyl- $\Delta^{1,4}$ -ketooätiocholadienat, 67 %. Auch beim Dibenzylacetan gelang die Rückgewinnung mit guter Ausbeute. (Nature [London] 173, 266 [1954])<sup>1)</sup>. —Hsl. (Rd 40)

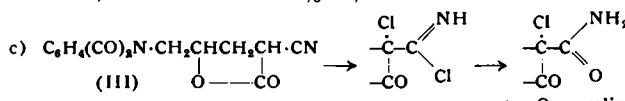
**Drei neue Synthesen des Oxyprollins** wurden von R. Gaudry und C. Godin entwickelt: a) aus 2,5-Dichlor-4-valerolacton (I), das seinerseits mit 90 % Ausbeute aus Allylmalonester durch Einwirkung von Sulfurylchlorid mit anschließender saurer Hydrolyse und Decarboxylierung gewonnen wird. Um den Pyrrolidin-Ring



zu schließen, erhitzt man mit konz. Ammoniak im Autoklaven 24 h auf 100 °C. Das Oxyprolin wird als Kupfersalz isoliert. Es entstehen zu gleichen Teilen die DL- und die Allo-DL-Form. Gesamtausbeute 54 %. b) Zur Gewinnung der Allo-DL-Form kon-



densierte man 1,2-Epoxy-3-phthalimidopropan (aus Epichlorhydrin + Kaliumphthalimid) mit Malonester und erhält 2-Carbäthoxy-5-phthalimido-4-valerolacton (II). Über die durch Halogenierung am C<sub>2</sub> erhältliche Monohalogen-Verbindung wird mit einem Überschuß an Bariumhydroxyd der Pyrrolidin-Ring geschlossen; Gesamtausbeute 54 %. c) Hier tritt an die Stelle von



II das 2-Cyan-5-phthalimido-4-valerolacton (III), erhältlich aus 1,2-Epoxy-3-phthalimidopropan + Cyanessigester; Gesamtausbeute 48 %. (J. Amer. chem. Soc. 76, 139 [1954]). —Hsl. (Rd 41)

**Die Alkylierung des Indols** tritt nach H. Plieninger ausschließlich am Stickstoff-Atom ein, wenn man in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Natrium oder Natriumamid arbeitet, während sonst aus Indolnatrium und Benzylechlorid stets ein Gemisch von N- und 3-Benzyl-indol erhalten wurde. Das N-Benzylindol (Fp 57–59°) gibt eine violette Ehrlichsche Reaktion und besitzt keinen aktiven Wasserstoff mehr. Die Reaktion ist verallgemeinerungsfähig, nach ihr wurden ferner mit Dimethylsulfat N-Methylindol, weiter N-Diäthylaminoäthyl-indol und 4-Brom-N-benzylindol dargestellt. (Chem. Ber. 87, 127 [1954]). —Be. (Rd 34)

**Eine neue Synthese von Perfluoraldehyden** teilen O. R. Pierce und T. G. Kane mit. Perfluorsäureester lassen sich bei  $-70^{\circ}\text{C}$  durch Reduktion mit  $LiAlH_4$ , mit 70–80 proz. Ausbeute in die entsprechenden Aldehyde überführen. Es entstehen hierbei nur geringe Mengen des Alkohols. Es wurden hergestellt:  $CF_3CHO$ ,  $C_2F_5CHO$ ,  $C_3F_7CHO$  und neu  $C_4F_9CHO$ , Kp 122 °C,  $n_D^{20}$  1,2913, 2,4-Dinitrophenylhydrazon Fp 94,5 °C. (J. Amer. chem. Soc. 76, 300 [1954]). —Ma. (Rd 51)

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. Robinson, Nature [London] 173, 541 [1954].

**Chromotropsäure als Farbreagens zur Bestimmung von Hexosen** in Gegenwart von Pentosen schlagen *B. Klein* und *M. Weissman* vor. Die Reaktion besteht in einer Umwandlung der Hexosen zu 5-Oxymethylfurfurol und Abspaltung der Methylol-Gruppe unter Bildung von Formaldehyd, der mit Chromotropsäure eine Violettfärbung hervorruft. Pentosen, die Furfurol bilden und keinen Formaldehyd abspalten können, reagieren nicht. Die Disaccharide Lactose, Maltose und Saccharose reagieren ebenfalls mit dem Chromotropsäure-Reagenz (0,2proz. Lsg. in 15 mol.  $H_2SO_4$ ). Die Intensität der gebildeten Färbung, die bei 570  $\mu\text{m}$  spektrophotometrisch ermittelt wird, steht zur Hexosekonzentration in linearer Beziehung. Die Methode eignet sich zur Bestimmung der Glucose im Blute; Genauigkeit innerhalb 1%. (Analyt. Chemistry 25, 771 [1953]). — Auf der Violettfärbung der Chromotropsäure in schwefelsaurer Lösung mit Formaldehyd wurde auch ein Farbnachweis für Methylendioxy-Verbindungen aufgebaut, wobei die rotgefärbten Produkte durch geeignete Verdünnung mit Wasser gefällt werden, während die aus Formaldehyd und Reagenz erhaltenen Färbung bestehen bleibt. 4–5 (0,2) mg in 4–5 cm<sup>3</sup> (4–5 Tropfen) 90proz. Schwefelsäure lösen, zur Hälfte der Lösung 4–5 (1) mg Reagenz geben, 20 min auf 70–80 °C erwärmen, mit 10 cm<sup>3</sup> (2 Tropfen) Wasser verdünnen und filtrieren. Bei Gegenwart der -OCH<sub>2</sub>-O-Gruppe tritt eine Violett- bis bläuliche Purpurfärbung auf, während die andere Hälfte der Lösung farblos oder schwachgelb ist. (Acta chem. Scand. 7, 1125 [1953]). —Ma. (Rd 50)

**Graft-Polymerisation** ist die seitliche Aufspaltung von Polymeren an schon bestehende Polymerketten. Dabei bestehen die Seitenzweige aus anderen Monomeren als die Stammkette. Um diese „Pfropf“-Polymerisation von verschiedenen Vinylpolymeren aufeinander methodisch zu erfassen, bediente sich *R. A. Hayes* folgender Versuchsansätze: Das Stammkettenpolymere A, das in Emulsion hergestellt wurde, wird zusammen mit Monomerem B und Persulfat als Katalysator in Wasser suspendiert und 1–2 Tage in geschlossenem Gefäß geschüttelt. Anschließend wird das Polymergemisch mit  $CaCl_2$  ausgefällt und unverknüpftes Polymeres B mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Der Bruchteil an Polymerem B, der in Form von Seitenzweigen an das Polymere A aufgepropft wurde, wird als „Wirksamkeit“ der Übertragungsreaktion definiert. Diese Wirksamkeit, die zwischen 10 und 90% liegt, hängt stark ab von der Natur des Polymeren A (Polyvinylchlorid > Polyacrylnitril > Polyvinylacetat > Polystyrol) und vom Monomeren B (Vinylchlorid > Vinylacetat > Styrol). Sie ist umgekehrt proportional der Konzentration an Monomerem B. Der Einfluß des Katalysators (Persulfat) auf die Wirksamkeit durchläuft ein Maximum, das bei 1 g/100 g Monomerem B liegt. Wie alle Polymerisationsreaktionen ist auch die Graft-Polymerisation wirksamer bei steigender Temperatur. Durch Zugabe von Dodecylmercaptan kann die Reaktion verhindert werden. (J. Polymer Sci. 11, 531–537 [1953]). —Tr. (Rd 46)

**Die Struktur von „Nigeran“, einem von *Aspergillus niger* gebildeten Polyglucosan**, klärten *S. A. Barker*, *E. J. Bourne* und *M. Stacey* auf. „Nigeran“ („Mycodextran“), ein intracelluläres Polysaccharid eines *A. niger*-Stammes, ist ein im wesentlichen unverzweigtes Polyglucosan, in dem etwa je die Hälfte der Glucosid-Verknüpfungen  $\alpha$ -1,4- und  $\alpha$ -1,3-Bindungen sind, wobei ein geringer Anteil von 1,6-Bindungen vorkommen kann. Die Endgruppenbestimmung ergab eine durchschnittliche Kettenlänge von 300 bis 350 Anhydroglucos-Einheiten. Die meisten der  $\alpha$ -1,4- und  $\alpha$ -1,3-Bindungen sind alternierend angeordnet. Partielle  $H_2SO_4$ -Hydrolyse gab eine Trisacharid-Fraktion, die bei nochmaliger partieller Hydrolyse 3-O- $\alpha$ -D-Glucosyl-D-glucose lieferte, für die der Name „Nigerose“ vorgeschlagen wird. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 3084). —Ma. (Rd 55)

**Eine Serie von neuen Nucleotiden sowie das Vorkommen von bekannten Verbindungen gleicher Art im perchlorsauren Extrakt verschiedener normaler und Tumorgewebe** wird von *Hanns Schmitz* und Mitarbeiter beschrieben. Es wurden folgende Verbindungen isoliert: 5'-Mono-, Di- und Triphosphate von Adenosin, Guanosin, Uridin und Cytidin sowie Uridindiphosphat-Derivate wie UDP-Acetyl-glucosamin, UDP-Glucose bzw. Galactose (Coenzym der Galactowaldenase = LeLoir-Ester) und UDP-Glucuronsäure. Die neuen Nucleotide wurden in wechselnden Mengen in folgenden Geweben gefunden: Leber, Hirn, Muskel und Flexner-Jobling-Carcinom der Ratte. — Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einbau von <sup>14</sup>C aus Glucose-1-<sup>14</sup>C (vgl. vorstehendes Referat) wurde gezeigt, daß die 5'-Mono-Di- und Triphosphate von Adenosin, Guanosin, Uridin und Cytidin

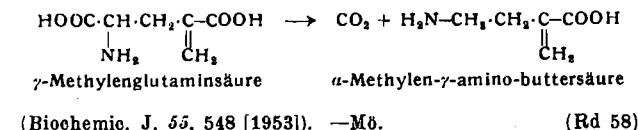
als unmittelbare Vorläufer für die polymerisierten Nucleinsäuren angesehen werden können<sup>1</sup>). (Cancer Res. 14, 66–74 [1954]). —Sz. (Rd 71)

**Das Vorkommen von freien Uridinnucleotiden** wie Uridinmonophosphat, Uridindiphosphat und Uridintriphosphat (UTP) sowie von Uridindiphosphat-Derivaten wie Uridindiphosphat-Glukose (UDPG) und Uridindiphosphat-Acetylglucosamin (UDPAG) im trichloressigsäuren Extrakt aus Meerschweinchlever wird von *E. E. B. Smith* und *G. T. Mills* beschrieben. Weiterhin wurde eine Verbindung isoliert, bei der es sich den bisherigen Befunden nach um Uridindiphosphat-Glucuronsäure (UDPGS) handeln dürfte. UDPG und UDPAG unterliegen in Gegenwart von Leberzellkernen einem pyrophosphorolytischen Zerfall, bei dem UTP entsteht. Dies trifft nicht für UDPGS zu. (Biochim. Biophys. Acta 13, 386–400 [1954]). —Sz. (Rd 72)

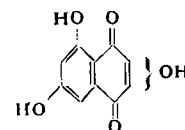
**Die Darstellung von Polytryptophan** gelang *A. Patchornik*, *M. Sela* und *E. Katchalski*. L- und DL-Tryptophan wurden in Dioxan mit Phosgen in die  $\alpha$ ,N-Carboxy-tryptophanhydride übergeführt und diese nach Umkristallisation durch Erhitzen auf 150 °C in Hochvakuum ( $10^{-4}$  mm) zu Poly-L- und Poly-DL-tryptophan unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung kondensiert. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad betrug 90 bzw. 80. Bei alkalischer Hydrolyse wurde quantitativ Tryptophan erhalten. Vernetzung zwischen  $\alpha$ -COOH- und Indol-NH-Gruppen trat nicht ein. (J. Amer. chem. Soc. 76, 299 [1954]). —Ma. (Rd 52)

**Kristallisierte Lactoperoxidase** erhielten *B. D. Polis* und *H. W. Shmukler*. Durch Ammonsulfat-Fällung von Molke, Chromatographie an Tricalciumphosphat und anschließend an Kiesel säure—Celite, sowie Kristallisation aus 2,2 mol. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bei schwach alkalischer pH, wobei ein rotes Protein abgetrennt wurde, konnte Lactoperoxidase kristallisiert erhalten werden. Lichtstreuungsmessungen ergaben ein Molgewicht von 82000, das gut mit dem aus dem Fe-Gehalt von 0,068 % berechneten Wert, unter Annahme von 1 Fe-Atom/Moleköl, übereinstimmt. Elektrophorese ergab das Vorhandensein zweier Enzyme, die sich durch verschiedene Beweglichkeit in Acetatpuffer und ihr Absorptionsverhältnis bei 412 und 280  $\mu\text{m}$  unterscheiden. Untersuchungen der Reaktion zwischen Enzym, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Dioxyphenylalanin ließen eine kompetitive Hemmung der Dopa-Oxydation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erkennen. Oxyphenylglycin und Dioxyphenylalanin reagieren mit Lactoperoxidase und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Bildung eines roten Oxydationsproduktes. Das pH-Optimum der Enzymaktivität liegt bei 8. (J. biol. Chemistry 201, 475 [1953]). —Ma. (Rd 53)

**$\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -aminobuttersäure**, eine dritte ungesättigte Aminosäure in der Erdnußpflanze wurde jetzt neben  $\gamma$ -Methylenglutaminsäure und  $\gamma$ -Methylenglutamin<sup>2</sup>) von *Fowden* und *Done* gefunden. Ihre Konstitution konnte durch die Lage des R<sub>F</sub>-Werts im Papierchromatogramm, Ozonolyse, katalytische Hydrierung und besonders auf Grund der Bildung aus  $\gamma$ -Methylenglutaminsäure durch Decarboxylierung (z. B. mit einem Enzym aus roten Pfefferfrüchten) sehr wahrscheinlich gemacht werden:



**Die Isolierung und Konstitution von Flaviolin**, einem Stoffwechselprodukt von *Aspergillus citricus*, teilen *B. D. Astill* und *J. C. Roberts* mit. Aus Kulturflüssigkeit wurde durch Ätherextraktion und Chromatographie an Cellulose rotes Flaviolin,

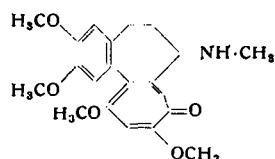


$C_{10}H_8O_5$ ,  $1/3 H_2O$ , Zersetzung bei ca. 250 °C, isoliert; in alkalischer Lösung tiefviolettt, in konz. Schwefelsäure leuchtend rot. Die Konstitution entspricht einem 2 (oder 3), 5,7-Trioxo-1,4-naphthochinon. (J. Chem. Soc. [London] 1953, 3302). —Ma. (Rd 54)

<sup>1</sup>) Vgl. Naturwiss. 41, 120 [1954].

<sup>2</sup>) Biochemic. J. 51, 451 [1952].

**Neues, stark antimitotisch wirksames Alkaloid.** Das in den Blüten, Samen und Zwiebeln der Herbstzeitlose vorkommende *Desacetyl-methylcolchicin*, Trivialname „Demecolcin“ bzw. „Substanz F“, wurde von *B. Schär, P. Loustalot und F. Gross* auf seine

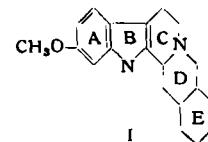


zellteilungshemmende Wirkung untersucht. Das Colchicin selbst zählt zu den Spindelgiften und stört die Zellteilung in der Metaphase. Da es jedoch außer den malignen entarteten Zellen auch die normale Zellteilung bzw. Regeneration in gleicher Weise beeinflußt und außerdem stark toxisch ist, kommt es für die Humanmedizin zur Tumortherapie kaum in Frage. Demecolcin wirkt entsprechend, jedoch schädigt es erst in mehrfach höheren Dosen die Regeneration des normalen Gewebes und beeinträchtigt das Allgemeinbefinden weniger. Nach Tierversuchen beträgt bei parenteraler Gabe DL<sub>50</sub> bei der Maus 120–150 mg/kg. Bei peroraler und wiederholter Applikation steigt die Toxizität. Das Verhältnis zwischen maximal verträglicher zu minimal wirksamer Dosis ist bei Demecolcin günstig, so daß es auch beim Menschen zur Behandlung bestimmter Tumore geeignet erscheint. (Klin. Wschr. 32, 49/57 [1954]). —Schm. (Rd 39)

**„Atosil“ als Stabilisator für Blutkonserven.** *Th. Naegeli und W. Schneider* untersuchten quantitativ die Wirkung des Phenothiazin-Derivates „Atosil“ (W.Z.) auf konserviertes Blut. Es war schon vorher bekannt, daß in Atosil-haltigen Konserven der Hämolysevorgang gebremst wird, die Erythrocyten ihr normales morphologisches Bild länger beibehalten, und daß der Kalium-Spiegel als Ausdruck der ungestörten Permeabilitätsverhältnisse wesentlich langsamer zunimmt. Durch kolorimetrische, quantitative Hämoglobin-Bestimmung wurde der Hämolyseverlauf in Blutkonserven bestimmt, die Atosil in einer Konzentration von 1/10000 enthielten. Die Hämolysekurve zeigt eine deutliche Ver-

zögerung. Da aber durch das Antihistamin unbeabsichtigte Nebenerscheinungen auftreten können, sind vor einer routinemäßigen Anwendung *in vivo*-Versuche auf breiter Basis notwendig. (Dtsch. med. Wschr. 79, 309 [1954]). —Wi. (Rd 42)

**Neues über Rauwolfia-Alkaloide** berichten *L. Dorfman, A. Furtenmeier, C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. MacPhillamy, J. M. Mueller, E. Schlittler, R. Schwyzer und A. F. André*. Da Reserpin der Hauptträger der sedativen und blutdrucksenkenden Wirkung der *Rauwolfia serpentina* Benth.-Extrakte zu sein scheint, ist es heute das wichtigste Rauwolfia-Alkaloid. Es wurde 1952 von *E. Schlittler, J. M. Mueller und H. J. Bein* isoliert. Bruttoformel: C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Reserpin<sup>1)</sup> ist ein Esteralkaloid und wird durch alkalische Hydrolyse in Reserpinsäure, 3,4,5-Trimethoxybenzoësäure und Methanol aufgespalten. Das UV-Spektrum des Reserpinsäuremethylesters ähnelt sehr dem des Tetrahydroharmins. Die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen (Alkalischmelze, Selendehydrierung) machen es sehr wahrscheinlich, daß Reserpinsäure Yohimban-Struktur (I) besitzt. Zur totalen Strukturaufklärung müssen noch die Haftstellen der funktionellen Gruppen am Ring E



(-COOH, -OH und -OCH<sub>3</sub>) sichergestellt und die stereochemischen Probleme gelöst werden. *A. Hofmann* konnte mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse 2 neue Alkaloide aus *Rauwolfia serpentina* rein darstellen. Da es sich um Isomere des Yohimbins handelt, wie u. a. aus UV-Spektren und Farbreaktionen erkannt wurde, wurden sie Rauhimbin und Isorauhimbin genannt. Bruttoformel: C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Zwei aktive Wasserstoffatome und eine Methoxyl-Gruppe wurden bestimmt. Fp Rauhimbin 218–225 °C, Isorauhimbin 225–227 °C. (Helv. Chim. Acta 37, 59, 314 [1954]). —Wi. (Rd 65)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 42 [1953] und die Notiz über das „Serpasil“ (W.Z.) im Sonderdienst zu dieser Ztschr. 2, 63 [1954].

## Literatur

**Atomic Transmutation. The greatest Discovery ever made, from Memoirs of Prof. Frederick Soddy, von Muriel Howarth.** Verlag New World Publications London, 1953. 134 S., 4 Abb., kart. sh. 12/6.

Der Wert dieses kleinen Buches wäre deutlicher ersichtlich, wenn der Untertitel „Memoirs of Frederick Soddy“ als Haupttitel gewählt worden wäre. Die Autorin hatte Gelegenheit, von Prof. Soddy wertvolles biographisches Material zu erhalten, das sich auf die Entdeckungsgeschichte der Radioaktivität bezieht. Sie ist keine Wissenschaftlerin, und was sie die größte Entdeckung nennt, die je in der Menschheitsgeschichte gemacht worden ist, die Erklärung der Erscheinung der Radioaktivität — eine Leistung, die sie als einen besonderen Triumph des britischen Weltreiche betrachtet — ist schon von anderen und vielleicht besser geschildert worden. Vieles aber, was sich auf Frederick Soddis persönliche Teilnahme und Erlebnisse bezieht, wird hier zum ersten Mal mitgeteilt und ist ausnahmslos von großem Interesse. Eine Erfahrung Soddis aus dem Jahre 1900 wirft z. B. ein interessantes historisches Licht auf die Wertschätzung, deren sich die verschiedenen chemischen Schulen um die Jahrhundertwende erfreuten; als Soddy, nach Absolvierung des Chemiestudiums in Oxford, nach Montreal kam, um sich um die freiwerdende Professor der Chemie zu bewerben, wurde der scheidende Professor dort gefeiert mit den Worten: „Dr. P. kam zu uns aus Oxford, aber seine Chemie war, Gott sei Dank, made in Germany“. Man kann sich leicht Soddis Enttäuschung und Empörung vorstellen; ebenso lebhaft z. B. auch sein Entsetzen bei der Beobachtung der unbedenklichen Art, mit der sein Lehrer Ramsay in London mit dem kostbaren und gefährlichen Radium umging. Das Buch erweckt den Wunsch, daß Frederick Soddy, der einzige noch lebende Pionier aus den Tagen der Entdeckung der Radioaktivität, seine Erinnerungen einmal selber niederschreiben möge; er hat uns zweifellos noch viel interessantes mitzuteilen, und seine große stilistische Begabung leuchtet auch durch viele Stellen dieser nur indirekten Darstellung hindurch.

F. A. Paneth [NB 822]

**Gegenstrom-Verteilung,** von *H. M. Rauen und W. Stamm*. Anleitungen für die Chemische Laboratoriumspraxis, Band VI. Springer-Verlag, Berlin 1953, 1. Aufl. VII, 81 S., 65 Abb., geh. DM 12.80.

Als Methode zur Trennung von Stoffgemischen gewinnt die fraktionierte Verteilung seit den grundlegenden Arbeiten von E. Janzen ständig an Bedeutung, und aus der Biochemie ist sie bereits nicht mehr fortzudenken, nachdem sie hier von Craig, sowie Martin und Synge eingeführt worden ist.

Grundsätzlich ist die Gegenstromverteilung auf zwei verschiedene Weisen möglich, indem man das zu trennende Substanzgemisch dem Gegenstrombett der beiden flüssigen Phasen einmalig oder laufend zusetzt. Die kontinuierliche Substanzaufgabe läßt nur zwei Fraktionen anfallen und hat besonderes Interesse für die präparative Verarbeitung größerer Stoffmengen. Hingegen führt die einmalige Zugabe des Gemisches zu vielen Fraktionen, so daß es besonders für analytische Untersuchungen und präparative Trennungen kleinerer Mengen geeignet ist.

Dieses letztere Verfahren wird in dem vorliegenden Buch, der ersten Monographie über die Gegenstromverteilung, als Anleitung für die Laboratoriumspraxis ausführlich beschrieben. Nach kurzer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Verteilung schildern die Verfasser das Verfahren der Gegenstromverteilung, indem sie die durch gute Bilder dargestellten Laboratoriumsapparaturen nach Craig, Weygand, Signer u. a. beschreiben. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt für den Grundprozeß mit und ohne Entnahme nach den Formeln von Hecker und Karlson, die durch Termschemen anschaulich erläutert werden. Leider ist das Schema der wechselphasigen Entnahme (Abb. 37) durch falsche Zahlenfaktoren entstellt, da die in Text und Formeln angegebenen Korrekturglieder nicht berücksichtigt wurden. Die Leistungsfähigkeit der Gegenstromverteilung wird durch 12, meist der Biochemie entnommene Beispiele erläutert, und ein mehr als 100 Zitate umfassendes Verzeichnis führt den Leser in die umfangreiche Literatur ein. Der Referent bedauert, daß in einer Monographie über