

am 8. Februar 1955

E. L. HIRST, Edinburgh: *Some recent developments in the chemistry of the polysaccharides.*

Die Methylierungsmethodik hat für die Strukturermittlung der Polysaccharide durch die chromatographische Analyse sehr an Bedeutung gewonnen. Der Überjodsäure-Abbau und die Grenzen der aus ihm möglichen Aussagen sind wesentlich durch die Methode von Barry erweitert worden:

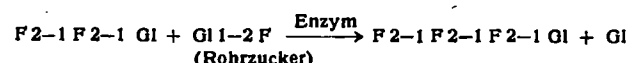
a) Das mit Überjodsäure oxydierte Polysaccharid wird dabei durch Phenylhydrazin in den oxydierten Teil und den nicht angegriffenen Teil aufgespalten.

b) Durch Reaktion der durch die Überjodsäure entstandenen Aldehyd-Gruppen mit Iso-nicotinsäure-hydrazid oder Thiosemicarbazid werden unlösliche Produkte erhalten, deren N- bzw. N- und S-Gehalt Aufschluß über die Anzahl der Angriffspunkte liefert. Dieses Verfahren trug zur Strukturaufklärung verschiedener Polysaccharide bei, wo dies nach den älteren Methoden nicht möglich war (z. B. Gummi arabicum).

Von den Hemicellulosen sind die Xylane, die in Hölzern, Stroh- und Grasarten weit verbreitet sind, am besten untersucht. Aus Espartogras wurde ein Xylan isoliert, das nur β -Xylose-Reste, im wesentlichen in 1,4-Stellung verknüpft, enthält. (Die Struktur ist der Cellulose sehr ähnlich, es treten aber wahrscheinlich Verzweigungen auf). Ein anderes Xylan aus Esparto enthält Arabo-furanose-Reste als Seitenketten. Glucuronsäure wurde in den Seitenketten von Weizenstroh-xylan, und 4-Methyl-glucuronsäure im Buchenholzxytan gefunden. Im Xylan aus der Algenart *Rhodymena palmata* kommen in der Hauptkette neben 1,4-Bindungen auch 1,3-Bindungen vor. Dieser verschiedene Bindungstyp in der Hauptkette wurde auch im β -Glucosan (besteht nur aus β -Glucose-Resten), das in reiner Form aus Gerste erhalten wurde, gefunden. ϵ -Galactan, welches bisher noch nicht rein isoliert werden konnte, weist eine weitere Besonderheit auf. Bei der partiellen Hydrolyse wurde furanoide Arabinose gebunden an pyranoide gefunden.

Fructosane sind ganz oder fast ganz (geringe Mengen D-Glucose) aus Fructose-Resten aufgebaut und können nach Art der Bindung unterteilt werden:

1.) Die eine Gruppe enthält die Fructofuranose-Reste in 1,2-Stellung verknüpft. Die Molekel ist kettenförmig (Inulin). Möglicherweise erfolgt die Bildung von Fructosanen in der Natur mit Hilfe von Transfructosidasen.



2.) Die zweite Gruppe der Fructosane enthält die Fructose-Einheiten in 2,6-Stellung gebunden. Vertreter finden sich in Blättern verschiedener Gräser und ähnlicher Pflanzen. Die Ketten haben sehr unterschiedliche Längen von $n = 3-30$.

3.) Im Triticin kommen beide Bindungstypen vor. Möglicherweise ist die Molekel ringförmig.

Die Pflanzengummi-Arten und Pflanzenschleime besitzen äußerst komplizierte Strukturen. Sie gewinnen an Bedeutung, da sie im Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit mit den Bakterien-Polysacchariden besitzen. Als Bausteine wurden häufig verschiedene Hexosen u. a. auch D-Galactose, 6-Desoxy-hexosen, Pentosen, darunter auch L-Arabinose in pyranoider Form und die Uronsäuren der D-Galactose und D-Glucose bzw. deren 4-Methyläther gefunden. Eine exakte Strukturbestimmung ist noch unmöglich, es scheint

aber, daß die Hauptketten zum größten Teil aus Galactose-Resten, in 1,3- und 1,4-Stellung verknüpft, bestehen. An diese schließen sich komplizierte Seitenketten an. Einzelheiten der Strukturen von Pflanzen-Gummi-Arten wurden beim Gummi arabicum und den Gummi aus der Damascener-Pflaume besprochen. [VB 662]

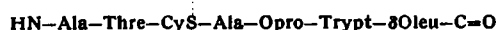
Kolloquium der T. H. Darmstadt

am 1. Februar 1955

T. H. WIELAND, Frankfurt/M.: *Die Konstitution des Phalloidins.*

Phalloidin, einer der giftigen Inhaltsstoffe des grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*) ist von H. Wieland und seiner Schule in München 1936-1945 als cyclisches Peptid erkannt worden. Im Hydrolysat wurden damals ein Cystein, zwei Alanine, zwei allo-Oxyproline und ein α -Oxytryptophan aufgefunden. Die Fortsetzung der Untersuchungen nach 1945 durch den Vortr. ergab, daß an Stelle von einem Oxyprolin ein Threonin im Phalloidin enthalten ist und der Schwefel des Cysteins mit dem α -Kohlenstoff des Tryptophans in einem Strukturelement $-N-\overset{\overset{H}{\parallel}}{C}-S-$ vorliegt, das bei der Hydrolyse Oxytryptophan und Cystein $-N-\overset{\overset{H}{\parallel}}{C}-OH + HS-$ liefert. Synthetisch konnten in letzter Zeit derartige Verbindungen, z. B. α -Thiomethyl-indolylessigsäure gewonnen werden¹⁾, die genau dasselbe Absorptionspektrum wie Phalloidin haben. Aus dem Vergleich der Extinktion dieser Modellspezies mit der des Toxins ergab sich, unter der berechtigten Zugrundelegung gleicher Extinktionen der gleichen Chromophore, für den Naturstoff ein Mol-Gew. von 880. Gegenüber diesem bleibt für die Summe der oben genannten, isolierten Bausteine ein Defizit von ~ 150 , das einer unerkannten weiteren Bausteinkomponente zukommen mußte. Tatsächlich fand man im Hydrolysat des Giftstoffs durch Papierelektrophorese eine zur Kathode wandernde, Ninhydrin-positive Verbindung, die wegen ihrer mit Alanin und Threonin ähnlichen R_f -Werte der Suche im Papierschichtogramm entgangen war. Diese konnte aus 30 Hochspannungsschichtogrammen isoliert und als kristallisiertes Hydrochlorid (50 mg) gewonnen werden. Sie erwies sich als das Salz einer Lactonbase $C_{24}H_{31}O_8N$ -HCl, die bei kurzer Alkalibehandlung in die neutrale Aminosäure $C_{24}H_{31}O_8N$ überging, die somit eine γ - oder δ -Oxy-Verbindung sein mußte. Die Aufklärung der Konstitution gelang an dem verfügbaren Material; dabei erwies sie sich als α -Amino- γ , δ -dioxycapronsäure. Im Phalloidin liegt der Baustein aber als H_2O -ärmeres Gebilde (β , γ -ungesättigt) vor. Für diese α -Amino- δ -oxy-brenz-terebinsäure wird der Name δ -Oxyloucin, für die isolierte Verbindung δ -Oxyloucin-hydrat vorgeschlagen.

Bei der Partialhydrolyse des Phalloidins öffnet sich der Peptid-Ring vorzugsweise an der CO-Gruppe dieser Säure auf Grund ihrer Lactonisierungstendenz. Das so erhaltene ungiftige offene Phalloidin konnte nach Edman über die Phenylisothiocyanate \rightarrow Hydantoine stufenweise abgebaut werden, woraus die Aminosäure-Reihenfolge als



resultierte. Die Querlinien stellen die Bindungen im Phalloidin dar, dessen Konstitution somit ermittelt ist. [VB 663]

¹⁾ Th. Wieland, O. Weiberg, E. Fischer u. G. Hörlein, Liebigs Ann. Chem. 587, 146 [1954].

Rundschau

Die Bestimmung des Bors auf flammenphotometrischem Wege haben J. A. Dean und C. Thompson studiert. Da die verschiedenen bei der Anregung in der Flamme emittierten Banden sich überlappen, ist die Messung im Emissionsmaximum der einzelnen Banden (verwendet werden 492, 518, 546 m μ) nicht gegen die Emission des reinen Lösungsmittels möglich, sondern geschieht durch Vergleich der Emission in den Bandenmaxima gegen die Emission in den Minima zwischen den einzelnen Banden, die bei 482, 505 und 536 m μ liegen. Die Emission des in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme angeregten Bors wird durch Zugeben von organischen Lösungsmitteln zu der wässrigen Lösung erheblich gesteigert. Verff. arbeiten in einer Lösung, die gleiche Volumteile Wasser und Methanol enthält. Sie können so 2-30 mg B je 100 ml Lösung mit der bei flammenphotometrischen Bestimmungen üblichen Genauigkeit bestimmen. Die durch die Anwesenheit verschiedener Anionen und Kationen hervorgerufenen Störungen werden untersucht. Diese Störungen sind in einer Reihe von Fällen beträcht-

lich, lassen sich aber z.T. in gewissen Grenzen durch Auswahl eines geeigneten Maximum-Minimum-Paares für die Messung beseitigen. Beleganalysen an einigen Bormineralien zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den flammenphotometrisch und den titrimetrisch gefundenen Werten. Der Zeitbedarf des Verfahrens ist gering. (Analytic. Chem. 27, 42-46 [1955]). —Bd. (Rd 458)

Die kolorimetrische Bestimmung von Nb in Tantal nach der Rhodanid-Methode wurde von M. N. Bukhsch und D. N. Hume überprüft. Die wesentlichen Fehlerquellen dieses Verfahrens sind: unvollständige Extraktion des Nb aus der wässrigen Phase nach Zusatz von KSCN und SnCl₄ mit Äther und Verluste an Nb bedingt durch Hydrolyse des Ta. Kontrollen mit radioaktivem ⁹³Nb ergaben, daß die besten Ergebnisse erhalten werden, wenn die Konzentration an SCN⁻ in der wässrigen Phase stets groß gehalten wird und alles getan wird, um eine Hydrolyse des Ta zu vermeiden. — Die mit K-Pyrosulfat aufgeschlossene Probe wird mit 10proz.

wässriger Weinsäurelösung gelöst. Zu 1–2 ml dieser Lösung, enthaltend 1–50 µg Nb, werden in der genannten Reihenfolge 5 ml 20proz. KSCN-Lösung, 2 ml 15proz. SnCl₂-Lösung (1 m an Weinsäure), 5 ml 9 m Salzsäure (1 m an Weinsäure) gegeben. Nach jedem Reagenszusatz gut durchmischen. Nach 5 min wird mit 5 ml Äther extrahiert. Zur wässrigen Phase gibt man dann 1 ml 9 m Salzsäure und 0,7 ml 50proz. KSCN-Lösung, um die ursprüngliche Reagenzkonzentration wiederherzustellen, extrahiert erneut mit 5 ml Äther und mißt nach dem Auffüllen bei 385 mµ. Das Verfahren ist anwendbar bei Mengenverhältnissen Ta: Nb bis zu 100:1. (Analytic. Chem. 27, 116–118 [1955]). —Bd. (Rd 455)

Eine gleichzeitige Bestimmung von Fe(II) und Fe(III) mittels o-Phenanthrolin beschreiben A. E. Harvey, J. A. Smarts und E. S. Amis. In Lösungen von pH 4, die mit K-Biphtalal gepuffert sind, liegt das Absorptionsmaximum des Fe(II)-o-Phenanthrolin-Komplexes bei 512 mµ, der entsprechende Fe(III)-Komplex zeigt hier eine sehr geringe Extinktion. Bei einer Wellenlänge von 396 mµ sind die Extinktionskoeffizienten des Fe(II)- und des Fe(III)-o-Phenanthrolin-Komplexes dagegen gleich. Mißt man also zunächst bei 396 mµ, so kann aus diesem Wert die gesamte Menge an Eisen, die in der Probe vorhanden ist, bestimmt werden. Eine anschließende Messung bei 512 mµ gibt dann den Fe(II)-Gehalt der Probe an. Der Einfluß einer größeren Zahl von Anionen und Kationen auf dieses Bestimmungsverfahren wird untersucht. Die Zahl der störenden Substanzen ist relativ gering. (Analytic. Chem. 27, 26–29 [1955]). —Bd. (Rd 452)

Die Isolierung und Reinigung von Scandium beschreibt R. C. Vickery. Die Aufarbeitung geschieht aus norwegischem Thorveitit-Mineral durch Aufschluß mit Chlor bei hoher Temperatur oder aus Wolframit-Rückständen durch Fällung als Silicofluorid. Durch Überführung in Tartrate und deren Zersetzung durch Säuren wird eine konzentrierte So-Lösung von 80–90 % Reinheit erhalten. Weitere Reinigung ist durch Ionenaustauscher möglich. Die Trennung von Thorium und von Lanthaniden mit verschiedenen Eluierungsmitteln wie Hydrazin-N,N'-diacetat und Äthylendiamintetraessigsäure wird untersucht. Der für die Trennung optimale pH-Wert wurde experimentell ermittelt. (J. Chem. Soc. [London] 1955, 245). —Be. (Rd 486)

Die Konstitution des Ammoniumhydroperoxyds (I) untersuchten A. Simon und H. Kriegsmann. Sie fanden auf raman-spektroskopischem Wege, daß I nur in festem Zustand als echtes Ammoniumsalz [NH₄]⁺ [O₂H]⁻ vorliegt. Wird I geschmolzen oder gelöst, so tritt eine Strukturänderung ein und I geht in eine Additionsverbindung NH₃·H₂O₂ über. (Naturwiss. 42, 14 [1955]). —Bm. (Rd 450)

Die ersten Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen stellten O. Glämsner, Hans Schröder und H. Haeseler dar. Bei der Einwirkung von AgF₃ auf S₄N₄ wurde eine Verbindung S₄N₄F₄ erhalten, die in verd. warmer Natronlauge gemäß S₄N₄F₄ + 12 H₂O → 4 NH₄F + 4 H₂SO₃ hydrolysiert und der die Konstitution I zugeschrieben wird. Als Nebenprodukte entstanden eine gasförmige (wahrscheinlich SNF) und eine feste Substanz, die ebenfalls Schwefel, Stickstoff und Fluor enthält. Bei geeigneter Arbeitsweise konnte als weitere gasförmige Substanz SN₂F₂ (Kp –11 °C) isoliert werden. (Naturwiss. 42, 44 [1955]). —Bm. (Rd 451)

Nitrosylchlorid zeigt in flüssigem Zustand Eigenionisation. J. Lewis und R. G. Wilkins fanden, daß zwischen NOCl und mit ³⁶Cl angereichertem Tetramethyl- bzw. Tetraäthylammoniumchlorid bei –5 °C innerhalb 10 und bei –36 °C innerhalb 3 min vollkommener Austausch des Chlors stattfindet. Dieser Befund wird als Bestätigung einer Eigenionisation gemäß NOCl ⇌ NO⁺ + Cl⁻ angesehen. (J. chem. Soc. [London] 1955, 56). —Bm. (Rd 449)

Tetrakis-(trimethylsiloxy)-titan (Trimethyl)silyl-(titanat) konnten W. D. English und L. H. Sommer darstellen. NH₃-Gas wird durch eine Lösung von Trimethylsilanol in trockenem Benzol geleitet und langsam TiCl₄ zugetropft. Die exotherme Reaktion wird nach dem Eintropfen durch einstündiges Kochen unter Rückfluß beendet. Von ausgeschiedenem NH₄Cl wird abgesaugt, Benzol und nicht umgesetztes Trimethylsilanol abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Man erhält 18 % Ausbeute an Trimethylsilyl-titanat vom Kp_{atm}: 106 °C, eine klare farblose Flüssigkeit (n_D²⁰: 1,4278; d₄²⁰: 0,9078). Durch vorsichtiges Erhitzen auf einem Metallsattel kann die Substanz zu einem fest haftenden Film gebacken werden, der sich dann selbst bei Rotglut nicht sichtbar verändert. (J. Amer. chem. Soc. 77, 170 [1955]). —Be. (Rd 488)

Den Einfluß verschiedener Kraftstoffe auf den Verschleiß von Otto-Motoren untersuchte H. Schildwächter. Versuche an einem Test-Motor mit einem Kraftstoff aus 60 % Motorenbenzin + 40 % Reinbenzol, dem steigende Mengen Thiophen zugefügt wurden, zeigen, daß der Verschleiß der Zylinderlaufbahn bei bis zu 0,3 % S im Kraftstoff praktisch konstant bleibt und erst bei höheren S-Gehalten ansteigt. Eingehend getestet wurden ferner Crackbenzin, Crackbenzin + 20 % Treibstoffspiritus, Crackbenzin + 20 % vergällter Alkohol. Der Verschleiß von Zylinderlaufbüchsen und Kolbenringen war bei den alkohol-haltigen Kraftstoffen deutlich geringer. Auch auf die Beschaffenheit des Schmieröls wirkt sich der Alkohol-Zusatz nicht nachteilig aus. Menge und Zusammensetzung der gebildeten Ölkohle sind in allen drei Fällen annähernd gleich, abgesehen davon, daß der Aschegehalt der Ölkohle aus reinem Benzinbetrieb infolge des höheren Verschleißes höher liegt. Das in den Abgasen enthaltene Verbrennungswasser wurde kondensiert. Seine Analyse zeigt, daß es bei Alkohol-Zusätzen, entgegen früheren Auffassungen, nicht mehr organische Säuren enthält als bei Betrieb mit reinem Benzin (ca. 5 × 10⁻⁴ Mol/100 ml H₂O). (Brennstoff-Chemie 36, 44 [1955]). —Be. (Rd 485)

Eine Berechnung der chromatographischen R_f-Werte aus der chemischen Struktur ist nach E. R. Reichl durch ein einfaches Additionsverfahren möglich. Er führt, da immer 0 < R_f < 1 sein muß, als neue Funktion (1) ein. Für ein bestimmtes Papier und ein

$$(1) \quad R_M = \log \frac{R_f}{1-R_f}$$

bestimmtes Lösungsmittel (für die eine gewisse „Grundkonstante“ in Ansatz zu bringen ist) können die R_M-Werte der einzelnen Atomgruppierungen einer Tabelle entnommen werden, die addiert den R_M-Wert der ganzen Molekel liefern. Beispiel: Milchsäure; Lösungsmittel: Amylalkohol/5n-Ameisensäure 1:1 (Whatman 1, absteigend). Grundkonstante + 0,97, 3 C-Atome je + 0,12, 1 sek. OH –0,50, 1 Carboxyl –0,63. Die Rechnung ergibt also für R_M = + 0,20. Daraus folgt ber. R_f = 0,61; gef. R_f = 0,62. (Mh. Chemie 86, 69 [1955]). —Bm. (Rd 502)

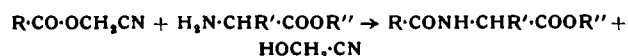
Die Auswertung von Chromatogrammen und Elektrophorese-Streifen wird wesentlich erleichtert, wenn man bei der photometrischen Registrierung ein einfach logarithmisches Diagrammpapier verwendet. Da der Photostrom des Photometers linear von der Absorption, aber logarithmisch von der Extinktion abhängt, kann durch einfaches Auszählen der vom Koordinatennetz gebildeten Rechtecke unter der registrierten Absorptionskurve direkt der prozentuale Anteil der einzelnen Fraktionen erhalten werden. Bei einer photographischen Registrierung des Photometerauschlags läßt sich dasselbe Verfahren anwenden, wenn man auf das erhaltene Photo eine durchsichtige Diagramm-Schablone mit der halblogarithmischen Teilung auflegt und dann die Rechtecke unter der Kurve auszählt. (H.-D. Schulz-Methke, Chemie-Ing.-Techn. 27, 214 [1955]). —Mgl. (Rd 435)

Erdalkalimetall-borhydride als Reduktionsmittel in der organischen Chemie sind wirkungsvoller als die Borhydride des Natriums, Kaliums oder Lithiums. Wie J. Kollonitsch, O. Fuchs und V. Gábor fanden, lassen sich manche Ester mit NaBH₄ und KBH₄ wohl zu prim. Alkoholen reduzieren; viele jedoch nicht, die aber mit Ca(BH₄)₂ ausgezeichnete Ausbeuten liefern. Auch bei Verbindungen, die durch LiAlH₄ nur mit schlechter Ausbeute reduziert werden, sollte man vorteilhaft Ca(BH₄)₂ anwenden: p-Nitrobenzoesäureäthylester liefert 96 % d.Th. an p-Nitrobenzylalkohol. Ca(BH₄)₂ hat weitere Vorteile: Man kann u. U. hydroxylhaltige Lösungsmittel verwenden, die Selektivität ist größer als bei LiAlH₄, es besteht keine Explosions- oder Brandgefahr und schließlich können auch bei alkaliempfindlichen Substanzen die beinahe neutralen Ca(BH₄)₂-Lösungen verwendet werden. (Nature [London] 175, 346 [1955]). —Bm. (Rd 503)

Eine Ladungsumkehr von Polyelektrolyten beobachteten U. P. Strauss, N. L. Gershfeld und H. Spiera durch Verfolgung der elektrophoretischen Beweglichkeit von Polyonien. In Lösungen von Polyvinyl-pyridiniumhalogeniden wandert das Polykation an die Kathode. Bei Zugabe von KBr wird wegen Verminderung des Dissoziationsgrades die Wanderungsgeschwindigkeit kleiner, wird bei weiterer Zugabe gleich null und kehrt dann ihr Vorzeichen um, d. h. das Polyon wandert jetzt zur Anode. Das zeigt, daß außer elektrostatischen Kräften, die Br⁻-Ionen an die Polykationen binden, andere Molekelkräfte wirksam sein müssen, die für die weitere Br⁻-Absorption verantwortlich sind. Kationische Polyseifen sind in dem Gebiet, in dem sich bei KBr-Zugabe die Wanderungs-

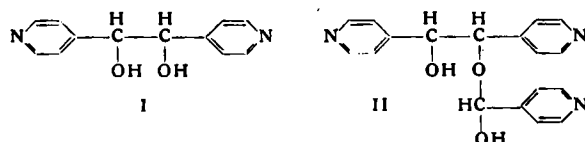
richtung umkehrt, unlöslich. Erst in konzentrierteren KBr-Lösungen lösen sie sich wieder. (J. Amer. chem. Soc. 76, 5909 [1954]). —St. (Rd 447)

Amid- und Peptid-Synthesen mit aktivierten Aminosäureestern beschreiben R. Schwyzer, M. Feurer und B. Iselin. Cyanmethylester reagieren mit Benzylamin in Essigester bei Zimmertemperatur mit 90proz. Ausbeute zum Amid, während Carbäthoxymethylester und p-Nitrobenzylester sich erst in siedendem Essigester umsetzen. Ähnliche Ergebnisse wie mit Benzylamin erhält man mit primären aliphatischen Aminen. Das schwächer basische Anilin reagiert dagegen erst bei längerem Erhitzen. Die Umsetzung läßt sich verbessern durch Zugabe einer äquivalenten Menge der stärkeren Base Trimethylamin, verschlechtern durch Natrium-methylat. Wenn man der Reaktion Essigsäure zusetzt, wird die Ausbeute an Amid beträchtlich erhöht. In relativ konzentrierten Lösungen reagieren die Cyanmethylester mit Aminosäureestern in erstaunlich guter Ausbeute zu Peptid-Derivaten:



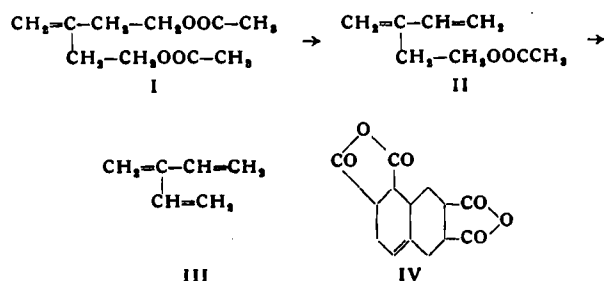
(Helv. Chim. Acta 38, 83 [1955]). —Wi. (Rd 460)

Die Acyloinkondensation einiger Pyridinaldehyde untersuchten W. Mathes, W. Sauerlich und Theo Klein. Während bei den α -Aldehyden dieser Reihe die Einwirkung von Cyanid in normaler Weise zu den Pyridoinen führt, konnten solche aus β - und γ -Pyridinaldehyd nicht erhalten werden. Erhalten wurde dagegen beim γ -Aldehyd das entspr. Dipyridylglykol I. Es gelang nun ein für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs wichtiges Zwischenprodukt II zu isolieren, dem die Struktur eines Halbacetals zukommen soll. Bei der Verseifung mit Wasser geht II leicht in I über.



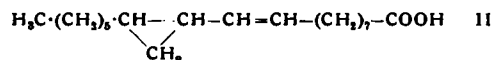
Die präparativ beste Methode um I darzustellen ist die Reduktion des γ -Pyridinaldehydes in wäßriger Suspension mit Zn-Staub. β -Pyridinaldehyd (III) liefert auf diese Weise ebenfalls ein Glykol, jedoch wurde bei der Acyloinkondensation von III eine weder beim α - noch beim γ -Aldehyd entsprechende Reaktion festgestellt. Behandelt man aber III in Acetanhydrid mit KCN, so werden zwei isomere Diacetate des Di- β -pyridylglykols erhalten. Der abnormale Verlauf der Acyloinkondensation von β - und γ -Pyridinaldehyden wird auf das Fehlen der Chelatisierungsmöglichkeiten der in Endiol-Form vorliegenden Pyridoine, wie es beim α -Pyridoin der Fall ist, zurückgeführt. (Chem. Ber. 87, 1870 [1954]). —Bm. (Rd 432)

2-Vinyl-1,3-butadien haben A. T. Blomquist und J. A. Verdol synthetisiert. Das durch Kondensation von Isobutylen mit Formaldehyd erhaltene 3-Methylen-1,5-pentandiol-diacetat (I) spaltet bei 485°C je nach Erhitzungsdauer ein bzw. zwei Molekeln Essigsäure ab (II bzw. III).



III ist eine farblose Flüssigkeit, die leicht polymerisiert. Bei Erwärmen mit Hydrochinon ist ein Dimerisat zu erhalten. Katalytische Hydrierung ergibt 3-Methylpentan, milde oxydative Ozonolyse führt zur Mesoxalsäure. Diensynthese mit zwei Molen Maleinsäureanhydrid ergibt in hoher Ausbeute Verbindung IV, deren Konstitution durch Decarboxylieren und Aromatisierung zu Naphthalin bewiesen wurde. (J. Amer. chem. Soc. 77, 81 [1955]). —Be. (Rd 487)

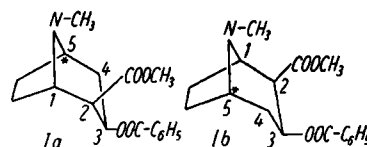
Die Konstitution von Stereulsäure, dem Hauptbestandteil des Kernöls von *Stereulea foetida*, wurde von J. P. Vermer, B. Naht und J. S. Aggarwal festgelegt. Die von Nunn angegebene Konstitution einer 8-[2-n-Octyl-cyclopropen-(1-yl)]-octansäure (I) ist unrichtig. Auf Grund der Bildung eines Dihydro- und Tetrahydro-Derivates folgt die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen oder Doppelbindungen äquivalenten Gruppierungen. Jodzahl (98,2) und Dienzahl (40,3) deuten auf 2 konjugierte Doppelbindungen hin, obgleich das UV-Spektrum im 2200 bis 3200 Å-Bereich keine Bande zeigt. Das UR-Spektrum ergibt eindeutig das Vorliegen eines Cyclopropan-Ringes (9,96 μ) und einer Doppelbindung (6,06 μ). Da der Cyclopropan-Ring sich gegenüber zahlreichen spezifischen Additionsreagenzien als ungesättigt erweist, kann sich ein in Stereulsäure vorhandener Cyclopropan-Ring zusammen mit der Doppelbindung wie ein konjugiertes System verhalten. Aus diesen Befunden ergibt sich die Konstitution II, die auch mit den



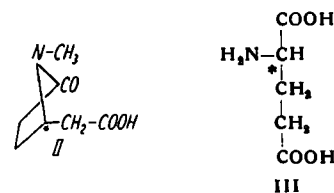
Reduktions- und Oxydationsprodukten vereinbar ist. Die Synthese der Verbindung I aus Stearolsäure und Diazomethan liefert eine Verbindung, die ein von II verschiedenes UR-Spektrum zeigt. (Nature [London] 175, 84 [1955]). —Ma. (Rd 436)

Acetyltrypsin. J. Sri Ram, L. Terminiello, M. Bier und F. F. Nord untersuchten Eigenschaften und Wirkung von acetyliertem Trypsin im Vergleich zu nativem. Acetyltrypsin, das im Gegensatz zum Trypsin in alkalischer Lösung beständig ist, zeigte sich als homogen in der Ultrazentrifuge und als schwach inhomogen bei der elektrophoretischen Wanderung. Isoelektrischer Punkt etwa pH 3,8. Säure- und Wärmestabilität sind geringer als die von Trypsin. Calcium-Ionen stabilisieren beide Fermente. Das pH -Optimum für die Casein-Verdauung wird zu alkalischeren Werten verschoben, wenn das Enzym acetyliert ist. Ovomucoid hemmt Acetyltrypsin, aber schwächer als das unveränderte Enzym; die Hemmung scheint kompetitiv zu sein. (Arch. Biochem. Biophys. 52, 464 [1954]). —Wi. (Rd 459)

Die Konfiguration des Cocains haben E. Hardegger und H. Ott aufgeklärt. Bisher stand offen, ob für die Konfiguration des natürlichen l-Cocains Formel Ia oder Ib, die optische Antipoden darstellen, zutreffend ist. Die aus l-Cocain erhaltene l-Eogoninsäure,



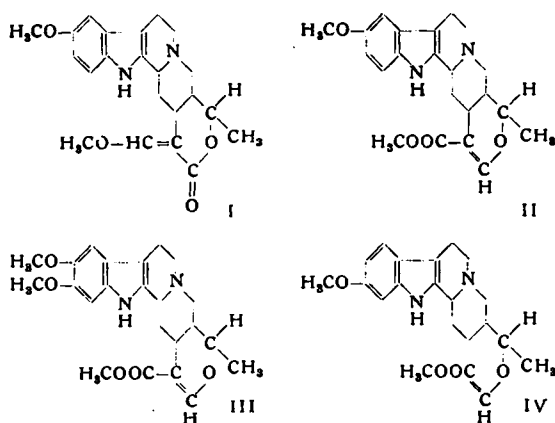
die das aktive Zentrum des Cocains unverändert enthält, war identisch mit synthetischer l-Eogoninsäure (II), die konfigurativ mit l-Glutaminsäure (III) verknüpft werden konnte. Somit muß dem



Cocain Formel Ib zugeordnet werden. (Helv. Chim. Acta 38, 312 [1955]). —Bm. (Rd 448)

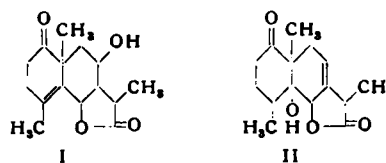
Keimphysiologische Bedeutung eines Peptids in Samen. H. Boriss und Georg Schneider wiesen in *Agrostemma*-Samen ein Peptid papierchromatographisch neben 14 freien Aminosäuren nach. Es setzt sich aus mindestens 13 verschiedenen Aminosäuren zusammen und ist mit keinem der üblichen Eiweißfällungsmittel aus der wäßrigen Lösung fällbar. Untersuchungen zeigten, daß das Peptid erst in einem bestimmten Reifungszustand, der durch die beginnende Braunfärbung der Samenschale charakterisiert ist, synthetisiert wird und sich später fast ausschließlich im Embryo befindet. Vermutlich wird die Substanz, die in beträchtlichen Mengen vorkommt, bei der Keimentwicklung als Quelle für die zur Eiweißbildung erforderlichen Aminosäuren verwendet. (Naturwiss. 42, 103 [1955]). —Wi. (Rd 468)

Vier Alkaloide aus Bittern von *Rauwolfia canescens* isolierten und bestimmten A. Stoll, A. Hofmann und R. Brunner neben α -Yohimbin. Das letztere wurde als Oxalat abgeschieden, die vier anderen durch Chromatographie an Al_2O_3 getrennt. Das Aricin, das als Alkaloid der peruanischen Chinarinde bekannt war, wurde mit Benzol eluiert. Fp 190 °C, Bruttoformel $C_{23}H_{26}O_4N_2$. R. Goutarel u. a. (Helv. chim. Acta 37, 1805 [1954]) leiteten kürzlich die Strukturformel I dafür ab, in der der Ring E als Lactonring formuliert ist, weil die Autoren bei alkalischer Hydrolyse eine Säure isolierten, die sich vom Aricin dadurch unterschied, daß sie 1 H_2O mehr enthielt. A. Stoll und Mitarb. konnten eindeutig zeigen, daß bei der Hydrolyse eine Methoxyl-Gruppe abgespalten wird, und daß die Säure nur eine Methoxyl-Gruppe enthält, Bruttoformel $C_{21}H_{24}O_4N_2$. Sie teilten deshalb dem Aricin Formel II zu. Aricin ist isomer mit Reserpinin. Das mit 0,5 % Alkohol enthaltendem Benzol zuerst eluierte Alkaloid vom Fp 211–212 °C zeigte sich als Isomeres des zuletzt eluierten Reserpilins, $C_{23}H_{26}O_5N_2$. Es wurde Isoreserpinin (III) genannt. Die beiden unterscheiden sich vom Aricin durch eine zusätzliche Methoxyl-Gruppe. Für das mittlere Alkaloid des Benzol-Alkohol-Eluats wurde die Bruttoformel $C_{22}H_{26}O_4N_2$ ermittelt; Fp 225 bis 226 °C. Es enthält zwei Methoxyl-Gruppen und eine C-Methyl-Gruppe und stimmt in vielen Eigenschaften mit Reserpinin (IV) überein, mit dem es isomer ist. Es wurde Isoreserpinin genannt. Die Rauwolfia-Alkaloide sind mit wenigen Ausnahmen



Indol- und Indolin-Derivate. Wahrscheinlich sind Tryptophan und Oxyphenylalanine die Hauptkomponenten beim biogenetischen Aufbau der Indol- und auch der Indolin-Alkaloide. Aus diesen Aminosäuren sind nach Woodward auch die Strychnos-Alkaloide aufgebaut. Auch die gleichartige Substitution des Indol-Systems weist auf eine biogenetische Verwandtschaft zwischen Rauwolfia- und Strychnos-Alkaloiden hin. (Helv. Chim. Acta 38, 270 [1955]). —Wi. (Rd 456)

Als Struktur des ψ -Santonins, eines der aus verschiedenen Artemisia-Arten isolierten Sesquiterpen-lactone, schlagen W. G. Dauben und P. D. Hance I vor. Sie fanden, daß in der ψ -Santonin-Molekel zwei sekundäre Hydroxyl-Gruppen in γ -Stellung zur



Carboxyl-Gruppe der Seitenkette, eine davon in einer Lacton-Gruppierung in Allyl-Stellung zur Doppelbindung, vorliegen, daß diese Doppelbindung, die tetrasubstituiert ist, nicht in dem Ring liegt, an dem das zweite Hydroxyl sitzt. Mit diesen Ergebnissen ist die bis heute diskutierte Strukturformel II nicht vereinbar. (J. Amer. chem. Soc. 77, 606 [1955]). —Bm. (Rd 501)

Pflanzliche Haemagglutinine zur Blutgruppendiagnostik verwenden L. Kahl sowie J. Dufner und M. Mathes. Seit 1948 ist bekannt, daß Samenextrakte von höheren Pflanzen, wie *Laburnum alpinum*, Schnurbaum, Limabohne und Vogelwicke, blutgruppenaffine Substanzen enthalten. Da diese Extrakte schnell und billig zu beschaffen sind, wurde geprüft, ob sie an Stelle der Testseren A, B und O bei Blutgruppenbestimmungen benutzt werden können. Testflüssigkeit waren Pflanzenrohextrakte mit physiologischer Kochsalzlösung. Die Reaktionen verschiedener Pflanzenextrakte auf die menschlichen Blutkörperchen der einzelnen Blutgruppen werden aufgeführt. Nach längerer Einarbeitung war eine Differentialdiagnose der A-Untergruppen möglich. Eine einfache und sichere Blutgruppenbestimmung mit Papierblättchen, die mit den Samen-Extrakten präpariert sind, wird empfohlen. (Arzneimittelforsch. 5, 34/38 [1955]). —Wi. (Rd 458)

Tumörübertragung durch Aspiration. Nach tierexperimentellen Ergebnissen von Ferdinand Schmidt sollte die Möglichkeit der Existenz eines subzellulären Tumorigens erneut in Betracht gezogen werden. Danach mußte eine zellfreie Übertragung von Carcinomen möglich sein, was von anderen Wissenschaftlern als unwahrscheinlich angesehen wird. Der Autor verfolgte neugeborenen Mäusen und Ratten nicht nur peroral Tumorextrakte, sondern tropfte 0,02–0,06 cm^3 von Tumorphomogenisaten auf Mund- und Nasenöffnung der Mäuse- und Rattensäuglinge und fand in den Lungen der Tiere zum Teil Dutzende von Tumorknoten, deren Wachstum morphologisch verfolgt wurde. Der Autor hält nach diesem Ergebnis die Möglichkeit einer Metastasierung auf dem Bronchialweg für tierexperimentell gesichert. (Naturwiss. 42, 104 [1954]). —Wi. (Rd 467)

Literatur

Gesundheit durch Krankheit — das Rätsel der Immunität, von H. J. Flechtner. Econ-Verlag, Düsseldorf. 1954. 1. Aufl. 352 S., zahlr. Abb., 16 Tafeln, gebd. DM 14.80.

Das Buch stellt einen ausgezeichnet gelungenen Versuch dar, dem Nichtfachmann die Ergebnisse der modernen Forschung über Infektionskrankheiten nahe zu bringen.

Der Autor behandelt — wie der Titel sagt — in erster Linie das Wesen der Immunität — d. h. die Möglichkeit, eine Krankheit zu verhüten, indem man dieselbe Krankheit erzeugt, ohne daß klinische Symptome ausgebildet werden. Dabei geht der Verf. systematisch vor. Zuerst wird der Begriff „Infektion“ erläutert, dann folgt eine kurze aber übersichtliche Besprechung der pathogenen Mikroorganismen, nämlich Bakterien und Virusarten, und eine Schilderung ihres Eindringens in den menschlichen Organismus, den sie durchwandern, um die Symptome der betr. Krankheit zu erzeugen. Der größte Teil des Buches ist den Antigenen und Antikörpern gewidmet. Das Thema wird ausgiebig behandelt, und fast alle ausschlaggebenden experimentellen und theoretischen Veröffentlichungen sind an den entsprechenden Stellen erwähnt. Gelegentlich wird mit Erfolg versucht, die modernen Theorien über die Biosynthese des Eiweiß in anschaulicher Form und in nicht streng wissenschaftlicher Sprache zu erläutern. In der Besprechung des von Watson-Crick angegebenen Schemas über den Aufbau der Desoxyribonucleinsäure sind die modernsten Erkenntnisse der Eiweißsynthese berücksichtigt.

Den Schluß des Buches bildet in logischer Fortführung eine Besprechung der praktischen Anwendung der Immunisierung, ausgehend von dem klassischen Beispiel der Jennerschen Pockenschutzimpfung, auf der die ganze theoretische und praktische Immunitäts-Wissenschaft gründet.

Jeder, der das Buch liest, wird daraus eine Fülle von Erkenntnissen über das Wesen der Immunität schöpfen. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Autor vielleicht zu viele Einzelheiten für den Nichtfachmann bringt. Aber diese Schwierigkeit, nämlich das Gleichgewicht zu halten zwischen wissenschaftlicher Genauigkeit und Vollständigkeit einerseits und der einfachen populären Darstellung andererseits, muß jeder Autor, der wissenschaftliche Bücher für Laien schreibt, auf seine eigene Weise lösen.

F. M. Burnet-Melbourne [NB 972]

Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie einschließlich verwandter Methoden wie Gegenstromverteilung, Papier-Ionophorese, von F. Turba. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1954. 1. Aufl. VIII, 358 S., 258 Abb., gebd. DM 69.—.

Es ist ein charakteristisches Zeichen für die fortschreitende Spezialisierung der Chemie, daß man heute das Erscheinen eines umfassenden Buches lebhaft begrüßt, das nicht die chromatographischen Methoden schlechthin behandelt, sondern nur diejenigen, die auf einem abgegrenzten Gebiet der organischen Naturstoffe,