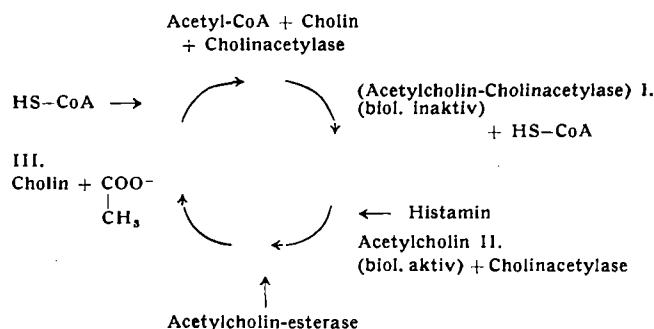


Akkumulation kohlensaurer Endprodukte schwerwiegende Veränderungen im Energiestoffwechsel resultieren, ließ sich auch in vitro zeigen: Der Q_M^O von Hirnhomogenaten kann durch Vergrößerung der Bicarbonat-Ionenkonzentration im umgebenden Medium vergrößert, der ATP-Effekt bei der Glykolyse umgekehrt werden. — Andererseits kann man die Wirkung einer Pentamethylentetrazol-Vergiftung unterdrücken, wenn vorher größere Mengen Carbonanhydrase verabreicht werden. Versuche, das Wirkungsprinzip dieses Effektes näher kennenzulernen, führten zur Darstellung eines kristallinen Zink-Peptid-Komplexes mit Coferment-artigen Eigenschaften. Die Substanz ist ebenfalls wirksam gegen Krämpfe bei Pentamethylentetrazol-Vergiftung.

Es wurde die Funktion des Acetyl-cholin für die Erregungsleitung im Nerv besprochen und ein System beschrieben mit dem in vitro die Synthese von Acetyl-cholin aus aktiver Essigsäure und Cholin in Gegenwart von Cholin-acetylase photometrisch verfolgt werden kann. Als Inhibitoren dieses Systems wurden einige Phenothiazin-Derivate ermittelt. Cholin-acetylase verbindet sich mit Acetyl-cholin in Gegenwart von lebendem Gewebe zu einem biologisch unwirksamen Komplex (I). — In dieser Bindung wird Acetyl-cholin durch Acetyl-cholin-esterase nicht hydrolysiert. Sehr geringe Mengen Histamin sprengen den Kom-

plex und Acetyl-cholin (II) wird in der ursprünglichen Menge wieder in die biologisch wirksame Form überführt, die durch die Acetyl-cholin-esterase zu Cholin und einem Acetyl-Rest gespalten werden kann (III). Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß es sich beim Stoffwechsel des Acetyl-cholin um folgenden Kreislauf handelt:



—K. [VB 606]

Rundschau

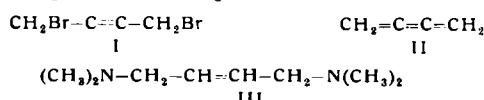
Halbwertszeiten von Uran-, Curium- und Plutonium-Isotopen. Die Halbwertszeit des Zerfalls von Uran 232, die bisher mit 30 und 70 Jahren (je nach Methode) angegeben worden ist, ist von P. A. Sellers, C. M. Stevens und M. H. Studier erneut bestimmt worden. Sie mischten etwa 100γ ^{232}U mit 0,1 g natürlichem Uran, bestimmten die spezifische Aktivität der Mischung und analysierten mit einem Massenspektrometer das Verhältnis $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$. Aus den gefundenen Werten ergibt sich für die Halbwertszeit 73,6 Jahre. (Physic. Rev. 94, 952 [1954]). Die Halbwertszeit von Curium 242, das mit Ionenaustauschern von allen Begleitprodukten befreit worden ist, ist nach Messungen von K. M. Glover und J. Milsted $162,46 \pm 0,27$ Tage. (Nature [London] 173, 1238 [1954]). Plutonium 239 und 240, die durch Neutronenbestrahlung von Uran in der Pile hergestellt wurden, haben nach Messungen von G. W. Farwell, J. E. Roberts und A. C. Wahl folgende Halbwertszeiten: ^{239}Pu $24\,400 \pm 500$ Jahre, ^{240}Pu 6300 ± 600 Jahre. (Physic. Rev. 94, 363 [1954]). —Bd. (Rd 269)

Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen gelingt H. Specker, M. Kuchner und H. Harlkamp durch Extraktion des Fe(III) als Rhodanid aus 3n salzsaurer Lösung mit einem Gemisch von Diäthyläther und Tetrahydrofuran (1:1), wobei Kobalt das Eisen quantitativ begleitet. Die extrahierte Lösung wird auf einen pH von 5–6 eingestellt und das Aluminium mit CHCl_3 als 8-Oxychinolat extrahiert. Die Absorption dieses Extrakts wird bei $385-410 \mu\text{m}$ gemessen. Bei Anwesenheit von Nickel werden zu hohe, bei Anwesenheit von Chrom zu niedrige Werte gefunden. Mn, V, Zn, Mg und Ca bis zum 10fachen des zu bestimmenden Aluminiums stören nicht. (Z. analyt. Chem. 142, 166 [1954]). —Bd. (Rd 270)

Die Bestimmung von Spuren Antimon in Böden beschreiben F. N. Ward und H. W. Lakin. Sie nehmen die mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossene Probe mit 6 m Salzsäure auf, setzen etwas Natriumsulfit zur Reduktion etwa vorhandenen Sb(IV) zu und oxydieren mit Cerisulfat zu Sb(V). Der Überschuß des Oxydationsmittels wird durch Zugabe von Hydroxylamin-hydrochlorid bestätigt. Hierdurch wird das vorhandene Eisen gleichzeitig weitgehend zu Fe(II) reduziert, das dann bei der späteren Extraktion des Sb praktisch nicht mitextrahiert wird. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Säurekonzentration der Lösung auf 1–2 m eingestellt und jetzt das Sb(V) mit Isopropyläther extrahiert. Der Extrakt wird zweimal mit wenig 1 m Salzsäure gewaschen, um mitgegangenes Fe(III) zu entfernen. Der Isopropyläther wird mit 1 m salzsaurer Rhodamin-B-Lösung geschüttelt. In der Äther-Schicht bildet sich die rote Sb-Rhodamin-B-Verbindung, während der Reagenzüberschuß in der wässrigen Phase verbleibt. Die Extinktion wird bei $545-555 \mu\text{m}$ gemessen. Sind die gefundenen Sb-Mengen für eine direkte photometrische Messung zu groß, so kann mit Isopropyläther verdünnt und nach erneutem Durchschütteln mit Reagenzlösung gemessen werden. Es lassen sich Sb-Gehalte von 0,4–50 p.p.m. bestimmen. Elemente die die Rhodamin-B-Methode stören, kommen üblicherweise in Böden in störenden Mengen nicht vor. (Analytic. Chem. 26, 1168–1173 [1954]). —Bd. (Rd 273)

Eine verbesserte Darstellungsmethode niederer aliphatischer Amide arbeitete G. E. Philbrook aus. Säurechloride mit 3–6 Kohlenstoffatomen werden in Benzol gelöst und in heißes Benzol getropft, durch welches ein NH_3 -Strom geleitet wird. Die Ausbeuten schwanken zwischen 65 und 95 %. Die Produkte lassen sich leicht aus Benzol/Petroläther-Gemisch reinigen. (J. org. Chemistry 19, 623 [1954]). —Vi. (Rd 276)

Die Synthese des unsubstituierten Butatriens gelang W. M. Schubert, Thomas H. Liddicoet und Wayne A. Lanka. Bei der Einwirkung von Zink auf 1,4-Dibrombutin-(2) I in wäßriger oder alkoholischer Lösung entstand neben Butadien eine andere flüchtige Substanz zu 10–15 %, die sich als Butatrien II erwies. Mit Diäthylenglycol-diäthyläther oder Acetonitril als Lösungsmittel konnten Ausbeuten bis zu 85 % erhalten werden. Beim Abkühlen mit $\text{CO}_2/\text{Aceton}$ ging es in eine Flüssigkeit über, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erstarrte.



Die Struktur der äußerst leicht polymerisierbaren Substanz, deren Eigenschaften von denen des isomeren Vinylacetylen abweichen, wurde durch Massenspektrum, IR- und UV-Spektrum erwiesen. Im offenen Reagenzglas trat schnelle Polymerisation und Oxydation unter Entzündung ein. Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff führt zu 1,2,3,4-Tetrabrom-butene-(2) und durch Hydratisierung mit 78 proz. Schwefelsäure entsteht Methyl-vinylketon. Maleinsäureanhydrid, Cyclopentadien, Diazoessigerester oder Phenylazid sowie Reduktion mit naszierendem Wasserstoff er gab nur Polymerisate. Letzte Reaktion zeigt, daß das Butatrien kein Zwischenprodukt bei der Bildung von Butadien-(1,3) aus 1,4-Dibrombutin-(2) und Zink ist. — Die Darstellung von II hatte schon R. Willstätter 1913 durch Hofmannschen Abbau von 1,4-Bis-dimethylamino-butene-(2) III versucht, aber das isomere Vinylacetylen erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1929 [1954]). —Bm. (Rd 245)

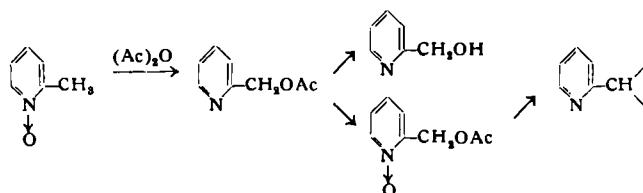
Die Darstellung Schwefel-haltiger Indol-Derivate beschreiben Th. Wieland, O. Weiberg, Edgar Fischer und G. Hörllein. Es interessierte besonders die Einführung des Schwefels in 2-Stellung. Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Skatol in Äther bei 0°C entsteht in rascher Reaktion ein Gemisch des 2,2'-Disulfids mit 2,2'-Diskatylythioäther und einem 2,2'-Trisulfid. Analoge Umsetzungen mit 3-Phenylindol, Indolyl-3-essigsäure und deren N-Methyl-Verbindung ergaben ausschließlich die 2,2'-Disulfide in 62–87 % Ausbeute, wogegen Indolyl-3-carbonsäure überraschenderweise nicht reagierte. Die 2,2'-Disulfide sind gegen saure Hydrolyse ziemlich beständig, im Alkalischen werden sie rasch gespalten. Die Reduktion mit Zink in Eisessig oder Eisessig/Pyridin verläuft glatt, die entstehenden Mercaptane lassen sich entweder direkt oder über die Bleimercaptide gewinnen. Zur Darstellung der 2-S-Methylindole sind zwei Wege möglich: 1.) Umsatz des entspr. Schwermetallmercaptids mit CH_3J . 2.) Einwirkung von Methylschwefelchlorid (CH_3SCl) in der Kälte auf Indole.

Es wurden 2-Thiomethyl-3-phenylindol, 2-Thiomethyl-indolyl-3-essigsäure und deren N-Methyl-Verbindungen dargestellt, farblose kristalline Substanzen, in H₂O schwerlöslich, löslich in starken Mineralsäuren. (Liebigs Ann. Chem. 587, 146 [1954]). —Be. (Rd 274)

Disubstituierte Glycin-nitrile, eine bisher unbekannte Verbindungsklasse, stellten H. M. Woodburn und L. B. Lathroum durch Einwirkung von Grignard-Reagenz auf Dicyan her. Frühere ähnliche Versuche von Blaise und Grignard selbst hatten nach saurer Hydrolyse des Adduktes zu Ketonen geführt. Die Verfasser erhielten durch Hydrolyse des Additionsproduktes in gesättigter Ammonchlorid-Lösung die Glycin-nitrile, die sich zum Glycin-Derivat verseifen lassen. Eine zweite Molekel Grignard-Reagenz addiert sich also nicht an die freie, sondern an die von der ersten Molekel Grignard-Reagenz besetzte Cyan-Gruppe. Es konnten so 16 neue Verbindungen synthetisiert werden, z. B. Diphenylglycinnitril. (J. org. Chemistry 19, 285 [1954]). —Vi. (Rd 275)

Sorption und Trennung von Ketonen an Ionenaustauschern untersucht Eero Sjöström. Er nutzt die Fähigkeit von Ketonen, Bisulfit zu addieren, die schwach saure Reaktion der β-Diketone und die Komplexbildung zwischen β-Diketonen und Fe³⁺-Ionen aus und verwendet Anionenaustauscher in Bisulfit- und OH⁻-Form und Kationenaustauscher in Fe³⁺-Form. Von allen untersuchten Ketonen lassen sich diejenigen vom Bisulfit-Austauscher binden, die auch in Lösung Bisulfit addieren. Nur Cyclohexanon weist eine scharfe Durchbruchskurve auf. Die Eluierung gelingt mit Wasser bzw. Äthanol oder Elektrolytlösung (NaCl). β-Diketone können sowohl vom OH⁻-, als auch vom Fe³⁺-Austauscher quantitativ aufgenommen werden und zeigen in beiden Fällen scharfe Durchbruchskurven. (Acta Polytechnica [Stockholm] 1954], Heft 144). —Hn. (Rd 257)

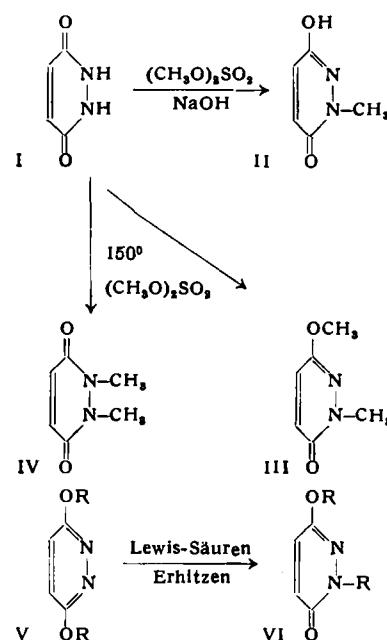
Pyridincarbinole und entspr. Pyridinaldehyde lassen sich nach V. Boekelheide und W. J. Linn aus den N-Oxyden ihrer Alkyl-pyridine durch Umlagerung gewinnen. Kocht man z. B. 2-Picolin-N-oxyd (dargestellt nach Ochiai, J. org. Chem. 18, 534 [1953], aus 2-Picolin + 30 proz. H₂O₂ in Eisessig) 15 min mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, so entsteht das 2-Pyridyl-methanol-acetat in 78% Ausbeute. Dasselbe gilt für die N-Oxyde des



4-Picolins und des Chinaldins. Durch 10-stündiges Kochen mit konz. HCl werden die Acetate unschwer in die jeweiligen Carbinole überführt. Wiederholte man den Vorgang der N-Oxyd-Umlagerung am 2-Pyridyl-methanolacetat, so erhält man mit 46% Ausbeute das 2-Pyridinaldehyd-diacetat, das zum freien Aldehyd verseift werden kann. Diese Synthese ist allerdings auf den 2-Pyridinaldehyd beschränkt. Überhaupt tritt eine Umlagerung in die Methyl-Seitenkette nur dann ein, wenn diese in 2- oder 4-Stellung zum Kernstickstoff steht. 3-Picolin-N-oxyd liefert letztlich nicht etwa 3-Pyridyl-methanol, sondern 3-Methyl-2-pyridon, ein Beweis dafür, daß bei der Umlagerung die Kernstellung am C₂ angegriffen wurde. Geht man schließlich vom 2,6-Lutidin aus, so werden bei der Umlagerung des N-Oxyds nacheinander die beiden Methyl-Gruppen substituiert, und man erhält 2,6-Bis-oxy-methyl-pyridin. (J. Amer. Chem. Soc. 76, 1286 [1954]). —Hsl. (Rd 146)

Alkylierungen und Umlagerungen in der Reihe des cyclischen Maleinsäurehydrazids beschreiben K. Eichenberger, A. Staehelin und J. Druey. Je nach den Bedingungen lassen sich aus dem cyclischen Maleinsäurehydrazid (I) mit Dimethylsulfat verschiedene Alkylierungsprodukte erhalten. In wässrig-alkalischem Milieu entsteht (II), bei 150 °C in Dimethylsulfat (III) und (IV). IV enthält eine reaktionsfähige Doppelbindung, es nimmt mit Pd/CaCO₃ 1 Mol H₂ auf und addiert Brom, während II und III diese Reaktion nicht eingehen, da sie aromatischen Charakter besitzen. Die Dialkoxy-pyridazine (V) lassen sich mit Dimethylsulfat oder Methylhalogeniden zu entspr. 1-Methyl-3-alkoxy-pyridazonen-(6) umsetzen. In Einzelfällen lassen sich auch höhere Alkylhalogenide oder Diäthylsulfat verwenden, man gelangt dann zu den Verbindungen VI. VI entsteht aus V beim Erhitzen mit katalytischen Mengen starker Säuren oder Lewis-Säuren glatt und quantitativ. Die Reaktion gleicht der Umlagerung von Alkylarylhäthern zu

Alkoxyphenolen. Die entstehenden Verbindungen besitzen Interesse als Lösungsmittel für schwerlösliche Heilmittel.

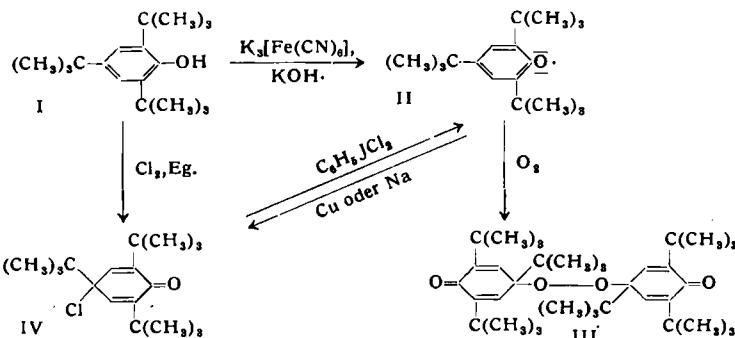


(Helv. chim. Acta 37, 887 [1954]). —Be.

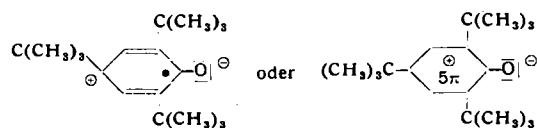
(Rd. 196)

2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-(1), das erste stabile Sauerstoffradikal, haben Eugen Müller und Kurt Ley durch Dehydrierung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol I kristallisiert darstellen können. Sie haben somit das letzte Glied der Beweiskette für die Behauptung R. Pummerers und St. Goldschmidts geschlossen, wonach bei der Dehydrierung von Phenolen intermedial „Oxyle“ auftreten. Das Radikal II, dessen Stabilität auf die raumerfüllenden tert-Butyl-Gruppen zurückzuführen ist, gewinnt man durch Schütteln der benzolischen Lösung von I mit einer wäßrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III). Durch Einengen (bei 35 °C) und Abkühlen der benzolischen Lösung scheiden sich die dunkelblauen, matten Kristalle des Radikals (Fp 96–98 °C) ab. Man muß unter reinstem Stickstoff arbeiten; mit Sauerstoff entsteht ein Peroxyd, wahrscheinlich III. Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig führt zu I zurück. Mit Phenyljodidchlorid erhält man

IV, das beim Erwärmen mit Metallpulver in Xylool wieder Chlor abspaltet und das Radikal zurückbildet. Man fand so eine zweite einfache Synthese von II, weil das Monochlor-Derivat IV leicht durch Chlorierung von I zugänglich ist.



Das Radikal reagiert mit Phenol unter sofortiger Entfärbung und mit metallorganischen Verbindungen entstehen entspr. Phenolate. Die Polymerisation von Styrol wird inhibiert. Im Zusammenhang mit magnetischen Messungen, die die Radikalstruktur eindeutig erscheinen lassen, und Schlüssen aus dem UR-Spektrum diskutieren die Autoren folgende Strukturen als Grenz-



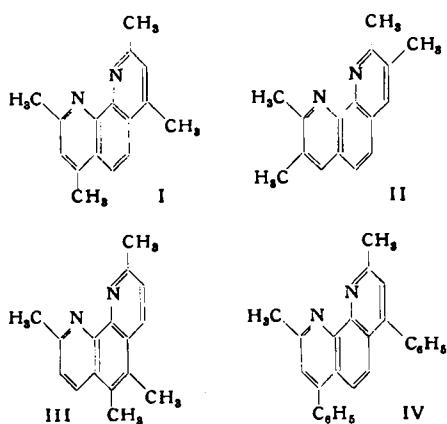
formeln für die Mesomerie des Radikals. (Chem. Ber. 87, 922 [1954]). —Bm. (Rd 246)

Naphthoxazine der Formel I erhielten *W. J. Burke, K. C. Murdock* und *Grace Ec* durch Kondensation von 2-Naphthol mit Formaldehyd und einem aromatischen primären Amin. Die Komponenten werden im Molverhältnis 1:2:1 in der Weise angewendet, daß man Paraformaldehyd unter Zusatz einer Spur KOH in Methanol zunächst heiß löst, dann auf 5 °C abkühlt und nacheinander die methanolischen Lösungen des Amins und des 2-Naphthols zufügt. Die Abscheidung des Naphthoxazins beginnt sofort und ist nach zwei Tagen mit 91 % Ausbeute beendet.

An Aminen wurden verwendet: p-Toluidin, Anilin, p-Aminobenzosäure, p-Bromanilin, o-Toluidin, p-Phenyldiamin setzt sich zweitig um. o-Nitranilin bildet jedoch unter den oben genannten schonenden Bedingungen nur 1-(o-Nitranilinomethyl)-2-naphthol.

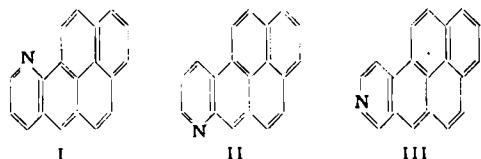
In siedendem Dioxan entsteht allerdings das Naphthoxazin mit 27 % Ausbeute, während m- und p-Nitranilin unter den letztgenannten Bedingungen 81 bzw. 61 % Ausbeute liefern. 1-(p-Toluidinomethyl)-2-naphthol (II) bildet mit Formaldehyd bei Raumtemperatur kein Naphthoxazin, so daß es als Zwischenprodukt bei der erstgenannten Synthese kaum auftreten dürfte. In Essigester unter Rückfluß erfolgt allerdings Ringschluß mit 83 % Ausbeute. Entsprechende Benzoaxzine erhält man mit p-t-Butylphenol und auch mit p-Bromphenol, wenn auch mit geringerer Ausbeute. (*J. Amer. chem. Soc.* 76, 1677 [1954]). —Hsl. (Rd 176)

Methyl- und Phenyl-substituierte 1,10-Phenanthroline sind äußerst empfindliche Reagenzien zum Nachweis von Cu¹⁺-Ionen. *F. H. Case* und *J. A. Brennan* erhielten I durch *Skraupsche* Kondensation von 8-Amino-2,4-dimethyl-chinolin mit 4-Oxy-2-pentanon. Das für II erforderliche 2,3-Dimethyl-8-nitrochinolin ließ sich am besten durch Einwirkung von Tiglinsäure auf o-Nitranilin gewinnen. Die Nitro-Verbindung wurde dann zum Amin reduziert und dieses mit einem weiteren Mol Tiglinsäure zu II kondensiert. 2,5,6-Trimethyl-8-nitro-chinolin als Vorstufe für III wurde durch *Skraupsche* Synthese aus 4,5-Dimethyl-2-nitranilin und Crotonaldehydiacetat aufgebaut. Das als Vorprodukt für IV benötigte 2-Methyl-8-nitro-4-phenyl-chinolin konnte nach *Döbner-Miller* aus o-Nitranilin und Phenylpropenylketon ($C_6H_5COCH = CHCH_3$) synthetisiert werden. Das durch Reduktion erhaltenen



8-Aminochinolin-Derivat wurde schließlich nach *Skraup* mit Phenylpropenylketon zu IV kondensiert. Die Cu¹⁺-Komplexe zeigen folgende Absorptionsmaxima: I (451,4), II (439,7), III (464,7) IV (479,0) in mp. (*J. org. Chem.* 19, 919 [1954]). —Hsl. (Rd 280)

N-Isole des Benzo- α -pyrens wurden von *W. M. Whaley* und Mitarb. dargestellt, um ihre carcinogene Wirkung mit der des Kohlenwasserstoffs zu vergleichen.



Die Isologen I und II sind über das 1-Amino- bzw. das 2-Aminopyren nach der *Skraupschen* Methode leicht zugänglich. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von III diente Pyrenaldehyd-1, der

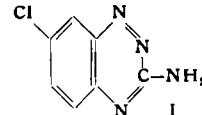
nach *Bogachov* (*J. Amer. chem. Soc.* 66, 1612 [1944]) in das 1-(β -Nitrovinyl)-pyren überführt wurde. Das durch Reduktion mit LiAlH₄ erhaltenes 1-(β -Aminoäthyl)-pyren wurde mit Ameisensäure erhitzt und das gewonnene Formamid durch Kochen mit P₂O₅ in p-Cymol in das 9,10-Dihydro-Derivat von III umgewandelt. Die Dehydrierung gelang mit Palladium-Tierkohle (56 % Ausbeute). (*J. org. Chem.* 19, 973 [1954]). —Hsl. (Rd 281)

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Aminosäuren geben *D. R. Norton* und *N. H. Furman* an. Während die Aminosäuren der direkten polarographischen Bestimmung im allgemeinen nicht zugänglich sind, läßt sich ihr Einfluß auf das polarographische Verhalten des Phthalaldehyds zur quantitativen Bestimmung ausnutzen. Phthalaldehyd zeigt an der tropfenden Quecksilberelektrode zwei Potentialstufen. Zunächst wurde ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Phthalaldehyds entwickelt. In einer zweiten Arbeit wird der Einfluß verschiedener Aminosäuren und Amino-Verbindungen auf das polarographische Verhalten des Phthalaldehyds untersucht. Ihr Einfluß auf die Größe des Reduktionsstromes der zweiten Potentialstufe des Aldehyds erweist sich als der Konzentration der Amino-Verbindungen direkt proportional, wenn bei einem pH von 10,5 unter Verwendung eines Carbonat- oder Borat-Puffers gearbeitet wird und die Stoffe vor der polarographischen Bestimmung wenigstens 2 h miteinander reagieren können. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt bei 10⁻³ m Lösungen etwa 2 %. Ein Arbeiten mit 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ m Lösungen wird als möglich hingestellt. (*Analytic. Chem.* 26, 1111—1119 [1954]). —Bd. (Rd 271)

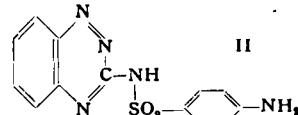
Eine neue Funktion der Ascorbinsäure wurde von *Kern* und *Racker¹⁾* gefunden. Sie erwies sich als Aktivator der Flavoprotein-bedingten Oxydation von Dihydro-Cozymase zu Cozymase. Da in Anwesenheit von Ascorbinsäure-Oxydase die Aktivität des Vitamins noch auf das 3- bis 10fache gesteigert wird, wird angenommen, daß nicht Ascorbinsäure selbst, sondern ein („Ein-Elektron“)-Oxydationsprodukt der Ascorbinsäure die eigentliche Aktivator ist. (*Arch. Biochem. Biophys.* 48, 233 [1954]) —Mö. (Rd 249)

Die Bildung von Pentose-phosphorsäureestern in vitro wurde von *W. L. Byrne* und *H. A. Lardy* untersucht. Das Enzym Muskelaldolase (aus Kaninchennuskulatur) katalysiert die Kondensation von Glykolaldehydphosphat und Dihydroxyacetophosphat zu einem Diphosphorsäureester der Xylose (wahrscheinlich α -Xylose-1,5-diphosphat). Das gleiche Ferment katalysiert die Kondensation von Glykolaldehyd und Dihydroxyacetophosphat zu α -Xylose-1-phosphat. Die Autoren beschreiben weiterhin eine einfache Methode zur Trennung der folgenden Verbindungen mittels Ionenaustauschchromatographie (Dowex-1-Cl⁻): Orthophosphat, Diisophosphat, Triisophosphat, Xylose-1-phosphat, Fructose-1,6-diphosphat und Xylosediphosphat. (*Biochim. Biophys. Acta* 14, 495—501 [1954]). —Sz. (Rd 267)

Benzotriazine als Malariamittel wurden von *Merck u. Co.* synthetisiert. Diese neue Gruppe malariawirksamer Verbindungen stellt eine Weiterentwicklung der Chinoxaline dar, mit denen sie isoster sind. Ausgezeichnete Wirksamkeit gegen Vogelmalaria besitzt das 7-Chlor-3-amino-1,2,4-benzotriazin (I), das eine gewisse



Ähnlichkeit mit dem „Paludrin“ aufweist. Die Stellung des Chloratoms ist sehr spezifisch. Unwirksam ist das mit dem bekannten Sulfonamid 2-Sulfanilamidochinoxalin isostere Benzotriazin II.



Zur Synthese des zugrundeliegenden Amins wurde o-Nitranilin mit Cyanamid nach *Arndt* (*Ber. dtsc. chem. Ges.* 46, 3522 [1913]) kondensiert. Als Lösungsmittel eignete sich besonders Eisessig. Es entsteht zunächst ein Guanidin-Derivat, das in alkalischer Lösung unter Bildung des N¹-Oxids den Ring schließt. Zur Reduktion des N-Oxyds wurde außer Zinn auch Phosphor, Jod und Wasser verwendet, oder es wurde mit Raney-Nickel katalytisch hydriert. (*J. Amer. chem. Soc.* 76, 3551 [1954]). —Hsl. (Rd 282)

¹⁾ S. auch *Nason, Wosittit u. Terrell, Arch. Biochem. Biophys.* 48, 233 [1954].