

**Wettereinflüsse auf das Lichtstreuvermögen von kolloidalen Lösungen** glauben *R. Neuwohrth* und *K. Hummel* festgestellt zu haben. Sie führten Lichtstreuversuche an Polyvinylpyrrolidon-Lösungen aus. Dabei trat bei längerer Beobachtungsdauer eine Streuung der Meßwerte auf, die gelegentlich das Zehnfache des Meßfehlers erreichte. Sie war besonders stark beim Durchziehen von Fronten. Der Verlauf der Streuung ähnelt stark dem schon früher gefundenen Verlauf der Streuung der Leitfähigkeitswerte von Arsentrisulfid-Sol in Abhängigkeit von der Wetterlage. Über die Ursache dieser meteorologisch-physikalischen Zusammenhänge ist noch nichts bekannt, doch scheint sie auf einer Beeinflussung der Makromolekeln selbst zu beruhen, Schwebeteilchen sind ohne Einfluß. Eine Verwendung von Kolloiden als Indikatoren für meteorologisch-medizinische Zusammenhänge scheint möglich. (Arch. Meteorologie, Geophysik u. Bioklimatologie **B** 5, 388 [1954]). —Be. (Rd 289)

**Die Trennung Barium-Strontium an Austauscherkolonnen** wird von *R. Bovy* und *G. Duyckaerts* untersucht. Während bei den bisher bekannten Verfahren mit Citrat-haltigen Lösungen gearbeitet wurde, gehen Verf. davon aus, daß der Unterschied in der Größe der Dissoziationskonstanten der bisher bekannten Komplexe des Bariums und des Strontiums am größten bei den Komplexen dieser Elemente mit Äthylendiamin-tetraessigsäure ist. Sie versuchen deshalb, diese Komplexe zur Grundlage einer quantitativen chromatographischen Trennung der Elemente zu machen. Als Austauscherharz wird Dowex 50 verwendet. Die Verteilung beider Elemente zwischen dem Harz und der Lösung als Funktion des  $p_H$ -Wertes und der Konzentration an Äthylendiamin-tetraessigsäure wird theoretisch betrachtet. Versuche mit Barium und Strontium jeweils für sich allein zeigen die Gültigkeit der Überlegungen. Unter sonst gleichen Bedingungen begünstigt ein hoher  $p_H$ -Wert und eine langsamere Durchlaufgeschwindigkeit die Trennung beider Elemente. Einzelne Versuche mit radioaktivem  $^{131}\text{Ba}$  und  $^{86}\text{Sr}$  zeigen, daß der Versuch der Trennung beider Elemente auf diesem Wege Erfolg verspricht. (Analyt. Chim. Acta **11**, 134—144 [1954]). —Bd. (Rd 312)

**Das hydrothermische Wachstum von Quarz-Kristallen** behandelt *A. C. Walker*. Frühere Autoren haben gezeigt, daß Quarz durch wäßriges Alkali gelöst und durch Konvektionsströmung zur Bildung großer Kristalle an Keimzellen veranlaßt wird. In Fortführung dieser Arbeiten wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man Kristalle mit einem Gewicht bis zu einem halben Kilogramm in 60 Tagen erhält. In verbesserten Autoklaven werden bei 1000 atm Druck bis zu 60 Kristalle gleichzeitig gezüchtet. Die Temperatur liegt im Bereich der kritischen Temperatur des Wassers, etwa 400 °C. Die Konvektion kommt durch ein Temperaturgefälle längs des Autoklaven zustande. Es werden Lösungen von Soda und Ätznatron verwendet, jedoch ist Ätznatron vorzuziehen, weil die gebildeten Quarzkristalle klarer sind. Die optimale Alkali-Konzentration liegt bei 0,5 mol/l, bei kleinerer Konzentration nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit stark ab, bei höherem Alkali-Gehalt jedoch nicht zu, weil sich ein Bodenkörper bildet, der näher untersucht wurde. Bei verschiedenen Alkali-Konzentrationen der Lösung wurden Gehaltsbestimmungen der Gasphase an  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  vorgenommen: Der Silicat-Gehalt der Gasphase ist vom NaOH-Gehalt der Lösung abhängig, falls sich kein Bodenkörper bildet, und direkt proportional der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit der Quarz-Kristalle. (Ind. Engng. Chem. **46**, 1670 [1954]). —Be. (Rd 287)

**Über Reaktionen des Brennstoffschwefels bei Ent- und Vergasungsvorgängen** berichtet *E. Terres*. Beim Löschen von Koks werden Schwefel und Kohlesubstanz teilweise vergast. Die Unterschiede im Schwefel-Gehalt des Kokes bei nassem und trockenem Löschen sind unerheblich, bei der nassen Löschung gehen dagegen 1—3 % Kokssubstanz durch Wassergasbildung verloren. Die Verkokungstemperatur hat einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Schwefels. Unterhalb 700 °C wird der anorganische Schwefel vorzugsweise mit Wasser zu  $\text{H}_2\text{S}$  umgesetzt, mit steigender Verkokungstemperatur geht er jedoch immer mehr in sehr temperaturbeständige organische Bindungen über, nun wird nur noch in dem Maße  $\text{H}_2\text{S}$  gebildet, wie gleichzeitig Kohlesubstanz vergast wird. Der Schwefelgehalt des Kokes sinkt zwar mit steigender Verkokungstemperatur, doch bleibt auch bei hohen Temperaturen der größte Teil des Kohleschwefels im Koks, im Gas ist die Hauptmenge als  $\text{H}_2\text{S}$ , im Teer sind nur 1—3 % enthalten. In den Generatoren wird, je nachdem ob mit Luft oder Wasserdampf vergast wird, der Schwefel hauptsächlich in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  überführt. Durch Sekundärreaktionen von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  bzw. von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{CO}_2$  werden  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  und ele-

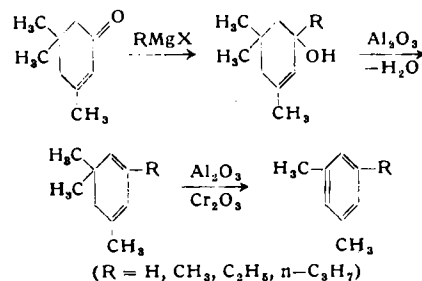
mentarer Schwefel gebildet, die ihrerseits weiterreagieren können oder in Gas oder Schlacke vorgefunden werden. Gleichgewichtsmessungen an einigen solchen Reaktionen werden mitgeteilt. Eingehend untersucht wurden auch verschiedene Reaktionen des anorganischen Schwefels: Reduktion der Sulfate, Einwirkung von Wasserdampf auf Sulfide und die thermische Dissoziation der Sulfate mit und ohne Zuschläge von sauren Oxyden. Besonders durch Mischung mit  $\text{SiO}_2$  wird die Zersetzungstemperatur stark erniedrigt, z. B. beträgt bei 1300 °C der Dissoziationsdruck von reinem  $\text{CaSO}_4$  nur ca. 35 mm Hg, in Mischung mit 20 %  $\text{SiO}_2$  dagegen 540 mm Hg. Messungen an einem Generator zeigen, daß die Zonen gleicher Gaszusammensetzung einen umgekehrten, nach oben offenen Kegel bilden. (Brennstoff-Chemie **35**, 225 [1954]). —Be. (Rd 310)

**Schwarzen Phosphor**, zuerst 1914 durch *P. W. Bridgeman* aus weißem Phosphor durch Erhitzen auf 200 °C bei 12000 atm mit einer Dichte von 2,69 erhalten, konnten nun *H. Krebs* und Mitarbeiter katalytisch gewinnen. Sie haben hierzu weißen Phosphor bei Gegenwart von metallischem Quecksilber unter Zusatz einiger Impfkristalle etwa 5 Tage auf 380 °C erhitzt. Das Quecksilber muß während der Reaktion fein verteilt bleiben, da die Reaktion an der Oberfläche der Quecksilberkügelchen abläuft; andernfalls wird nur ein Gemisch von rotem und schwarzem Phosphor erhalten. Mäßige Drucke von 300—3000 atm begünstigen die Reaktion. Schwarzer Phosphor oxydiert an der feuchten Luft, wobei eine viskose Flüssigkeitsschicht aus verschiedenen Säuren des Phosphors entsteht. (Naturwiss. **41**, 357 [1954]). —Bo. (Rd 268)

**Eine Methode zur Bestimmung von Spuren von Verunreinigungen in Germanium** teilt *V. A. Brophy* mit. Das zur Herstellung von Halbleitern dienende  $\text{GeO}_2$  muß größte Reinheit besitzen. Die direkte Bestimmung von Verunreinigungen mittels des Funkenspektrums ist nicht ausreichend. Durch Überführung von  $\text{GeO}_2$  in das Chlorid und Destillation kann Ge von Verunreinigungen befreit werden. Letztere finden sich angereichert im Rückstand. Es wird Kohle, die Niobpentoxyd als internen Standard enthält, zugesetzt und der Gehalt mittels des Funkenspektrums (Kohlelektroden, Gleichstromerregung) ermittelt. In einer 10-g-Probe sind auf diese Weise Ag, Be, Fe, Ga, In, Mg und Mn auf  $10^{-6}$ , Al, Bi, Cd, Ni und Pb auf  $10^{-5}$  Gewichtsprozent zu bestimmen. Die durchschnittliche Abweichung beträgt hierbei ca.  $\pm 10\%$ . (Chem. Engng. News **32**, 1017 [1954]). —Ma. (Rd 333)

**Einen hochaktiven Nickel-Hydrierkontakt** stellten *W. Langenbeck*, *H. Dreyer* und *D. Nehring* durch thermische Zersetzung von Mischkristallen aus Nickeloxalat und Magnesiumoxalat im Wasserstoff-Strom bei 350 °C dar. Er wurde in Form eines schwarzen, pyrophoren Pulvers erhalten, mit dem die Hydrierung von Cyclohexen nur  $\frac{1}{5}$  der Hydrierungszeit des Raney-Nickels beanspruchte. Von allen bisher beschriebenen Nickel-Kontakten scheint dieser der aktivste zu sein. (Naturwiss. **41**, 328 [1954]). —Bm. (Rd 299)

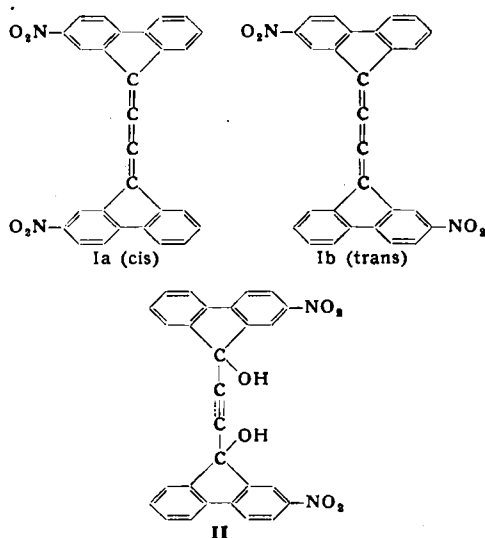
**Die Synthese von Polyalkylbenzolen aus Isophoron** von *J. P. Ferrin* und Mitarb. ist eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Verbindungen aus Nichtaromaten. Das bequem zugängliche Isophoron wird mit Grignard-Verbindungen in Äther umgesetzt, das daraus durch Hydrolyse gebildete Cyclohexenol-Derivat in Gegenwart von aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 275 °C dehydratisiert zu Tetraalkyl-cyclohexadien:



Die Aromatisierung wird durch ein Gemisch von aktivem Al- und Cr-Oxyd katalysiert. Dabei wird stets eine der geminalen Methylgruppen mit einem H des benachbarten C-Atoms als Methan abgespalten („Demethanierung“). Durch die gleiche Reaktion kommt man vom Dihydroisophoron zum m-Xylol ( $\text{R} = \text{H}$ ). Das Verfahren ist für kleine und große Ansätze geeignet und liefert bei guten Ausbeuten Aromaten von hoher Reinheit. (J. org. Chemistry **19**, 922 [1954]). —Be. (Rd 309)

**Alkoxy-acetylene** stellen G. Eglinton, E. R. H. Jones, B. L. Shaw und M. C. Whiting dar. Sie geben Dialkylchloracetale zu Natrium in flüssigem Ammoniak, dampfen das Ammoniak ab und destillieren. Das Destillat wird neutralisiert und über eine Kolonne redestilliert. Aus Diäthylchloracetal z. B. entsteht in 61 % Ausbeute Äthoxyacetylen (Kp 50–52 °C). Die bisher nur schwer zugänglichen Alkoxyacetylene besitzen erhebliche Bedeutung als Ausgangsprodukte für weitere Reaktionen. Sie sind bei 0 °C wochenlang beständig und bequem zu handhaben. Alkylierung der Natrium-Verbindungen in situ mit Alkylhalogeniden, Behandeln mit Hg/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verseifen gibt Carbonsäuren. Methoxyacetylen reagiert schon unterhalb Raumtemperatur mit zahlreichen Carbonsäuren unter Bildung von Anhydriden und Methylacetat. Dies dürfte die mildeste bisher bekannte Methode zur Überführung einer Säure in ihr Anhydrid sein. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 1860). —Be. (Rd 264)

**Cis-trans-Isomere Butatriene** stellten Richard Kuhn und K. L. Scholler dar. Die Voraussetzung J. H. van't Hoff's (1874), daß unsymmetrisch substituierte Butatriene in cis-trans-Isomeren Formen auftreten sollten, haben nun die Autoren am Bis-[2-nitrodiphenyl]-butatrien Ia, b als richtig erwiesen. Durch Reduktion des aus Acetylen und 2-Nitrofluoronon erhältlichen Diols II mittels Phosphortribromid in Pyridin wurde das Isomerengemisch von I erhalten, aus dem sich auf chromatographischem Wege 2 isomere



Formen kristallisiert gewinnen ließen. Die beiden kristallographisch und im UR-Spektrum verschiedenen Formen lagern sich leicht ineinander um (Halbwertszeit 60 min bei 20 °C). Eine Aussage, welches die cis- bzw. trans-Form ist, war noch nicht mit Sicherheit möglich. (Chem. Ber. 87, 598 [1954]). —Bm. (Rd 300)

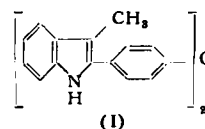
Eine Synthese  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone beschreibt R. N. Lacey. Diese Verbindungen erhält man aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aldehyden bzw. -Ketolen in brauchbaren Ausbeuten durch Einwirkung von Diketen in siedendem Toluol unter Katalyse von tert. Aminen. Diketen bildet primär den entspr. Acetessigester, der sich auf dem Wege intramolekularer C-Alkylierung der Acetessigester-Komponente durch die Carbonyl-Gruppe der Alkohol-Komponente cyclisiert. Wasserabspaltung ergibt das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Lacton. Anstelle der  $\beta$ -Carbonyl-alkohole waren auch o-Carbonyl-substituierte Phenole der Reaktion zugänglich, die in diesen Fällen zu Cumarin-Derivaten führte. Es wurden mit Diketen umgesetzt: Diacetone-alkohol,  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-propionaldehyd,  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\gamma$ -dimethyl-valerianaldehyd, Salicyl-aldehyd, o-Oxy-acetophenon, sowie einige Acyloine. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 816). —V. (Rd 217)

Eine gravimetrische Bestimmungsmethode für Murexid beschreiben J. H. Moser und M. B. Williams. 40–120 mg Murexid werden mit 3,5 ml 1 m Calciumnitrat-Lösung und 16,5 ml Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten wird durch Zugabe von Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt. Bei diesem pH fallen von 100 mg reiner Substanz 99,5 % aus. Der in Lösung gebliebene Rest kann bei größeren Ansprüchen an die Genauigkeit unter Verwendung einer als weitgehend rein bekannten Probe als Testsubstanz photometrisch durch Messen der Extinktion des Filtrates bei 485 m $\mu$  bestimmt werden. Nach Trocknen bei 110 °C wird der Niederschlag gewogen, F = 0,8792. Das Verfahren gestattet, die Reinheit der recht unterschiedlichen Handelsprodukte zu bestimmen. (Analytic. Chem. 26, 1167–1168 [1954]). —Bd. (Rd 272)

**Neopentyl-chlorid und -bromid in eindeutiger Reaktion** erhielten L. H. Sommer, H. D. Blankmanh und P. C. Miller. Diese zum Studium von Umlagerungen des Kohlenstoffskeletts bei anionischer Substitution interessanten Verbindungen lassen sich aus Triäthyl-neopentoxysilan mit PBr<sub>3</sub> bzw. SOCl<sub>2</sub> bei Gegenwart von Chinolin-hydrobromid oder aus Neopentylalkohol und PBr<sub>3</sub> bei Gegenwart eines Überschusses von Chinolin ohne Veränderung des Kohlenstoff-Skeletts gewinnen. (J. Amer. chem. Soc. 76, 803 [1954]). —V. (Rd 215)

Eine Vereinfachung der Wolff-Kishner-Reduktion gibt G. Lock an. Man kocht die zu reduzierende Oxo-Verbindung kurze Zeit mit Hydrazinhydrat am Rückflußkühler und trägt in das etwas erkaltete Reaktionsprodukt gepulvertes KOH ein und erhitzt erneut bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung. Es gelang so, zahlreiche Oxyoxo-Verbindungen innerhalb 1 bis 3 h bequem im offenen Gefäß mit einer Ausbeute von 80–90 % zu den entsprechenden alkylierten Oxyverbindungen zu reduzieren. (Mh. Chem. 85, 802 [1954]). —Bm. (Rd 301)

**Synthesen von o- und p-phenolischen halogenierten Ketonen** beschreiben Ng. Ph. Buu-Hoi, Ng. D. Xuong und D. Lavit. o-Halogen-anisole können nach Friedel-Crafts mit den betr. Säurechloriden umgesetzt und die Methyläther mit Pyridin-hydrochlorid gespalten werden. Man gelangt so zu 4-Acyl-2-halogenphenolen, die durch Halogen zu 4-Acyl-2,6-di-halogenphenolen überführt werden. 4-Oxy-3,5-dijod-propionphenon z. B. war durch Halogenierung von 4-Oxypropionphenon mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd zugänglich. Die meisten kernhalogenierten Ketone behielten ihr Halogen auch bei der Phenylhydrazon-Bildung und der Fischer-Cyclisierung zu den betreffenden Indol-Derivaten. Auch das 4,4'-Di-(3-methyl-2-indolyl)-diphenyloxyd (I) war aus dem 4,4'-Dipropionyl-diphenyloxyd derart zugänglich.



Kernhalogenierte Oxybenzophenone sowie ihre Furan- und Thiophen-Analogen zeigten beträchtliche tuberkulostatische Wirkung in vitro, die allerdings bei Anwesenheit von Bluterum herabgesetzt wird. (J. Chem. Soc. [London] 1954, 1034). —V. (Rd 216)

Das natürliche Vorkommen von Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen wurde von Shorland sichergestellt. Mit Ausnahme von Isovaleriansäure, die im Depotfett der Delfine und Tümmel enthalten ist, galten diese Fettsäuren, besonders die höheren bis jetzt als entschieden unnatürlich. Gegenteilige Behauptungen sind immer wieder bestritten worden. Es ist jetzt aber gelungen, nicht nur ungeradzählige, flüchtige Fettsäuren (C<sub>3</sub>–C<sub>9</sub>) aus Ochsenfett (Nierenfett?), sondern vor allem auch höhere, z. B. n-Heptadecansäure aus hydriertem Hammeltalg und n-Pentadecansäure aus dem gleichen Material, sowie hydriertem Haifisch-Leberöl und aus Butterfett in reiner Form zu isolieren. Biologisch bedeutungsvoll, aber noch völlig unklar, dürfte die Tatsache sein, daß diese ungeradzähligen Fettsäuren häufig in äquimolarer Menge mit einer benachbarten, geradzähligen angetroffen wurden. (Nature [London] 174, 603 [1954]; s. a. Hansen, Shorland u. Cooke, ebenda 174, 39 [1954] u. Hansen u. McInnes, ebenda 173, 1093 [1954]). —Mö. (Rd 324)

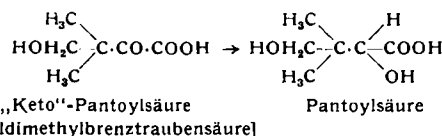
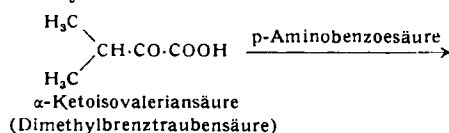
$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -aminopimelinsäure und ihr Lacton konnten A. I. Virtanen, E. Uksila und E. J. Matikkala in alkoholischen Extrakten aus *Asplenium septentrionale* (Farn) nachweisen. Sie erhielten daraus ein Papierchromatogramm mit zwei Flecken unbekannter Verbindungen (X und Z). Bei 24stündiger Hydrolyse mit 1n HCl bei 108 °C verschwindet X, und Z wird größer. Umgekehrt kann Z durch 2stündiges Kochen mit 5proz. SodaaLösung großenteils in X zurückverwandelt werden. Die Aminosäure X ist sauer (Papier-elektrophorese) und kann zusammen mit den anderen sauren Aminosäuren durch Behandeln des alkoholischen Extraktes mit Amberlite IR-4 B abgetrennt werden. Bei der Hydrolyse dieser Fraktion mit HCl wird X wieder in Z verwandelt, das schließlich auf chromatographischem Wege gereinigt und in Substanz isoliert werden konnte. Es erwies sich als das Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -aminopimelinsäure (Fp 226–227 °C (Zers.)), während X die freie Säure selbst ist. Reduktion mit H<sub>2</sub> und Phosphor gibt  $\alpha$ -Aminopimelinsäure, Oxydation des desaminierten Lactons mit KMnO<sub>4</sub> in saurer Lösung führt zu Bernsteinsäure. Die beiden Verbindungen stellen einen bisher in der Natur unbekannten Typ von Aminosäuren dar; sie kommen auch in anderen *Asplenium*-Arten vor. (Acta Chem. Scand. 8, 1091 [1954]). —Be. (Rd 308)

**$\alpha$ -Aminopimelinsäure** wurde von A. I. Virtanen und A. Berg erstmalig in der Natur entdeckt und zwar in *Asplenium septentrionale* (Farn-Art). Alkoholische Extrakte aus dieser Pflanze zeigten im 2-dimensionalen Papierchromatogramm neben anderen Aminosäuren einen Fleck, dessen Lage auf  $\alpha$ -Aminopimelinsäure schließen ließ. Tatsächlich wurde zugesetzte  $\alpha$ -Aminopimelinsäure in den Chromatogrammen an derselben Stelle wiedergefunden und war nicht abzutrennen. Papierelektrophorese ließ auf eine saure Aminosäure schließen. Es scheint gesichert, daß es sich um  $\alpha$ -Aminopimelinsäure handelt, auch wenn diese wegen der geringen Mengen Pflanzenmaterial noch nicht in Substanz dargestellt werden konnte. (Acta Chem. Scand. 8, 1085 [1954]). —Be. (Rd 307)

Die quantitative Bestimmung von Pflanzeninhaltsstoffen nach Trennung durch Papierchromatographie ist häufig erschwert durch die geringe Menge Substanz, die in den einzelnen Zonen oder Flecken vorliegt. H. Erbring und P. Patt umgehen diese Schwierigkeit, indem sie die Substanz in einem Tsweet-Röhrchen an Papierpulver vortrennen und erst dann auf ein Rundfilter aufgeben. Sie erhalten so sehr konzentrierte und scharf abgetrennte Ringe und können bis zu 2 ml Lösung oder 2 g Festsubstanz auftrennen. Eine einfache Apparatur wird beschrieben, mit deren Hilfe quantitative Bestimmungen von Ascorbinsäure, Glycosiden, Alkaloiden und Aminosäuren in pflanzlichem Material gelangen. (Naturwiss. 41, 216 [1954]). —Be. (Rd 198)

Ein neues gegen Protozoen wirksames Antibiotikum: Anisomycin (Handelsname Flagecidin) wurde bei Chas. Pfizer & Co. von Sobin und Tanner aus 2 verschiedenen *Streptomyces*-Arten isoliert. Nach 2 Gegenstromverteilungen fällt es bereits kristallisiert an und läßt sich durch weitere Kristallisation in langen weißen Nadeln, Fp 140–141 °C, rein gewinnen. Es hat die Bruttoformel  $C_{14}H_{19}ON_4$ , besitzt optische Aktivität und ist eine innerhalb eines weiten pH-Gebietes stabile Substanz. Weiterhin wurde es durch UV- und Infrarot-Spektrum charakterisiert. Anisomycin erwies sich *in vitro* als hochaktiv gegenüber *Trichomonas vaginalis* und *Endamoeba histolytica*. *In vivo*-Versuche sind noch nicht abgeschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 76, 4053 [1954]). —Mö. (Rd 328)

Die Rolle der p-Aminobenzoesäure bei der Pantothenäure-Synthese<sup>1)</sup> konnte von Purko, Nelson und Wood mit einem Stamm von *Bacterium linens* näher festgelegt werden. Dieser Stamm benötigt interessanterweise Pantothenäure oder p-Aminobenzoesäure zum Wachstum. Pantoylsäure oder „Keto“-Pantoylsäure (Formyl-dimethyl-brenztraubensäure) sind ebenfalls aktiv, nicht aber  $\alpha$ -Ketoisovaleriansäure (Dimethyl-brenztraubensäure) oder Valin.  $\alpha$ -Ketoisovaleriansäure hat aber p-Aminobenzoesäure-sparende Wirkung. Ferner wird die Wachstumshemmung durch Sulfanilamid oder Salicylsäure bei diesem Stamm kompetitiv durch p-Aminobenzoesäure, schwächer durch  $\alpha$ -Keto-isovaleriansäure, nicht-kompetitiv durch „Keto“-Pantoylsäure, Pantoylsäure und Pantothenäure aufgehoben. Daraus muß geschlossen werden, daß p-Aminobenzoesäure im Zuge der biologischen Pantothenäure-Synthese:

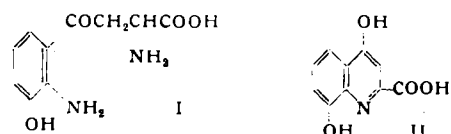


für die Formylierung der  $\alpha$ -Ketoisovaleriansäure zu „Keto“-pantoylsäure wesentlich ist. (J. biol. Chemistry 207, 51 [1954]). —Mö. (Rd 255)

Quantitative Trennung von Oligogalacturonsäuren an Ionenaustauschern beschreiben R. Derung und H. Deuel. Eine Säule wird mit Dowex 3 in der Formiat-Form gefüllt, mit der Lösung eines in seiner Zusammensetzung bekannten Gemisches von Mono-, Di-, Tri- und Tetragalacturonsäuren beladen und mit Ameisensäure steigender Konzentration eluiert. Der Uronsäuregehalt der Eluate wird kolorimetrisch mit phenolischer Dinitrosalicylsäure bestimmt und papierchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft. Das Verfahren gestattet, die Komponenten der ursprünglichen Lösung vollständig zu trennen und mit Ausbeuten von 89–98 % zurückzugewinnen. (Helv. chim. Acta 37, 657 [1954]). —Hn. (Rd 219)

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 65, 603 [1953].

Über Ommochrome berichten A. Butenandt, U. Schiedt, E. Bieker und P. Kornmann. Diese Farbstoffe kommen auch in den Schlupfsekreten bestimmter Schmetterlinge vor. Ihre Bildung verläuft vom Tryptophan aus über die Zwischenprodukte Kynurenin und 3-Oxykynurenin (I). Aus den Schlupfsekreten von *Vanessa urticae* gelang die Isolierung und Reindarstellung von Xanthommatin (gelbbraun), Rhodommatin (rot) und Ommatin C (rotviolett). Xanthommatin zeigt ein charakteristisches Redoxverhalten, es wird von  $\text{SO}_2$  zu purpurnem Hydroxanthommatin reduziert, stark doppelbrechenden Kristallen, die bis 350 °C nicht schmelzen. Lösungen von Hydroxanthommatin sind nur in einem engen pH-Bereich um 5,5 gegen Luftoxydation beständig, in stärker alkalischem oder saurem Milieu werden sie zu Xanthommatin oxidiert. Rhodommatin und Ommatin C zeigen dieses Verhalten nicht, sind aber sonst dem Xanthommatin ähnlich. Alle geben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv violette Halochromie, sind dialysabel und unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. In alkalischer Lösung werden sie abgebaut. Eine genauere chromatographische Untersuchung der Abbauprodukte und ein Vergleich mit den alkalischen Abbauprodukten des 3-Oxykynurenins (I) zeigt, daß Rhodommatin und Xanthommatin strukturell eng mit diesem verknüpft sind. Aus allen dreien konnte beim Abbau



Xanthurensäure (II) isoliert werden. Beim fermentativen Abbau mit Kynureninase entsteht L-Alanin, womit bewiesen ist, daß in den Farbstoffen die  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -oxobuttersäure-Seitenkette des Oxykynurenins unverändert vorliegt und die Xanthurensäure erst beim alkalischen Abbau aus diesem gebildet wird. (Liebigs Ann. Chem. 586, 217 u. 229 [1954]). —Be. (Rd 197)

Die Umwandlung von Uracil in Thymin ist in ruhenden Zellen von *Bacillus subtilis* möglich, wie D. V. Rege und A. Sreenivasan fanden. Glycin und — in geringerem Maße — Serin, Threonin und Sarkosin beschleunigen diese Umwandlung. Es wird angenommen, daß aus diesen Verbindungen die Methyl-Gruppe des Thymins stammt. Ein noch unbekanntes Oxydationsprodukt des Vitamins  $\text{B}_{12}$  und Aminopterin hemmen die Umwandlung. (J. biol. Chemistry 208, 471–476 [1954]). —Sz. (Rd 258)

Bioctinase, ein Enzym, das Bioctin<sup>2)</sup> hydrolytisch spaltet, wurde von Wright, Driscoll und Boger besonders reichlich in Blutplasma, in sehr viel geringerer Menge in Bakterien gefunden. Sie wirkt optimal im pH-Bereich 6,0–6,7 und wird durch SH-Verbindungen, besonders BAL aktiviert. Die Konzentration des Enzyms im Plasma ist so hoch, daß praktisch nur Biotin im Blut vorkommen sollte. Nach mikrobiologischen Differential-Testen ist die Bioctin-Menge im Blut auch sehr gering. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß Bioctin die Vorstufe eines Biotin-„Koferments“ darstellt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 86, 335 [1954]). —Mö. (Rd 256)

Die Zusammensetzung von Mycobactin, einem Wachstoffs für *Mycobacterium johnei*, wurde von Snow teilweise aufgeklärt. Sein Vorkommen in Humanstämmen von *M. tuberculosis* war schon 1913 von Tuort und Ingram<sup>3)</sup> gefunden worden. Die Isolierung aus *M. phlei* gelang kürzlich in Form des kristallisierten Al-Komplexes<sup>4)</sup>. Die freie Verbindung, die die Summenformel  $\text{C}_{47}\text{H}_{75}\text{O}_{10}\text{N}_5$  besitzt, konnte bisher nur in gelatinösem Zustande erhalten werden. Nach saurer Hydrolyse von Mycobactin wurden jetzt neben 1 Mol Serin 2 Mole einer neuen reduzierenden Aminosäure gefunden, die sich als L-2-Aminohexan-6-hydroxamsäure identifizieren ließ. Des weiteren wurden isoliert: trans-Octadec-2-ensäure, eine noch nicht in ihrer Konstitution erkannte aliphatische Säure vom Mol.-Gew. 130, sowie 2-Oxy-6-methyl-benzoesäure; je nach Art der Hydrolyse auch m-Kresol und 2-Oxy-6-methylbenzamid. m-Kresol entsteht durch Decarboxylierung der Oxymethylbenzoesäure, da gleichzeitig Entwicklung der äquivalenten Menge Kohlendioxyd beobachtet wird. Das Amid liegt sicherlich nicht als solches in der Molekel vor, denn der gesamte N-Gehalt ist schon in den beiden Aminosäuren enthalten. Sein Auftreten läßt vielmehr auf eine Peptid-artige Bindung zwischen Oxymethylbenzoesäure und einer der beiden Aminosäuren schließen. (J. chem. Soc. [London] 1954, 2588). —Mö. (Rd 325)

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 64, 287 [1952].

<sup>3)</sup> Zbl. Bakteriell. (Abt. 1 Orig.) 73, 277 [1914].

<sup>4)</sup> Biochemic. J. 55, 596 [1953].