

phoreszenzvorgang sich nicht allgemein unter Verwendung des Begriffs der „festen Lösung“ darstellen läßt, sondern daß eine Wechselwirkung zwischen dem Grundmaterial und dem Aktivator einen Faktor innerhalb der Vorgänge zwischen Absorption und Emission darstellt.

Von besonderem Interesse war es, die geringste Temperaturdifferenz bei der Erregung der Phosphore zu ermitteln, die einen wahrnehmbaren Unterschied in der Intensität der Lumineszenz

bewirkt. Hierbei ergab sich, daß die untersuchten Systeme Temperaturdifferenzen bis zu $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ subjektiv und photographisch ohne weiteres erkennbar zu machen geeignet sind. Hieraus ergeben sich wichtige Möglichkeiten der Anwendung, z. B. als Bildwandler, Sichtbarmachung von Gegenständen lediglich auf Grund ihrer Wärmeenergie und zum Nachweis von Ultraschallfeldern usw. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

—Ch. [VB 545]

Rundschau

Radioaktive Abfälle zur Erzeugung elektrischer Energie. Läßt man die von der radioaktiven Substanz ausgehende Strahlung auf eine Transistor-„Oblate“ mit großer p-n-Grenzfläche auftreffen, so schlägt sie zusätzliche Elektronen los, die einen Strom liefern. Ein erstes Versuchselement besteht aus einem Germanium-Transistor mit Antimon als Verunreinigung. Er ist mit radioaktivem Strontium bestrichen, das impile in größeren Mengen als Abfallprodukt entsteht. Bei einer Spannung von 0,2 Volt liefern 50 mC ^{90}Sr (β -Strahler) einen Strom von 5 mA. Die Strahlungsenergie wird zu 1 % in elektrische umgewandelt, doch hofft man, die Ausbeute bis auf 10 % steigern zu können. (Chem. Engng. News 32, 592 [1954]). —He. (Rd 62)

Das kürzlich entdeckte Element 99 ist im 60-Zoll-Cyclotron der Universität California dargestellt worden¹⁾. Es entsteht, wenn ^{238}U mit N^{6+} beschossen wird. Das Uran-Isotop fängt dabei 7 Protonen und 2 Neutronen ein und bildet das neue Element, dessen Atomgewicht mit 247 angenommen wird. Seine Halbwertszeit beträgt 7,3 min. Es zerfällt unter α -Strahlung zu Berkelium. In seinen chemischen Eigenschaften weist es große Ähnlichkeit mit Holmium auf. Damit bestätigt sich auch weiterhin die Annahme, daß die Transurane im periodischen System eine den Lanthaniden ähnliche Actiniden-Gruppe bilden. (Chem. Engng. News, 32, 465 [1954]). —He. (Rd 63)

Eine Methode zur Darstellung von Elektrolyt-Molybdän geben S. Senderoff und A. Brenner an. Bei der Elektrolyse einer Lösung von K-Hexachloromolybdat, K_2MoCl_6 , in einer geschmolzenen Mischung von Alkalihalogeniden wird sehr reines Mo erhalten. Verwendet man eine NaCl - KCl -Mischung 1:1 bei 900°C und eine Stromdichte von 3—100 Amp/dm², so scheidet sich Mo als grobes Pulver ab. Verwendung einer eutektischen Mischung der Alkalichloride bei 600—900 °C und gleicher Stromdichten liefert verschiedenartige Abscheidungsformen: zusammenhängende Schichten bei 3 Amp, feines Pulver bei höherer Temperatur und Stromdichte. Optimale Konzentration der Mo-Salzlösung 4 Mol-%. (Chem. Engng. News 32, 720 [1954]). —Ma. (Rd 76)

Einige physikalische Eigenschaften von metallischem Plutonium werden von W. B. H. Lord und von J. G. Ball und Mitarb. mitgeteilt. Reines Pu existiert zwischen Raumtemp. und Fp in 5 allotropen Modifikationen (α , β , γ , δ , ϵ). Die Übergangstemperaturen, bei denen die Phasenänderungen eintreten, wurden durch thermische Analyse, dilatometrisch und elektrische Widerstandsmessung für das Erhitzen zu 135 — 140°C , 200 — 235°C , 320 — 325°C , 475 — 480°C , für das Abkühlen zu 80 — 90°C , 145 — 160°C , 225 — 250°C , 475 — 480°C ermittelt (Fp 640°C). Die Dichten der Phasen sind: $19,0$ — $19,25$; $17,3$ — $17,4$; $16,6$ — $16,7$; $15,4$ — $15,7$; $16,3$ — $16,4$ (g/cm³). Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten ($\cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$): $\alpha < 70^\circ\text{C}$ 40, $> 70^\circ\text{C}$ 65, $\beta < 190^\circ\text{C}$ 32, $> 190^\circ\text{C}$ 54, γ 48, δ —33, ϵ 20. Der Widerstand der einzelnen Phasen beträgt (Mikro-Ohm cm): 150, 116, 115, 111, 123. (Nature [London] 173, 534 [1954]). —Ma. (Rd 81)

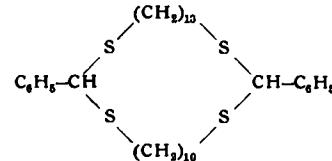
Anwendungsmöglichkeiten der Desulfurierung mit Raney-Ni für Synthesen geben G. M. Badger, H. J. Rodda und W. H. F. Sasse an. Während die von Bougault, Cattelain und Chabrier gefundene Entschwefelung organischer Verbindungen bislang vorwiegend für die Konstitutionsaufklärung Verwendung gefunden hat, wird nun auf die Anwendbarkeit für präparative Zwecke hingewiesen. Die Entschwefelung saurer Thiophen-Derivate z. B. gelingt leicht und eröffnet eine neue Methode zur Synthese verzweigter Fettsäuren und verwandter Verbindungen, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind. Die Synthese von 5-Äthyl-oktansäure gelingt durch nachstehende Reaktionsfolge: 2,5-Dimethylthiophen \rightarrow β -(2,5-Dimethyl-4-thenoyl)-propinsäure (60 %) \rightarrow γ -(2,5-Dimethyl-4-thienyl)-buttersäure, die mit 93 % Ausbeute

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 116 [1954].

durch Zusatz ihrer Lösung in Na_2CO_3 zu einer wässrigen Raney-Ni-Suspension in 5-Äthyloktansäure übergeführt wird; Öl. Kp_{0,05} 83 bis 84°C ; p-Brombenzyl-pseudothiuroniumsalz, Fp 142—143 °C. (Chem. and Ind. 1954, 308). —Ma. (Rd 75)

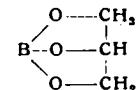
„Chloreido-Verbindungen“, eine vielseitig verwendbare Verbindungsgruppe. Mit diesem Namen werden Verbindungen bezeichnet, die sich von Chloreidoanhydrid (I) und Chloreidösäure (II) ableiten. I wird durch Diels-Alder-Kondensation aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid erhalten und ist chemisch 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-(5)-hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Die Säure entsteht durch Hydrolyse und kann bei höherer Temperatur wieder zu I entwässert werden. Das Cl in I und II ist sehr fest gebunden; die funktionellen Gruppen erlauben zahlreiche Umsetzungen. I bildet für die Darstellung von Alkydharzen, die eine erhöhte Feuerfestigkeit aufweisen, eine wertvolle Zwischenstufe. II-Ester und I eignen sich als Additive für Hochdruckschmiermittel. Die Chloreido-Verbindungen, speziell die sich von I herleitenden N-Äthyl- und N-Phenylmercuriimide, sind Fungicide, wobei bislang N-Äthylmercuri-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethano-3,4,5,6,7,7-hexachlorphthalimid besonderes Interesse erlangt hat. (Chem. Engng. News 32, 873 [1954]; Am. P. 2606910). —Ma. (Rd 79)

Die Darstellung eines 26-gliedrigen cyclischen Dimercaptals beschreiben C. S. Marvel und Mitarbeiter. Bei mehrtägigem Röhren einer Lösung von Dekamethylendithiol und Benzaldehyd in Dioxan in Gegenwart von trockenem HCl bei 30 — 35°C entsteht eine farblose Verbindung, der auf Grund des Infrarotspektrums



und in Analogie zu früher beschriebenen 16- und 18-gliedrigen, cyclischen Mercaptalen die Konstitution eines 2,15-Diphenyl-1,3,14,16-tetrathia-cyclohexakosan, $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{S}_4$, Fp 133—134 °C, zukommt (Ausbeute 50 %). Bei der Oxydation mit Monoperphthalsäure in Äther entsteht das Tetrasulfon, $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{O}_8$, Fp 195—196 °C (95 %). (J. Amer. Chem. Soc. 76, 933 [1954]). —Ma. (Rd 78)

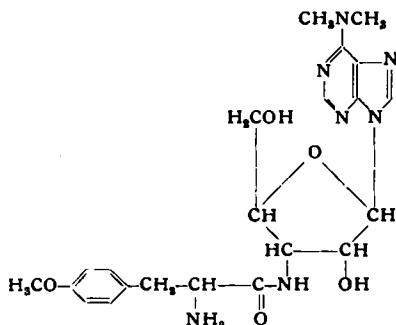
Die Synthese von reinem Glycerylborat gelang erstmals T. Ahmad und M. H. Khundkar. Zu Boracetat wird tropfenweise eine äquimolare Menge Glycerin gegeben, wobei eine starke Wärmeentwicklung einsetzt. Beim Erhitzen der Mischung auf 100 — 110°C entsteht eine klare Lösung, aus der im Vakuum die Essigsäure abdestilliert wird. Die zurückbleibende hochviscose,



in der Kälte harte Masse wird mit Äther gewaschen und in Aceton gelöst. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen im Vakuumexsikkator eine weiße, kristalline Substanz ab, Fp 150—151 °C, die die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{B}$ zeigt. Glycerylborat löst sich in Alkohol und Äthylacetat. Wasser bewirkt rasche Hydrolyse. (Chem. and Ind. 1954, 248). —Ma. (Rd 83)

Ein neues Adenin-Nucleotid wurde von D. H. Marrian aus einem handelsüblichen Präparat von Adenosintriphosphat (Boots Pure Drug Co.) mittels Anionenaustauschchromatographie (Dowex-2, Cl^-) isoliert. Auf Grund der verschiedenen Analysen (Gesamtphosphat, leicht hydrolysierbares Phosphat, Pentose, UV-Spektren sowie enzymatische Bestimmungen) dürfte es sich um Adenosin-5'-tetraphosphat handeln. (Biochim. Biophys. Acta 13, 278—281 [1954]). —Sz. (Rd 68)

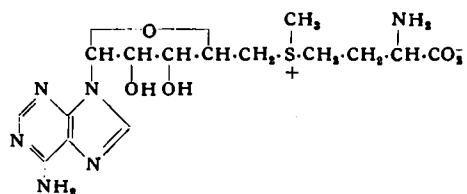
Die Konstitution des Antibiotikums Puromycin teilen P. W. Fryth und Mitarb. aus den Lederle-Laboratorien mit. Das aus *Streptomyces alboniger* isolierte Puromycin ist gegen verschiedene Bakterien und Trypanosomen wirksam. Es stellt eine zweisäurige Base dar (Fp 175,5–177 °C), die leicht ein Dihydrochlorid und ein Monosulfat bildet. Gruppenanalyse ergab Gegenwart einer NH₂-Gruppe, einer Methoxyl-Gruppe, von 2 N-Methyl-Gruppen und



5 aktiven H-Atomen. Eine CO-Gruppe wird durch eine Bande bei 6,05 μ des UR-Spektrums angezeigt und gehört anscheinend einer Carboxamid-Gruppierung an. Puromycin stellt ein Glykosid mit einer β -Bindung dar. (Chem. Engng. News 32, 813 [1954]). —Ma.

(Rd 80)

Die Synthese von „aktivem Methionin“ beschreiben J. Baddiley und G. A. Jamieson. Bei einer Reihe von biologischen Methylierungsprozessen spielt eine Zwischenverbindung, das sog. „aktive Methionin“, eine wichtige Rolle¹⁾. Es wurde nunmehr synthetisiert und damit die vorgeschlagene Konstitution bestätigt. Das Hydrobromid des 2-Amino- γ -butyrolactons ergab beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure in guter Ausbeute 2-Amino-4-brombuttersäure-hydrobromid. Dieses reagierte bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur mit 5'-Desoxy-5'-methylthioadenosin in einer



Ameisensäure-Essigsäure-Mischung. Aus den Reaktionsprodukten wurde die aktive Methionin-Verbindung papierchromatographisch abgetrennt, mit Wasser eluiert und die Konzentration durch Absorptionsmessung bei 260 μ m bestimmt. Das synthetische Produkt, das chromatographisch und elektrophoretisch mit natürlichem identisch ist, zeigte bei der Methylierung von Nicotinamid

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 270 [1953].

und der Kreatin-Synthese 40–50 % der Aktivität des Naturproduktes. Der Unterschied ist durch die Verwendung inaktiver 2-Aminobutyrolactons bedingt. (Chem. and Ind. 1954, 375). —Ma. (Rd 77)

Ein neues Sulfonium-Derivat des Methionins wurde jetzt von McRorie, Sutherland, Lewis, Barton, Glazener und Shive aus Weißkrautsaft isoliert, nachdem kürzlich schon im „aktiven“ Methionin ein solches gefunden worden war. Woolley hatte ganz allgemein die Onium-Verbindungen als eine neue Klasse Energie-reicher Naturstoffe erkannt. Die Existenz der neuen Substanz wurde aufgedeckt, als der Shivesche Sulfonamid-Enthemmungstest mit *B. coli* zur Bestimmung von Vitamin B₁₂ in natürlichen Materialien herangezogen wurde. Solche, besonders Weißkrautsaft, zeigten eine starke Aktivitätsabnahme nach Erhitzen auf 100 °C. Es mußte also ein labiler Wirkstoff darin enthalten sein, der von B₁₂, Methionin und allen anderen bekannten Sulfonamid-Enthemmstoffen verschieden ist. Nach weitgehender Anreicherung erwies er sich sowohl chemisch als mikrobiologisch dem Methionin nahestehend, ohne jedoch positive S–S- oder SH-Reaktion zu geben, oder wie Methionin durch bestimmte Oxydationsmittel inaktiviert zu werden. Es wurde deshalb auf ein am S-Atom verändertes Methionin geschlossen, und verschiedene einfache Sulfonium-Verbindungen des Methionins synthetisiert. Von diesen war im *B. coli*-Test nur das Methylsulfonium-Derivat wirksam, und zwar bemerkenswerterweise 3 mal wirksamer als Methionin. Da es aber bei verschiedenen anderen Bakterien Methionin als Wuchsstoff nicht zu ersetzen vermochte, ist es noch unklar, ob ihm biochemisch eine allgemeine Bedeutung zukommt. (J. Amer. chem. Soc. 76, 115 [1954]). —Mö. (Rd 73)

Nahe Verwandtschaft zwischen Strepogeninen und Oxytocin, bzw. Vasopressin¹⁾ (Hormonen des Hypophysenhinterlappens) wurde jetzt von Woolley und Merrifield nachgewiesen. Die Strepogenine, Peptid-artige Substanzen, die schon länger als Wuchsstoffe verschiedener Milchsäurebakterien, bes. *Lactobacillus casei*, sowie als Antagonisten des pflanzlichen Welkstoffes Mycomarasin bekannt sind²⁾, waren bisher chemisch noch ungenügend erforscht. Jetzt konnten aus Insulin nach milder Hydrolyse 8 verschiedene Fraktionen isoliert werden. Von diesen gibt die aktivste bei *L. casei* mit 0,09 γ /cm³ halboptimales Wachstum und enthält Cystein, Glutaminsäure, Glycin, Serin, Valin, Leucin und Isoleucin. Diese Aminosäure-Zusammensetzung steht derjenigen des kürzlich von du Vigneaud in seiner Konstitution aufgeklärten und synthetisierten Oxytocins nahe. Tatsächlich zeigten synthetische Präparate dieses Forschers eine Strepogenin-Aktivität von etwa 0,2 γ /cm³. Das nah verwandte Arginin-Vasopressin war ungefähr halb so wirksam. Da SS-Dibenzoyloxytocin und verschiedene Abbauprodukte des Oxytocins (Tri- und Tetrapeptide) unwirksam sind, scheint die Spezifität der Strepogenine u. U. größer zu sein als bisher angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 76, 316 [1954]). —Mö. (Rd 74)

¹⁾ S. diese Ztschr. 66, 118 [1954].

²⁾ S. z. B. Woolley, Biochemistry and biology of antimetabolites. New York, London 1952.

Literatur

Starch and its Derivatives, von J. A. Radley. Band I u. II. Band 11 u. 12 der „Series of Monographs on Applied Chemistry“, herausgeg. von E. H. Tripp. Verlag Chapman u. Hall Ltd., London. 1953. 3. Aufl., Bd. I: XI, 510 S., Bd. II: XI, 465 S., mehrere Abb., gebd. je s. 65.

Nachdem das frühere deutsche Standardwerk, das „Handbuch der Stärkefabrikation“ von E. Parow im Jahr 1928 bedauerlicherweise zuletzt aufgelegt worden und — bei der rasch voranschreitenden Entwicklung sowohl des wissenschaftlich-chemischen wie maschinen- und fabrikationstechnischen Wissens und Könnens, vor allem in den letzten 15 Jahren — völlig veraltet ist, und nachdem dagegen das angelsächsische Schrifttum neben zahlreichen spezielleren zusammenfassenden Darstellungen, u. a. vor allem mit dem Werk von R. W. Kerr „Chemistry and Industry of Starch“ bereits über zeitgemäße Literatur verfügt, erscheint nunmehr mit der vorliegenden 3. Auflage das Werk von Radley in gründlich überarbeiteter und stark erweiterter Form in 2 Bänden — 10 Jahre nach der 2. Auflage. Daß es dem Verf. gelungen ist, das Werk in einer ansprechenden Form hinsichtlich Reichhaltigkeit der Themen und Sicherheit der Darstellung in den so verschiedenartigen Abschnitten vorzulegen, ist nicht zuletzt dem Entschluß zu verdanken, spezielle Abschnitte des Stoffes der Feder jeweils damit besondere befaßten und namhaften Fachkollegen anzuvertrauen,

wodurch es erreicht worden ist, auch neue Entwicklungen in autorisierter Ausdrucksweise einzubeziehen. Trotzdem läßt das Werk manchen Wunsch offen, da die Ausführungen einmal hinreichend weit und ein andermal reichlich kurSORisch dargelegt erscheinen.

Band I enthält die Abschnitte I „Struktur und Reaktionen der Stärke“ auf 365 S. mit 17 Unterabschnitten, sowie II über „Amylase und ihre Wirkung“ auf 138 S. mit 7 Unterabschnitten. Vor allem in Abschnitt I finden sich von namhaften Autoren bearbeitete Teilefragen wie von S. Peat über die biologische Funktion der Stärke, von L. Hough und I. K. N. Jones über die chemischen Vorstellungen über die Stärkestruktur, von T. J. Schoch über Stärkefraktionierung, von R. L. Whistler über Retrogradation, von G. V. Caesar über die Wasserstoff-Bindung bei der Stärke, von R. M. Hixon und B. Brimhall über Wachsgetrüde und entsprechende Stärkearten, sowie von E. F. Degering über die chemischen Derivate der Stärke. Bereits die vorstehenden Themen zeigen, daß auch die neuesten Spezialgebiete der eigentlichen Stärkeforschung voll und ganz zu Worte kommen.

Der Band II liegt auf der technischen und fabrikatorischen Seite mit den Abschnitten I: „Herstellung von Stärke und Stärke-Produkte“ in 7 Unterabschnitten auf 126 S., darunter Abschnitt 3 von R. W. Kerr über die Maisstärkefabrikation, sowie mit weiteren Unterabschnitten über Glucose und Maltose, Dextrine und