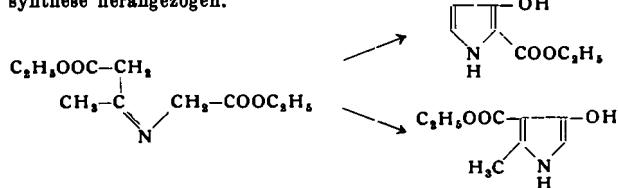


Die Methode der Esterkondensation wurde zur Pyrrol-Ringsynthese herangezogen.

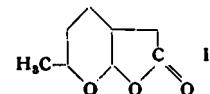


Man erhält dabei aus α -Aminosäureestern und β -Dicarbonyl-Verbindungen β -Oxypyrrrole und zwar kann der Ringschluß je nach Substitution zu Gemischen oder einheitlichen Pyrrol-Derivaten führen.

F. KORTE und H. MACHELEIDT, Hamburg: *Synthesen in der Pyran-Reihe zum Konstitutionsbeweis des Gentiopikrins* (vorg. von F. Korte).

α -Oxymethylen- δ -lactone lagern sich in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$ zu 2-Methoxy-tetrahydropyran-3-carbonsäure-methylestern um. Diese stehen im Gleichgewicht mit den entspr. 5,6-Dihydropyran-3-

carbonsäure-estern. Die Umlagerung wurde an weiteren substituierten 6- und 5-Ringlactonen bestätigt und auf andere β -Ketolactone übertragen: α -Acetyl- γ -butyrolacton wird in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$ zum 3-Carbomethoxy-2-methyl-4,5-dihydrofuran umgelagert. α -Äthoxalyl- γ -butyrolacton führt über das Methoxalyl-Derivat unter Ringöffnung zum 2-Methoxy-2,3-dicarbomethoxy-tetrahydropyran. α -Äthoxalyl- δ -caprolactone zeigen einen neuen Umlagerungstyp unter Ringverengerung und Bildung von 2-Carbomethoxy-2-(α -oxycarbomethoxy)-5-methyl-tetrahydropuran-Derivaten. Die Oxymethylen-lacton-Umlagerung



wird zur Synthese der 6-Methyl-5,6-dihydro-pyran-3-essigsäure verwendet, deren Ringschluß zum 4-Methyl-8-oxo-5,7-dioxa-bicyclo-(0,3,4)-nonan (I), dem Grundskelett des Hexahydrogentiogenins führt.

[VB 694]

Rundschau

Mikrowellen- und Radlowellen-Spektroskopie. Auf einer Tagung der Faraday-Society (4.—6. 4. 1955) wurden 30 Themen aus dem Bereich der Mikrowellenspektren, der Kernresonanzen und der paramagnetischen Resonanzen (Elektronenresonanzen) diskutiert. Mittels Kernresonanzen wurden Strukturfragen bei Diketen, Diboran, Pentaboran und Decaboran geklärt. Charakteristische Proton-Resonanzen können ähnlich wie UR-Banden zur Identifizierung bestimmter Gruppen und Bindungsverhältnisse benutzt werden. Mit Elektronenresonanzen wurden freie Radikale beim Abbau von Polymeren durch Röntgenbestrahlung untersucht. Durch Kernresonanzmessungen wurden die Lagen der H-Atome des festen Harnstoffs in der CON_3 -Ebene und die Abstände N—H und F—H in NH_4F -Kristallen bestimmt. Aus Mikrowellenspektren wurden zahlreiche neue C—C-Abstände bestimmt und das C—O-Skelett des Trimethylenoxyds als exakt eben nachgewiesen. Schwierigkeiten bereitet noch die Deutung der aus den Quadrupol-Hyperfeinstrukturen der Mikrowellenspektren erhaltenen Daten über den Gradienten des elektrischen Innenfelds der Moleküle, die im übrigen außerst wertvoll für das Studium des Bindungscharakters sind. Bei freien Radikalen und Metallionen kann die Elektronendichte der ungepaarten Elektronen am Kernort bestimmt werden (Triphenylmethyl, Triphenylamin, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, UO_2^{2+} , NpO_4^{2+} , PuO_4^{2+}). Aus Mikrowellenspektren und Kernresonanzen wurden die Potentialschränen der innermolekularen Drehbarkeit bei CH_3NO_2 , CD_3NO_2 und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ sowie diejenigen für zwischenmolekulare Bewegungen im Kristallgitter bei NaBH_4 , KBH_4 , RbBH_4 und Teflon ermittelt. Mit Mikrowellenspektren von Flammen wurden Reaktionen wie $\text{Li} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{LiOH}$ und $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ untersucht und u. a. die Elektronenaffinität von OH^- zu 65 ± 1 kcal/Mol bestimmt. Die Austauschgeschwindigkeiten von Protonen in reinem Alkohol wurden mittels Kernresonanzen, diejenigen von Elektronen in Naphthalin mittels Elektronenresonanzen bestimmt. Bei biologischen Objekten wurde die Bildung freier Radikale durch Elektronenresonanzen untersucht. Die Weiterentwicklung der Molekellhr läßt eine Konstanz von besser als 30 msec/Jahr erreichbar erscheinen. (Nature [London] 176, 18 [1955]). —M.

(Rd 622)

Glas als Düngemittel. Die Ferro Corporation Cleveland (Ohio) hat ein Glaedüngemittel FTE (*Fritted trace element*) entwickelt, das genügend löslich ist (Löslichkeit zwischen 0,3 und 2%), um gerade die richtige Menge an Spurenelementen abzugeben, das aber auch genügend unlöslich ist, so daß es nicht mit anderen Bodenbestandteilen oder mit den üblichen Handelsdüngern reagiert. Als geeignet haben sich Gemengesätze für grünes Flaschenglas, für Email sowie für Glaswolle erwiesen, bei denen ein Teil der Kieselsäure durch Phosphorsäure ersetzt ist. Die Zusammensetzung eines Grundglases ist z. B.: 38,8% SiO_2 , 20,9%

	1	2	3	4	5
Eisen	3,5	—	7,0	—	12,25
Mangan	1,26	15,12	2,52	16,63	4,9
Kupfer	1,6	—	3,2	—	2,0
Zink	1,6	—	3,2	—	4,0
Bor	0,63	4,8	0,63	4,0	2,0
Molybdän	0,07	—	0,13	—	0,13

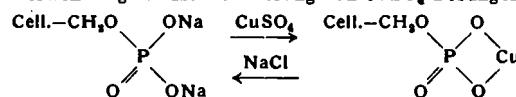
Prozentgehalt an Mikronährstoffen in Gläsern

P_2O_5 , 5% Fe_2O_3 , 4% MnO_2 , 8,2% CaO , 8,2% K_2O , 9,2% Na_2O . Den Gehalt an Mikronährstoffen, der je nach Bodenart variiert werden kann, zeigt d. Tab. Die Korngröße beträgt etwa 3,2 mm, der Bedarf für 2 ar beläuft sich auf etwa 1 kg. (Glassch. Ber. 28, 194 [1955]). —Mgl. (Rd 587)

Die Darstellung von Phenylsilantriol beschreibt L. J. Tyler. Die Hydrolyse von Phenyltrimethoxysilan bei 10 bis 40 °C in Gegenwart von 0,5% Essigsäure oder langsamer durch destilliertes Wasser allein führt mit 75% Ausbeute zu Phenylsilantriol, $\text{SiC}_6\text{H}_5\text{O}_3$. Die Verbindung kristallisiert in flachen, glänzend weißen Plättchen, die in Wasser wenig, in Methanol und Aceton etwas besser löslich sind. Die Stabilität in Lösung ist sehr gering. Phenylsilantriol, Fp 128 bis 130 °C, zersetzt sich beim Erhitzen und ist alkalisch und säureempfindlich. Das UR-Spektrum zeigt Banden bei 3,15, 6,3, 7,01, 8,82, 11,03, 13,50 und 14,35 μ . (J. Amer. chem. Soc. 77, 770 [1955]). —Ma. (Rd 555)

Die Darstellung von Tris-trifluor-methylphosphinoxid gelang R. Chand Paul. Tris-trifluor-methylphosphin reagiert leicht mit O_2 unter weitgehendem Abbau, wobei das Oxyd nicht gefaßt werden kann. Dessen Darstellung gelingt in einfacher Weise durch mäßiges Erhitzen von Tris-trifluor-methylphosphordichlorid mit überschüssiger wasserfreier Oxalsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $(\text{CF}_3)_3\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = (\text{CF}_3)_3\text{PO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$, mit 70% Ausbeute. Die flüchtigen Produkte werden durch einen N_2 -Strom sofort entfernt und anschließend fraktioniert. Tris-trifluor-methylphosphinoxid ist eine Flüssigkeit von Kp 23,5°. Mit Wasser bildet es Fluoroform, mit verd. NaOH Trifluor-methylphosphonat. (J. chem. Soc. [London] 1955, 574). —Ma. (Rd 557)

Kontinueller Ionenaustausch an phosphorylierter Baumwolle gelang C. A. Muendel und W. A. Selke. Diese besitzt eine Austauschkapazität in der gleichen Größenordnung wie die üblichen Austauscherharze. Ihre Verwendung ist allerdings auf neutrale und schwach basische Lösungen beschränkt. Die Möglichkeiten einer Verwendung zur Konzentrierung von CuSO_4 -Lösungen nach:



wurden untersucht. Das Gleichgewicht im System $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+$ begünstigt die Cu^{2+} -Aufnahme und erschwert die Regenerierung. Die Diffusion im Innern ist der hauptsächlich geschwindigkeitsbestimmende Faktor für den Austausch. Die Versuchsanlage für kontinuierlichen Austausch besteht aus einem endlosen Band aus phosphorylierter Baumwolle, das durch die zu konzentrierende Lösung läuft und mit gesättigter Kochsalzlösung regeneriert wird. Die Anlage läßt sich noch verbessern und wird dann den auf Harzbasis arbeitenden an Wirtschaftlichkeit mindestens gleichkommen. (Ind. Engng. Chem. 47, 374 [1955]). —Be. (Rd 538)

Zellkerne mit kristallartigem Muster fanden L. Kjellén, G. Lageralm, A. Svedmyr und K. G. Thorsson bei virusinfizierten Gewebskulturen. Die Virusstämme, die diese Veränderung bewirken, wurden aus entzündeten Lymphknoten isoliert. Die Feinstruktur der infizierten Zellen wurde durch ein Elektronen-

mikroskop untersucht. Die meisten Kerne der infizierten Kulturen zeigten das kristallartige Muster, das aus länglichen, annähernd $50 \mu \times 30 \mu$ großen Teilchen bestand. 48 h nach der Infektion wurden die internuclearen „Kristalle“ häufiger beobachtet als nach 24 h. Bei den Teilen der Kulturen, die mit Polyomyelitis-Viren angeimpft waren, oder die garnicht infiziert waren, wurden keine Zellkernveränderungen beobachtet. (Nature [London] 175, 505 [1955]). —Wi. (Rd 596)

Halogen-benzole, -thiophene und -furane werden durch Behandlung mit Ultraschall gespalten, wenn sie in wässriger Silbernitrat-Lösung suspendiert sind. L. Zechmeister und L. Wallace beobachteten bei der unter gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion von Brombenzol, Jodbenzol, α -Bromthiophen, α -Jodthiophen, α -Bromfuran u. ä. neben der Abscheidung von Silberhalogenid und -sulfid noch die Bildung von ca. 10% Silber-acetylid und 1% Silber-diacyl, die aus dem Ringgerüst stammen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2853 [1955]). —Vi. (Rd 576)

Epoxyharze als Dichtungsmittel für Hochvakuumapparaturen empfehlen S. S. Stivala und V. L. Denniger. Die Harze, die Kondensationspolymere von 2 wertigen Phenolen und Epichlorhydrinen darstellen, besitzen oberhalb 100 °C einen niedrigen Dampfdruck, gute dielektrische Eigenschaften, Haftfestigkeit an Metall und Glas und sind gegen Dämpfe von Hg und vielen organischen Lösungsmitteln, sowie von Pumpenöl, widerstandsfähig. Sie halten bis ca. 175 °C dicht. Zur Erzielung der Dichtungseigenschaften wird das lineare Kondensationspolymere, das endständige Epoxyd-Gruppen enthält, vernetzt. Derartige Epoxyharze sind in verschiedener Hinsicht anderen Dichtungsmitteln überlegen. (Chem. Engng. News 33, 498 [1955]). —Ma. (Rd 549)

Methyl-hydroperoxyd bei Röntgenbestrahlung wässriger Methan-Lösungen in Gegenwart von O_2 wiesen G. R. A. Johnson und J. Weiss nach. Die bei Bestrahlung wässriger Lösungen organischer Verbindungen von verschiedenen Autoren angenommene Bildung organischer Peroxyde konnte infolge deren Unbeständigkeit und der schwierigen Differenzierung gegenüber H_2O_2 bislang nicht eindeutig bewiesen werden. Mit CH_4 und O_2 gesättigtes, 3fach dest. Wasser wurde mit Röntgenstrahlen (200 kV; 1,4.10¹⁷ eV/cm²/min) behandelt. Das Gesamtperoxyd wurde mittels zweier Methoden (Oxydation von KJ zu Jod und Ferrothiocyanat-Methode nach Egerton u. Mitarb.), H_2O_2 durch Farbreaktion mit Titansulfat, wobei in den angewandten Konzentrationen Alkylperoxyde nicht reagieren, ermittelt. Die Differenz wies auf Anwesenheit eines weiteren Peroxyds neben H_2O_2 hin. Durch Vergleich der Geschwindigkeit der Reaktion dieses Peroxyds und von Methylperoxyd mit Jodid ergab sich eindeutig die Identität beider. Die CH_3OOH -Bildung ist pH -abhängig und nimmt mit steigendem pH zu. Es ergibt sich folgender Reaktionsverlauf: $H_2O \rightarrow H^- + \cdot OH$; $CH_4 + \cdot OH \rightarrow CH_3^- + H_2O$; $CH_3^- + O_2 \rightarrow CH_3OO^-$; $CH_3OO^- + O_2 \rightarrow CH_3OO^- + O_3$; $CH_3OO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3OOH$. (Chem. and Ind. 1955, 358). —Ma. (Rd 536)

Den Nachweis freier Radikale in Polyacrylnitril durch paramagnetische Resonanz erbrachten C. H. Bamford, A. D. Jenkins, D. J. E. Ingram und M. C. R. Symons. Das Resonanz-Absorptionsspektrum des Polymeren bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge von 3 cm ergab eine Radikalkonzentration von 10¹⁷ pro cm³ in Übereinstimmung mit der chemischen Methode durch Reaktion mit α, α -Diphenyl- β -pieryl-hydrazyl. Das Ergebnis zeigt, daß nur 1—2% aller erzeugten Radikale in das Polymeren eingebaut werden. Bei Zutritt von Luft zum Polymerisat fällt die Intensität des Spektrums allmählich ab, bis nach 30 min die Absorptionslinien verschwunden sind. Wahrscheinlich bilden sich durch die Reaktion mit Sauerstoff $\cdot C=O$ -Radikale, aus denen HO_2 -Radikale abgespalten und stabilisiert werden. Die Abspaltung der HO_2 -Radikale ist ein relativ langsamer Prozeß und erfordert eine merkliche Aktivierungsenergie, wie Versuche bei 20 °K zeigen: Die Intensität verändert sich nicht mit der Zeit, ihr Abfall tritt erst nach Stehen der Probe bei Raumtemperatur ein. (Nature [London] 175, 894 [1955]). —Schae. (Rd 605)

Peroxyde aus Äthern lassen sich durch Cerhydroxyd entfernen, berichten J. B. Ramsey und F. T. Aldridge. Cerhydroxyd läßt sich leicht durch alkalische Fällung aus Cersalzen darstellen und wird feucht dem Äther zugesetzt. Die Reaktion mit den Peroxyden ist nach spätestens 15 min vollständig; dabei tritt Farbumschlag von weiß nach braun ein. Die Cerverbindung wird aus dem Äther durch Abdekantieren entfernt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2561 [1955]). —Vi. (Rd 578)

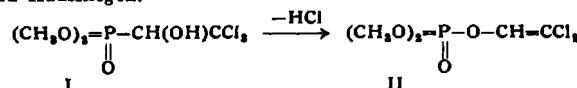
Verwendung von löslichmachenden Reagentien bei der Gasphasen-Verteilungschromatographie. Um bei der Gasphasen-Verteilungschromatographie neben einer guten Wirksamkeit der Säule eine kurze Elutionszeit zu erzielen, ist es nötig, unter relativ niedrigem Druck und bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten. Diese Bedingungen können am besten eingehalten werden, wenn als stationäre Phase ein Lösungsmittel gebraucht wird, bei welchem sich die an der Säule gemessenen Retentionsvolumina der einzelnen Bestandteile eines zu analysierenden Gemisches merklich unterscheiden. Für ein Gemisch aus Chloroform, Dichlormethan, Trichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff wurde der größte Effekt durch Anwendung von flüssigem Paraffin, dem als Lösungsvermittler 17,5% Stearinäure zugesetzt war, erzielt. Schon nach 15 min konnten bei einer Fließgeschwindigkeit von 76 ml Stickstoff/min und bei 20 °C an einer 6 mm starken und 12 cm langen Kieselgursäule die Chlormethane sicher getrennt werden. (Nature [London] 175, 988 [1955]). —Scht. (Rd 603)

Die Papierchromatographie langsam wandernder Substanzen wurde bisher im absteigenden Durchlaufchromatogramm oder mit sehr langen Papierstreifen ausgeführt. H. Fischbach und L. Levine beschreiben eine wirksame aufsteigende Technik. Dabei wird das Lösungsmittel am oberen Rande des aufsteigenden Chromatogrammes ständig abgeführt, so daß die Nachlieferung von Lösungsmittel und damit die Wanderung der Substanz kontinuierlich fortgesetzt wird. Die Entfernung des Lösungsmittels am oberen Ende geschieht im einfachsten Falle durch Verdunsten an der Luft, indem das obere Ende des Streifens aus der Kammer herausragt. Bei höher siedenden Lösungsmitteln wird das herausragende Ende ständig durch einen Ventilator getrocknet. (Science [Washington] 121, 602 [1955]). —Cr. (Rd 588)

Chromatographische Trennungen organischer Verbindungen an Gemischen von Adsorbentien führen J. K. Carlton und W. C. Bradbury aus. Die R_f -Werte von für verschiedene Stoffklassen repräsentativen Verbindungen wurden an binären Mischungen gebrochlicher Adsorbentien in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemessen. Zum Entwickeln diente im allgemeinen Benzol. Drei verschiedene Verhaltensweisen wurden beobachtet: 1.) Die R_f -Werte entsprechen den an einer der reinen Komponenten gemessenen, die zweite Komponente wirkt lediglich als Verdünnungsmittel. 2.) Die R_f -Werte sind eine ungefähr lineare Funktion der Zusammensetzung des Adsorbens. Diese Mischungen bieten dem Praktiker neue Möglichkeiten in der Wahl geeigneter Adsorbentien. (Beispiele: Dimethylanilin an $SiO_2/CaCO_3$, Butyraldehyd an Al_2O_3/MgO). 3.) Die R_f -Werte liegen über oder unter denen an jeder der reinen Komponenten. Hier ist besonders interessant das System B_2O_3/SiO_2 , das N-substituierte aromatische Amine bedeutend stärker festhält als B_2O_3 oder SiO_2 alleine. Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Trennung aliphatischer, N-substituierter aromatischer und kernsubstituierter aromatischer Amine gestattet. (Analytic. Chem. 27, 67 [1955]). —Be. (Rd 539)

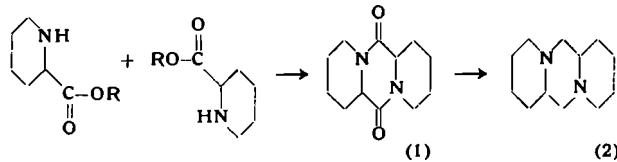
Alkylformamide als Schädlingsbekämpfungsmittel. 32 N-substituierte Formamide wurden von dem United States Department of Agriculture, USA, auf ihre Verwendung als Insektizide und Acarizide getestet. Neben Alkyl-Verbindungen wurden auch Cycloalkyl-, Aryl-, substituierte Aryl- und cyclische Derivate geprüft. Die besten Erfolge wurden mit N,N-Dibutylformamid und N,N-Dipentylformamid erzielt. In 5 proz. Wirkstoffkonzentration, versetzt mit üblichen Trägersubstanzen und Hilfsstoffen, ergeben sie bei drei Insektenarten und einer Milbenart eine 100 proz. tödliche Wirkung. Auch N,N-Diethylformamid zeigte gegen drei Insektenarten gute Wirksamkeit, war jedoch als Acarizid etwas weniger wirksam. (U. S. Department of Agriculture). —Schm. (Rd 532)

Ein neues Insektizid, 0,0-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-oxyäthylphosphonat beschreiben W. Lorenz, A. Henglein und G. Schrader. Die aus Dimethylphosphit und Chloral zugängliche Verbindung (I) zeigt ausgezeichnete Wirksamkeit gegen Hausfliegen und ist für Säugetiere relativ ungiftig. Diese feste Substanz ist in Wasser vollständig löslich und liegt bimolekular vor. Unterwirft man sie der Einwirkung von mildem wässrigem Alkali, so bildet sich unter Abspaltung von HCl und Umlagerung der substituierten Äthyl-Gruppe die Verbindung (II). Dieser neue Phosphorsäureester ist wenig wasserlöslich und beträchtlich toxischer für Ratten, Mäuse und Hausfliegen.



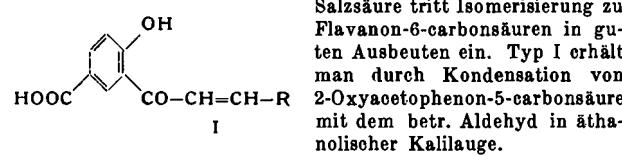
(J. Amer. chem. Soc. 77, 2554 [1955]; vgl. auch ebenda 77, 2424 [1955] (W. F. Barthel u. Mitarb.)). —Vi. (Rd 577)

9,10-Dioxo-12,14-diaza-perhydroanthracen und 12,14-Diaza-perhydroanthracen wurden von *K. Winterfeld* und *E. Will* aus Pipocolinsäure-äthylester dargestellt. Beim 16 stündigen Erhitzen des Esters auf dem Wasserbad in absolut alkoholischer Lösung in Gegenwart von Na-äthylat unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoff-Strom und anschließendem Abkühlen (Eisschrank) auf -6°C wurden farblose Kristalle erhalten, die nach Reinigung und Sublimation im Hochvakuum einen Fp von $222,5-223^{\circ}\text{C}$ besaßen. Aus 2 Mol Pipocolinsäure-äthylester war unter Alkohol-Austritt 9,10-Dioxo-12,14-diaza-perhydroanthracen (1) entstanden:



(1) ist unlöslich in Äther, leicht löslich jedoch in H_2O und siedendem Äthanol. Salze konnten nicht hergestellt werden. Bei der Reduktion von (1) mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther verschwand die Lactam-Gruppierung, und es bildete sich 12,14-Diaza-perhydroanthracen (2) in farblosen Kristallen. (2) zeigt deutlich basische Eigenschaften und schmilzt nach Umkristallisieren und Sublimation im Hochvakuum bei 95,6–96,0 °C; es löst sich leicht in Wasser, Äthylalkohol und Äther. Von diesem Hydrierungsprodukt konnten das Pikrat, das Reineckeat sowie das Hydrochlorid hergestellt werden. Für (1) wurde die Bezeichnung „Dioxochinanthridin“, für (2) der Name „Chinanthridin“ vorgeschlagen. (Naturwissenschaften 42, 178 [1955]). —Schm. (Rd 597)

Flavon- und Flavonol-6-carbonsäuren synthetisierten D. N. Shah, Sk. Parikh und N. M. Shah. Diese Verbindungen können Vitamin-P-artige Wirksamkeit haben; sie sind aus 2'-Oxy-5'-carboxychalconen (I) und ihren Derivaten zugänglich. Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von kaltem Alkali führt zu Flavonol-6-carbonsäuren, Selendioxyd-Oxydation in Amylalkohol gibt Flavon-6-carbonsäuren und bei Behandlung mit verd. alkoholischer



(J. Amer. chem. Soc. 77, 2223 [1955]). —Vi. (Rd 579)

Die Acetylierung von Sulfanilamid in Pflanzen wiesen D. R. Jones und J. Wignall nach. Im tierischen Organismus werden Sulfanilamide meist durch Acetylierung der freien Amino-Gruppe in der Leber entgiftet. Bei Untersuchungen über die Wanderung von Sulfanilamid in Pflanzen wurde beobachtet, daß ein Teil der freien Verbindung gebunden wird. Saure Hydrolyse lieferte Sulfanilamid zurück. *Vicia faba* L. wurde derart gezüchtet, daß die Wurzeln in eine wäßrige Lösung von Sulfanilamid ($100 \gamma/cm^3$) tauchten. Im Saft der einzelnen Pflanzenteile wurde Sulfanilamid papierchromatographisch nachgewiesen. In den Wurzeln fand sich vorwiegend die gebundene Form. Chromatographie des Saftes ergab Flecke von Acetylsulfanilamid, wobei die Konzentration der Acetyl-Verbindung in den Wurzeln größer als in Stengeln oder Blättern war. (Nature [London] 175, 207 [1955]). —Ma. (Rd 551)

Das Vorkommen von n-Undecansäure in Butterfett wiesen R. P. Hansen, F. B. Shorland und N. June Cooke nach. Nachdem kürzlich in verschiedenen natürlichen Fetten mehrere Fettsäuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen, z. B. in Butterfett n-Heptadecansäure, n-Pentadecansäure und n-Tridecansäure sowie in Hammelfett n-Pentadecansäure aufgefunden worden sind, konnte nunmehr in Butter n-Undecansäure identifiziert werden. Aus einer flüssigen Methylester-Fraktion wurde durch Fraktionierung, Überführung in die Fettsäuren und Tieftemperaturkristallisation eine Fraktion mit einem Versifungäquivalent von 190,1 und Fp 28,3—29,5 °C abgetrennt. Die Charakterisierung als n-Undecansäure gelang durch Gas-flüssig-Chromatographie nach James und Martin (197 °C, Celite 545, BC 550-Silikon, Stearinäsure, Gasphase N₂; Retraktionsvolumen bezogen auf n-Buttersäure 72,8). (Chem. and Ind. 1955, 92). —Ma. (Rd 548)

Ein unbekanntes Benzocycloheptatrien-(1,8,6) erhielten K. R. Hargreaves und T. C. Downie. Aus den bei der Pyrolyse vom Toluol entstehenden Produkten wurde ein Kohlenwasserstoff isoliert, dessen Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$ war; $Kp_{0,2}$ 110–112 °C, n_{D}^{20} 1.584. Er stellt ein hellgelbes Öl dar.

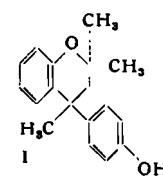
das bei Oxydation mit wässriger KMnO_4 -Lösung Malonsäure und Phthalsäure gibt. Hieraus folgt die angegebene Konstitution. (Chem. and Ind. 1955, 383). —Ma. (Rd 533)

Mittel gegen Lysergsäure-diäthylamid-Psychose. *H. D. Fabing* machte klinische Versuche mit α -(4-Piperidyl)-benzhydrol-hydrochlorid, dem γ -Isomeren von „Meratran“, einem Präparat der Wm. S. Merrell & Co., „Meratran“ stimuliert das Zentralnervensystem, ist aber kein Sympathikomimeticum. Es wird verwendet bei leichten Depressionen und Narkolepsie. Die 4-Piperidyl-Verbindung ist fähig, eine Stimulierung durch Morphin, Pervitin oder Meratran zu verhindern oder doch zu vermindern. Da einige Erfolge bei halluzinierenden und unter Wahnvorstellungen leidenden Patienten beobachtet wurden, wurde seine Wirkung als Blockierungsmittel bei Modell-Psychose, die durch Lysergsäure-diäthylamid hervorgerufen werden können, untersucht. 10–30 mg der Verbindung wurden gesunden Versuchspersonen täglich eine Woche lang vor der Verabreichung von Lysergsäure-diäthylamid (100 mg) gegeben. In 5 von 6 Fällen reichte die Dosis aus, um Psychose zu verhindern. Im 6. Fall traten psychotische Zustände (Halluzinationen, Farbvisionen und Hören von Stimmen) auf, die aber bei wiederholtem Versuch bei einer Gabe von 50 mg des blockierenden Mittels pro Tag ausblieben. (Science [Washington] 121, 208 [1955]). —Wi. (Rd 531)

Eine Verbesserung der Sangerschen Methode zur Synthese von 2,4-Dinitrophenyl-aminosäuren geben *A. L. Levy* und *D. Chung* an. Um eine schnellere Reaktion zu erreichen und die Alkohol-Evaporation sowie die Entfernung überschüssigen Fluordinitrobenzols zu vermeiden, arbeitet man bei etwas höherem p_{H} (9,0), etwas höherer Temperatur (40 °C) und ohne Fluordinitrobenzol-Überschuß in wässriger Lösung. Die Reaktionsdauer überschreitet selten eine Stunde, die Ausbeuten liegen bei 72–97 %. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2899 [1955]). — Vi. (Rd 585)

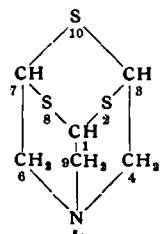
Cumarin-Synthese in der Wurzel. Nachdem K. Mothes die Bildung von Alkaloiden in Wurzeln erkannt hatte (vgl. diese Ztschr. 64, 254/58 [1952]), konnte er mit H. Kala auch die Cumarin-Bildung in der Wurzel nachweisen. Klone von Wurzeln der Tollkirsche wurden 1 Jahr in einer Nährlösung gehalten, die Wurzelspitzen monatlich abgeschnitten und in neue Nährlösung übertragen, wodurch die Gewähr gegeben war, daß die in den Wurzeln vorhandenen Stoffe praktisch neugebildet wurden. Die so behandelten Wurzeln wurden zunächst getrocknet, die Glykoside mit Säure gespalten und mit Chloroform extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 96 proz. Äthanol aufgenommen und aufsteigend chromatographiert. Es hatten sich erhebliche Mengen Scopoletin (6-Methoxy-7-oxy-cumarin) und Umbelliferon (7-Oxycumarin) gebildet; die Nährlösung hatte das 5—9fache des in den Wurzeln vorhandenen Scopoletins in das Medium ausgeschieden, nicht jedoch Umbelliferon. Als Kohlenstoff-Quelle kommen nur die Kohlenhydrate der Wurzeln in Frage. In wieweit diese Cumarine in der Wurzel bevorzugt gebildet werden, ob sie glykosidisch gebunden sind, und ob sie besondere Funktionen besitzen, ist noch nicht geklärt. (Naturwissenschaften 42, 159 [1955]). —Schm. (Rd 525)

4-p-Oxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman, eine Einschlußverbindungen bildende Substanz, untersuchten W. Baker und J. F. W. McMie. Die Konstitution des 1914 von Dianin erhaltenen Kondensationsproduktes aus 2 Molen Phenol und einem Mol Mesityloxid wurde endgültig als I festgelegt. I bildet mit einer größeren Anzahl verschiedenartiger Substanzen als irgendeine andere bekannte organische Verbindung kristallisierte Einschlußkomplexe, die wahrscheinlich dem Clathrat-Typ angehören. Es gibt z. B. Addukte mit SO_2 , J_2 , Argon und mit allen bislang untersuchten organischen Lösungsmitteln. Molekularverhältnis I: eingeschlossene Substanz = 2:1
 Methanol; 3:1 Essigsäure, CCl_4 , CH_3J
 CH_3NO_2 , SO_2 ; 4:1 CS_2 , CHCl_3 , J_2 ; 6:1 Brombenzol, 1,3-Di-brompropan, m-, o-Dichlorbenzol, Athylen dibromid, Jodbenzol, Tetrachloräthylen, Argon; 7:1 p-Bromanisol, 2-Brompyridin usw. Die kristallographische Untersuchung einiger Einschlußver-



bindungen durch *H. M. Powell* und *B. D. P. Wetters* ergab übereinstimmende Kristallformen. Die Addukte sowie I allein zeigen die gleichen Dimensionen der Elementarzelle, d. h. in der Grundstruktur müssen leere Räume für den Einschluß anderer Moleküle zur Verfügung stehen. Das Argon-Clathrat spaltet beim Erhitzen mehr als das 15fache seines Volumens an Gas ab und hat die Zusammensetzung $6 \text{ C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{A}$. (Chem. and Ind. 1955, 256). —Ma. (Rd 550)

Eine neue Verbindung mit Adamantan-Struktur, Trithiomorpholin (5-Aza-2,8,10-trithia-adamantan) fanden D. Craig, J. J. Shipman, A. Hawthorne und R. Fowler bei der Umsetzung von



Chloracetaldehyd mit Überschuß von Ammoniumdithiocarbamat; Fp 147–148 °C. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1283 [1955]). —Vi. (Rd 584)

1,2-Dimethylenecyclobutan synthetisierten und untersuchten A. T. Blomquist und J. A. Verdal. Dieser Kohlenwasserstoff mit 2 exocyclischen Doppelbindungen zeigt eine erheblich größere 1,4-Additionspolymerisation als die entspr. Ketten-Diene, zu einem zähen, elastischen, gummiartigen Produkt. Er wird dargestellt aus 1,2-Cyclobutan-dicarbonsäureester, der mit LiAlH_4 in das Glykol, dann in das Dibromid und durch Aminolyse mit Trimethylamin und nachfolgende Hydrolyse mit Silberoxyd in das 1,2-Bis-(trimethylammonium-methyl)-cyclobutan-dihydroxyd überführt wird. Letzteres ergibt durch thermische Zersetzung bei 160 °C das 1,2-Dimethylenecyclobutan, eine farblose Flüssigkeit mit dem Kp 73 °C. Der Kohlenwasserstoff gibt normale Diels-Alder-Addukte nur bei Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren, die jedoch eine Polymerisation durch Behandlung mit SO_3 nicht verhindern. Durch Persulfat induzierte Polymerisation bei 50 °C während 24 h ergibt 80 % 1,4-Additions-, 20 % 1,2-Additions-Einheiten. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1806 [1955]). —Vi. (Rd 580)

D-4-Amino-3-isoxazolidon, ein neues Antibioticum mit großem Wirkungsbereich isolierten K. Folkers u. a. Die „Oxamycin“ (I) benannte Verbindung ist ein Stoffwechselprodukt einer neuen

Streptomyces-Species und konnte in Form farbloser Kristalle vom Fp 154–155 °C und dem Drehwert $[\alpha]_D^{25} + 116^\circ$ gewonnen werden. Die Struktur wurde durch Synthese eines identischen Produkts, ausgehend von D,L-Serin-methylester bewiesen.

(J. Amer. chem. Soc. 77, 2344 u. 2346 [1955]). —Vi. (Rd 581)

Entstehung cancerogener, aromatischer Kohlenwasserstoffe während des Rauchprozesses wurde von H. Lettré und A. Jahn nachgewiesen. Reste gerauchter Zigarren wurden erschöpfend mit Aceton extrahiert, aus dem Rückstand die sauren und basischen Anteile entfernt und der neutrale Anteil durch Adsorption an Aluminiumoxyd aus verschiedenen Lösungsmitteln fraktioniert. Nach wiederholter Adsorption und Abtrennung der Begleitstoffe wurden aus Cyclohexan mehrere Fraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe erhalten (im ganzen etwa 300 γ aus 100 Zigarrenstummeln). Durch UV-Spektren konnten darin Anthracen, 1,2-Benzanthracen, Pyren sowie 1,2- und 3,4-Benzopyren identifiziert werden. Aus nicht-gerauchten Zigarren ließen sich unter entsprechenden Bedingungen keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachweisen. (Naturwissenschaften 42, 210 [1955]). —Schm. (Rd 599)

Untersuchung der cancerogenen Wirkung eines Triphenylmethan-Farbstoffes. Ausgehend von dem Befund, daß nicht die Konstitution der Grundmoleköl, sondern die Art und Stellung der funktionellen Gruppen bei einem Pharmakon die Art der Wirkung bestimmt, untersuchten H. Druckrey und D. Schmähl die Wirkung von 4-Dimethylamino-triphenylmethan, dem Grundkörper der Triphenylmethan-Farbstoffe, die zum Teil zum Färben von Lebensmitteln benutzt werden. Es war zu erwarten, daß dieses aromatische Amin cancerogen wirkt, da die 4,4'-Dioxy-Verbindung östrogen wirkt. Bei oraler Applikation entstand in Versuchen mit Ratten in keinem Fall Krebs, bei subkutaner Injektion einer ölichen Lösung von Dimethylamino-triphenylmethan entwickelten sich nach 28 Monaten an der Injektionsstelle Sarkome. Wie die sehr lange Latenzzeit zeigt, hat die Verbindung schwache cancerogene Eigenschaften, jedoch nur bei Injektion. (Naturwissenschaften 42, 215 [1955]). —Wi. (Rd 582)

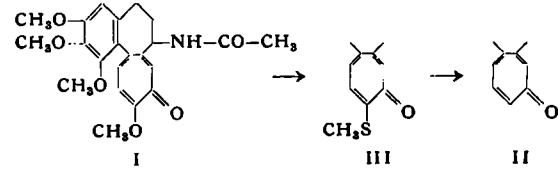
Über Steigerungen der tuberkulostatischen Aktivität des Iso-neoëinsäurehydrazids durch 5-Oxychinolin und Cu^{2+} berichten W. Roth, B. Prijs und H. Erlenmeyer. 5-Oxychinolin bewirkt einmal, daß der bekannte zeitliche Wirkungsverlust¹⁾ des Iso-neoëinsäurehydrazids aufgehoben wird; Cu^{2+} soll diesen Effekt

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 67, 87 [1955].

noch verstärken. (Allerdings wird das an sich tuberkulostatisch völlig unwirksame 5-Oxychinolin in Gegenwart von Cu^{2+} zu einem hochaktiven Tuberkulostaticum). Den weiteren ermöglicht 5-Oxychinolin — wenn es zusätzlich mit Isonicotinsäurehydrazid gegeben wird — die Hemmung Isonicotinsäurehydrazid-resistenter Tuberkelbakterien-Stämme, obschon diese Hemmung geringer ist als bei nicht-resistenten Stämmen. (Helv. chim. Acta 38, 96 [1955]). —Mö. (Rd 562)

Die bakteriostatische Wirkung von Chlorophyll untersuchten R. Ammon und L. Wolff. Sie arbeiteten mit wasserlöslichem Chlorophyllin der Fa. Merck und fanden, daß das Wachstum gewisser grampositiver Bakterien gehemmt wird. Bei gramnegativen beobachteten sie keine Wirkung. Die desodorierende Wirkung bei den gramnegativen Coli- und Proteus-Bakterien ist also nicht auf eine Wachstumshemmung zurückzuführen, sondern auf eine Bindung der von den Bakterien gebildeten Geruchsstoffe, z. B. Indol, an das Chlorophyllin. Die Wirkung von 10 mg/em³ Chlorophyllin auf *Staphylococcus London* ist 833 000 mal schwächer als die von Penicillin und 20 000 mal schwächer als die von Terramycin. (Arzneimittelforsch. 5, 312 [1955]). —Wi. (Rd 595)

Colchicid (II) ist ein weniger toxisches Mitosegift als Colchicin (I). Durch Umsetzung von I mit Methylmercaptan und ZnCl_2 wird das Methyl-thioolcolchicid III erhalten, das durch Einwirkung eines durch besondere Behandlung desaktivierten Raney-Nickels zu II desulfuriert wird. II wirkt nach H. Rapoport und J. B.

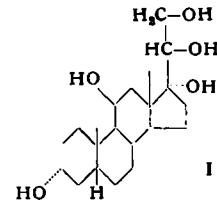


Lavigne als Mitosegift (geprüft am Seeigeli) genau so stark wie I, ist aber Mäusen gegenüber im Vergleich zu I bedeutend weniger toxisch. (J. Amer. chem. Soc. 77, 667 [1955]). —Bm. (Rd 529)

Die Isolierung von 4 neuen Stoffwechselprodukten der Nebenrindenhormone gelang D. K. Fukushima, N. S. Leeds, H. L. Bradlow, J. H. Kritchevsky, M. B. Stokem und T. F. Gallagher. Nach Verabreichung von Corticotropin (ACTH) konnten aus menschlichem Urin nachstehende neue Steroide isoliert und identifiziert werden: Pregnan-3 α .11 β .17 α .20 α .21-pentol (I), 3 α .17 α .

20 α .21-Tetraoxypregn-11-on, Pregnan-3 α .11 β .17 α .20 β .21-pentol (II), 3 α .17 α .20 β .21-Tetraoxy-pregn-11-on.

Für die Verbindungen werden die Trivialbezeichnungen „Cortol“, „Cortolon“, „ β -Cortol“ und „ β -Cortolon“ vorgeschlagen. Für II wird eine Synthese beschrieben, die auf der Solvolyse von 3 α .17 α .21-Triacetoxy-20 β -p-toluoxyphenoxypregn-11-on mit wässriger Essigsäure in Gegenwart von K-Aacetat beruht. Die Produkte stellen anscheinend normale Bestandteile des Urins dar. Die Auffindung gelang mit Hilfe der Methode der Isotopenverdünnung nach Verabreichung einer Tracer-Dosis von $^{14}\text{C}_{(4)}$ -Hydrocortison. (J. biol. Chemistry 212, 449 [1955]). —Ma. (Rd 558)



Zwei neue antiarthritisch wirksame Steroide wurden von H. L. Herzog, A. Nobile, S. Tolksdorf, W. Charney, E. B. Hershberg, P. L. Perlman und M. M. Pechet synthetisiert. Die beiden Verbindungen sind: Metacortandracin (Meticorten) $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-17 α .21-diol-3,11,20-trion, Fp 233 bis 235 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} 172^\circ$ (Dioxan), $\lambda_{\text{max}} 238 \mu\text{m}$ (CH_3OH); 21-Acetat, Fp 226 bis 232 °C (Zers.); Metacortantralon (Meticortelan), $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-11 β .17 α .21-triol-3,20-dion, Fp 240 bis 241 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} 102^\circ$ (Dioxan), $\lambda_{\text{max}} 242 \mu\text{m}$; 21-Acetat, Fp 237 bis 239 °C (Zers.). Die an adrenalektomierten Mäusen bestimmte Nebennierenrinden-Aktivität der beiden Verbindungen betrug das 4- bis 5fache der Cortison- oder Hydrocortison-Wirksamkeit. (Science [Washington] 121, 176 [1955]). —Ma. (Rd 556)

Belichtungsprodukte von Mutterkornalkaloiden. A. Stoll und W. Schlientz untersuchten Reaktionsprodukte, die bei der Einwirkung von Licht auf Lysergsäure- und Iso-lysergsäure-haltige Verbindungen in wässrigen sauren Lösungen entstehen („Lumi“-Derivate). Es wurde unterhalb 30 °C und unter Sauerstoffausschluß gearbeitet. Den Lumi-Substanzen fehlt, wie auch den hydrierten Alkaloiden, im UV-Licht die blaue Fluoreszenz. Die UV-Spektren ähneln denen der entspr. Dihydro-Verbindungen mit abgesättigter

Doppelbindung $\Delta^{9,10}$ im Ring D. Bruttoformel der Belichtungsprodukte von Ergotamin $C_{33}H_{37}O_6N_5$, das entspricht einer Anlagerung von 1 Mol Wasser an das Ausgangsalkaloid, die an der Doppelbindung $\Delta^{9,10}$ stattfindet. Durch reduktive Spaltung von Lumi-ergotamin zu Dihydro-lysergol und Dihydro-isolysergol wurde wahrscheinlich gemacht, daß die OH-Gruppe am C-Atom 11 haftet. Bei alkalischer Hydrolyse fällt Lumi-lysergsäure ($[\alpha]_D^{20} = -13^\circ$ in Pyridin) an. (Helv. chim. Acta 38, 585 [1955]). —Wi.

(Rd 598)

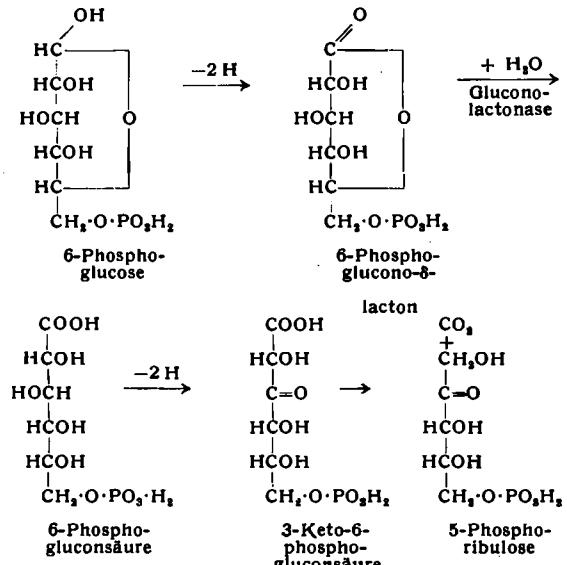
Die CO_2 -Assimilation durch eine photosynthetisierende Rotalge, *Iridophicus flaccidum*, wurde von R. C. Bean und W. Z. Hassid mit $^{14}CO_2$ untersucht. Danach dürfte — wie bei grünen Pflanzen — ebenfalls Phosphoglycerinsäure als erstes stabiles Zwischenprodukt auftreten. Auch die anschließenden Reaktionen erwiesen sich zunächst identisch mit denjenigen in grünen Pflanzen. Sie führen jedoch endgültig zu Kohlehydraten, bei denen Mannose und Galactose vorherrschen. So konnte aus der Alge als ein etwa dem Rohrzucker entsprechendes Reserve-Kohlenhydrat α -d-Galactosyl-2-glycerin isoliert und identifiziert werden. Zu seiner Bildung spielt wahrscheinlich eine Kondensation zwischen Uridin-diphosphat-galactose¹⁾ und α -Glycerinphosphorsäure ab, worauf Abspaltung von Uridindiphosphat zu Galactosyl-glycerinphosphorsäure und dann Hydrolyse zum freien Galactosid folgt. (J. biol. Chemistry 212, 411 [1955]). —Mö.

(Rd 567)

Ein Isomeres der Cozymase konnte von N. O. Kaplan, M. M. Ciotti, F. E. Stolzenbach und N. R. Bachur aus Handelspräparaten isoliert werden. Nachdem Cozymase selbst quantitativ gespalten und die Spaltprodukte abgetrennt worden waren, war das Produkt mikrobiologisch sowie enzymatisch völlig inaktiv und gab nur noch die für Cozymase charakteristische Reaktion mit KCN nach S. P. Colowick, N. O. Kaplan und M. M. Ciotti²⁾. Die neue Substanz zeigte dieselben Analysenwerte wie Cozymase, besaß aber entgegengesetzte optische Aktivität (Cozymase $\alpha_D = -34.8^\circ$, Isomeres $+14.3^\circ$). Die Autoren nehmen an, daß es sich um ein Isomeres der Cozymase mit Nicotinsäureamid-ribosid in α -statt β -Bindung handelt. Sie haben Anhaltspunkte für ein natürliches Vorkommen des Isomeren. (J. Amer. chem. Soc. 77, 815 [1955]). —Mö.

(Rd 566)

Gluconolactonase, ein noch fehlendes Enzym in der Reaktionsfolge, die von Glucose-6-phosphorsäure zu Ribulose-5-phosphorsäure führt, wurde von A. F. Brodie und F. Lipmann in Hefen, Bakterien und tierischem Gewebe gefunden und aus Hefe 36fach



angereichert, hauptsächlich durch fraktionierte Ammoniumsulfat-Fällung und Behandeln mit Tricalciumphosphat-Gel. Das so gereinigte, dialysierte Enzympräparat benötigt zu seiner Wirksamkeit ein bivalentes Kation: Mg^{2+} , Mn^{2+} oder Co^{2+} . Seine Spezifität ist sehr groß, da nur Lactone derselben Konfiguration angegriffen werden. (J. biol. Chemistry 212, 677 [1955]). —Mö.

(Rd 563)

Histidin als einen für die Aktivität der Ribonuclease wesentlichen Baustein erkannten L. Weil und T. L. Seibels. Reinste Ribonuclease nimmt in Gegenwart von Methylenblau und unter sichtbarem Licht Sauerstoff auf und wird inaktiviert. Dabei tritt offensichtlich keine Denaturierung ein; SH-Gruppen können nicht ange-

¹⁾ Siehe z. B. diese Ztschr. 62, 488 [1950].

²⁾ J. biol. Chemistry 191, 447 [1951]; ebenda 211, 419 [1954].

griffen werden, da sich solche in Ribonuclease nicht nachweisen lassen. Es konnte einzig ein Angriff auf die Histidin-Reste festgestellt werden. Wenn die Photo-Oxydation nach Aufnahme von 3 Molen Sauerstoff beendet ist, sind auch 3 von den 4 in der Ribonuclease enthaltenen Molen Histidin oxydiert worden und die Inaktivierung beträgt 100 %. Aber bereits die Aufnahme von 1 Mol Sauerstoff, womit auch die Oxydation von 1 Mol Histidin verbunden ist, führt zu einer Inaktivierung von 74 %. Deshalb wird angenommen, daß bereits die Oxydation eines einzigen Histidin-Restes zur völligen Inaktivierung ausreichend ist, und dieser Histidin-Rest möglicherweise in einer für die Aktivität ausschlaggebenden Bindung in der Proteinmolekül der Ribonuclease verankert ist. (Arch. Biochem. Biophys. 54, 368 [1955]). —Mö.

(Rd 564)

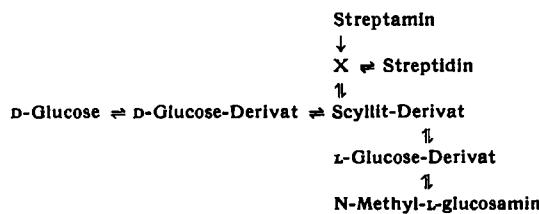
Die Isolierung eines Zellteilungsfaktors Kinetin aus Desoxyribonucleinsäure beschreiben C. O. Miller, F. Skoog, M. H. von Salza und F. M. Strong. Ältere Desoxy-ribonucleinsäure-Präparate und frisch hergestellte nach Autoklavieren in Wasser bei pH 4,3 enthalten einen Wirkstoff, Kinetin, der in pflanzlichem Wundgewebe Zellteilung und Wachstum auslöst, wobei Gegenwart von Indolylsäure erforderlich ist. Kinetin wurde aus der wässrigen Lösung mit n-Butanol extrahiert, aus Wasser an Dowex 50 chromatographiert und aus dem Eluat als farblose Verbindung, $C_{10}H_{14}N_6O$, Fp 265–266°, λ_{max} 268,233 m μ , erhalten; Ausbeute 30 mg aus 100 g Desoxyribonucleinsäure. Die biologische Aktivität wird durch Autoklavieren wässriger Lösungen bei pH 0,5 oder 12,0 nicht zerstört. Kinetin löst sich leicht in verd. HCl oder NaOH und ist noch in Konzentrationen von 0,1 mg-% wirksam. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1392 [1955]). —Ma.

(Rd 554)

„Adenylacetat“ als ein neues Zwischenprodukt bei der Synthese von Acetyl-Coenzym A aus Coenzym A und Acetat durch ein Hefe-Enzym + Adenosintriphosphorsäure wird von P. Berg vermutet, da der Austausch von radioaktivem Pyrophosphat mit Adenosintriphosphorsäure mit Hilfe dieses Enzyms nur in Anwesenheit von Acetat möglich ist. Synthetisches Adenylacetat reagiert in der Tat enzymatisch: 1.) mit Pyrophosphorsäure zu Adenosintriphosphorsäure, 2.) mit Coenzym A zu Acetyl-Coenzym A. Die Bildung von Adenylacyl-Verbindungen dürfte allgemeiner sein als bisher angenommen; denn solche „aktiven“ Adenyl-Verbindungen scheinen auch bei der Aktivierung des Pyrophosphorsäure-Adenosintriphosphorsäure-Austauschs durch Pantothenäure, Methionin und einige andere Aminosäuren zu entstehen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3163 [1955]). —Mö.

(Rd 608)

Der Einbau von radioaktiven Vorstufen bei der Streptomycin-Synthese durch *Streptomyces griseus* (albus-Mutante) wurde von G. D. Hunter und D. J. D. Hockenhull verfolgt mit dem eindeutigen Ergebnis, daß die ganze Molekül aus α -Glucose direkt aufgebaut werden kann. Auffallenderweise wird Streptamin zur Synthese (der Streptidin-Komponente) nur schwer verwertet, N-Methyl-L-glucosamin aber nicht nur quantitativ in die N-Methyl-L-glucosamin-Komponente eingebaut, sondern weit besser als α -Glucose in die Streptidin-Komponente. Es wird deshalb folgende Reaktionskette vermutet:



Zu dieser Annahme steht auch die weitere Beobachtung nicht in Widerspruch, daß die Streptomycin-Synthese durch m -Inosose (den konfigurativ zu m -Inositol bzw. Scyllit gehörigen Keto-hexit) gehemmt wird, und daß diese Hemmung durch Scyllit (den dem Streptidin konfigurativ entspr. Hexit³⁾) wieder aufgehoben werden kann. (Biochemie. J. 59, 268 [1955]). —Mö.

(Rd 620)

Vallomycin, ein neues Wasser-unlösliches Actinomyceten-Antibiotikum isolierten H. Brockmann und G. Schmidt-Kastner aus *Streptomyces fulvissimus*. Eine erste Rohfraktion wurde durch Extraktion des Mycels mit Petroläther gewonnen. Nachdem weiter mit Äther und Aceton extrahiert worden war, konnte eine zweite, größere Fraktion durch Extraktion mit 80 proz. Methanol erhalten werden. Es ist anzunehmen, daß die letztere aus einer konjugierten Form stammt, in der das Antibioticum in festerer

³⁾ Streptidin entspricht konfigurativ nicht dem m -Inositol, wie früher angenommen worden war; s. H. Straube-Rieke, H. A. Lardy u. L. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 75, 694 [1953].

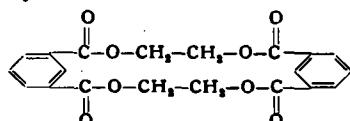
Bindung verankert ist. Valinomycin ist eine gesättigte, Ninhydrin-negative, optisch aktive Verbindung, F_p 190 °C. Summenformel $C_{38}H_{46}O_{14}N_4$. Es enthält keine Carboxy-Gruppe, aber 5 aktive H-Atome und mindestens 4 C-Methyl-Gruppen. Nach Hydrolyse lassen sich durch Verteilung zwischen Äther und Wasser 2 Fraktionen herstellen; während die Äther-lösliche noch nicht näher untersucht wurde, enthält die wässrige papierchromatographisch eindeutig nur optisch inaktives (!) Valin, wahrscheinlich in einer Menge, die 4 Molen/Mol Valinomycin entspricht. Dann ist Valin die einzige N-haltige Komponente der Moleköl. Valinomycin hemmt das Wachstum von Staphylokokken und *B. subtilis* nur mäßig (wirksame Grenzkonzentrationen 1 : 30000, bzw. 1 : 20000), *M. tuberculosis* wird aber beträchtlich, in einer Verdünnung von 1 : 900000 gehemmt (Kirchner-Medium), wobei beachtlicherweise eine Enthemmung durch Serum nicht festzustellen war. Auch gegenüber der *Trypanosoma brucei*-Infektion der Maus besitzt Valinomycin eine gewisse chemotherapeutische Wirksamkeit. (Chem. Ber. 88, 57 [1955]). —Mö. (Rd 621)

Neuere Ansichten über die Funktion von Vitamin B_{12} entwickelten Th. J. Bardos, H. L. Gordon und E. F. Heenan. Eine genaue Ausstellung des Antagonismus zwischen Salzen und Vitamin B_{12} (bzw. Thymidin) hatte ergeben¹⁾, daß die z. B. für halboptimales Wachstum von *Lactobacillus leichmannii* erforderliche B_{12} (bzw. Thymidin)-Konzentration eine Funktion der Ionenstärke des Mediums ist, die sich durch die Gleichung:

$$\log [B_{12}]_{1/2\text{max}} = a + b\mu \quad (\mu = \text{Ionenstärke}) \quad (1)$$

darstellen läßt. Da die Salze keine Verdrängung von Vitamin B_{12} aus den Bakterien bewirken, oder die Resorption von Vitamin B_{12} durch die Bakterien hemmen, wurde vermutet, daß sie einen Aussalzeffekt gegenüber einem bestimmten Protein hervorrufen. Unter dieser Annahme kann die Konstante b (in Gleichung (1)) mit der Protein-Aussalz-Konstante von E. J. Cohn²⁾ gleichgesetzt werden. Wird b aus mikrobiologischen Versuchen berechnet, so resultieren Werte von 6,84—7,08. Die Aussalz-Konstanten sind aber für die meisten Proteine viel niedriger, nur für Desoxy-ribonucleinsäure-Proteine wurden kürzlich so extrem hohe Werte gefunden³⁾. Nimmt man schließlich an, daß das ausgesalzene Protein ein Ferment-Protein ist, mit Vitamin B_{12} als prosthetischer Gruppe, und berücksichtigt, daß Vitamin B_{12} „irgendwie“ in die Desoxy-ribonucleinsäure-Synthese eingreifen muß, so würde das „ B_{12} -Ferment“ einen Katalysator darstellen, der laufend eine seiner Komponenten selbst synthetisiert (Auto-Katalysator). Sollten sich diese Vermutungen bestätigen, dann müßte Vitamin B_{12} eine eminent Rolle bei der Zellteilung spielen, indem es als Wirkstoff für die Selbstreproduktion der genetischen Substanz auftritt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3115 [1955]). —Mö. (Rd 609)

Ein bei der Polymerisation von Äthylen-isophthalat entstehendes cyclisches Dimeres fand C. E. Berr als hochkristallines Sublimat an der unbeheizten Wand des Reaktionsgefäßes. Die sublimierte und aus Dimethylformamid umkristallisierte Verbindung schmilzt



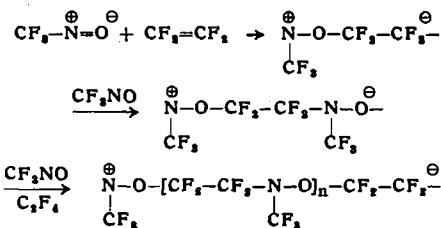
bei 325—327 °C, ist gut löslich in Chloroform, Äthylenchlorid, Benzoesäureäthylester, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Analyse, Bestimmung des Verseifungsäquivalents und des Molekulargewichts stimmen mit den berechneten Werten überein. Die leichte Bildung des Dimeren bzw. die hohe Ausbeute von 10—15 % der Theorie zeigt, daß der Ring spannungsfrei sein muß. Interessant scheint ein Vergleich mit dem Polyäthylen-therphthalat (J. Polymer Sci. 13, 406 [1954]), aus dem — wie früher an dieser Stelle berichtet — nur das cyclische Trimere isoliert werden konnte. (J. Polymer Sci. 15, 591—592 [1955]). —Schae. (Rd 537)

Oxyäthyl-Nylon, ein neues biegsames Superpolyamid-Derivat, beschreiben H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby und E. R. Kartikin. Oxyäthylierte Nylonprodukte stellen eine neue interessante Klasse stabiler Nylon-Derivate dar, die besonders für Zwecke geeignet sind, wo der Nyloncharakter mit größerer Biegsamkeit, gummiartigem Charakter und höherem Wasseraufnahmevermögen kombiniert werden soll. Die neuen Derivate sind Ppropf-mischpolymere von Polyäthylenoxyd auf Nylon. Sie zeigen nicht die mittleren Eigenschaften eines statistisch gebildeten Mischpoly-

¹⁾ T. J. Bardos u. H. L. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 75, 2019 [1953].
²⁾ Ann. Rev. Biochem. 4, 133 [1938].
³⁾ S. z. B. Biochim. biophysica Acta 10, 600 [1953]; 11, 59 [1953]; J. gen. Physiol. 30, 117 [1946].

merisats, sondern behalten die individuellen Eigenschaften der beiden Komponenten mehr oder weniger bei. Oxyäthyl-Nylon hat die Löslichkeit und den höheren Erweichungspunkt von Nylon und die Biegsamkeit und die hydrophile Natur der Polyäthylenoxyde. Man erhält es im allgemeinen durch Behandlung der Polymeren mit überschüssigem flüssigem Äthylenoxyd in Bomben bei 80 °C (10—72 h). Das Verfahren eignet sich zur Oxäthylierung von gepulverten Proben, Fasern und dünnen Filmen. Ein Oxyäthyl-6,6-Nylon mit 50 % Äthylenoxyd zeigte einen F_p von 221 °C und einen scheinbaren Umwandlungspunkt zweiter Ordnung unterhalb —40 °C. Die Reaktionsfähigkeit des Äthylenoxyds mit den neu entstandenen Hydroxyl-Gruppen ist jeweils größer als jene noch nicht umgesetzten NH-Gruppen, so daß eine begrenzte Substitution der linearen Polyamidkette mit ziemlich langen Polyäthylenglykol-Ketten eintritt. (J. Polymer Sci. 15, 427 [1955]). —Ma. (Rd 552)

Eine neue Art der Copolymerisation durch Reaktion der Nitroso-Gruppe mit der Kohlenstoff-Doppelbindung entdeckten D. A. Barr und R. N. Haszeldine. Aus Trifluor-nitroso-methan und Tetrafluoräthylen erhielten sie bei —45 °C Perfluor-2-methyl-1,2-oxazetidin $CF_3-N-O-CF_3-CF_2$ (30 %) und ein farbloses Öl (65%). Das viscose Copolymerisat, dessen Molgewicht über 7000 liegt, ist löslich in Perfluormethyl-cyclohexan und wird von heißer konz. Schwefelsäure oder konz. Alkali nicht angegriffen. Seine Bildung beruht auf einem ionischen Mechanismus:



Die Konstitution läßt sich durch Abbau des Copolymeren im Vakuum bei 400 °C beweisen, wobei äquimolekulare Mengen Perfluor(methylen-methyl-amin) $CF_3-N=CF_2$ und Carbonylfluorid COF_2 entstehen. (Nature [London] 175, 991 [1955]). —Schae. (Rd 604)

Synthese neuer Fluor-haltiger Polymerer. Homopolymere und Butadien-Mischpolymere der 1,1-Dihydro-perfluoralkyl-acrylate, $CF_3(CF_2)_nCH_2OCOCH=CH_2$, wobei $n=0-8$, wurden von F. A. Bovery, J. F. Abere, G. B. Rathmann und C. L. Sandberg hergestellt. Die Homopolymeren vom Hexyl-Derivat einschließlich aufwärts sind Kautschuke, die vulkanisiert werden können, und gegenüber Lösungsmitteln, besonders gegen Kohlenwasserstoffe, sehr widerstandsfähig sind. Das Octyl-Derivat ist in kristalliner wie in kautschukartiger Form erhältlich. Die Mischpolymerisation mit Butadien erhöht die Biegsamkeit bei niederen Temperaturen, setzt jedoch die Lösungsmittelresistenz etwas herab. — Die für die Polymerisation erforderlichen neuen monomeren Acrylsäureester wurden von D. W. Coddington, T. S. Reid, A. H. Ahlbrech, G. K. Smith, jr. und D. R. Husted durch Umsetzung von Acrylchlorid oder Acrylsäure + Perfluoresigsäureanhydrid mit den entspr. Alkoholen erhalten: 1,1-Dihydro-perfluoräthyl-, 1,1-Dihydro-perfluorpropyl-, 1,1-Dihydro-perfluorbutyl-, 1,1-Dihydro-perfluorpentyl-, 1,1-Dihydro-perfluorhexyl-, 1,1-Dihydro-perfluoroctyl-, 1,1-Dihydro-perfluordecyl-acrylat. Lichtstreuungsmessungen von G. B. Rathmann und F. A. Bovery in Benzotrifluorid zeigten, daß 1,1-Dihydro-perfluorbutylacrylat in Emulsion und Lösung zu Molgewichten bis zu 40000000 polymerisiert wird. Die Untersuchung der Mischpolymerisation von 1,1-Dihydro-perfluorbutylacrylat mit Methylacrylat, Styrol und Butadien durch C. L. Sandberg und F. A. Bovery ergab, daß dieses Monomere in seinem Verhalten bei der Mischpolymerisation Acrylnitril sehr ähnlich ist und sich erheblich von Methylacrylat unterscheidet. Die Homopolymeren und Butadien-Mischpolymeren des 1,1-Dihydro-perfluorbutylacrylates bilden eine neue Klasse vulkanisierbarer Elastomeren mit wertvollen interessanten Eigenschaften (P. J. Stedry, J. F. Abere, A. M. Borden). Am erfolgversprechendsten erscheint das polymere 1,1-Dihydro-perfluorbutylacrylat, das mittels eines polyfunktionellen Amins in Gegenwart eines verstärkenden Pigments vulkanisiert wurde. Es weist eine Kombination folgender wertvoller Eigenschaften auf: Widerstandsfähigkeit gegen Kohlenwasserstoffe, eine Anzahl von Schmiermitteln, hydraulische und ähnlich hochelastende Flüssigkeiten bei Temperaturen bis ca. 200 °C, gegen Ozon, Oxydation und rauchende Salpetersäure, recht gute Beständigkeit und gute physikalische Eigenschaften an der Luft bei erhöhten Temperaturen. (J. Polymer Sci. 15, 515, 520, 544, 553, 558 [1955]). —Ma. (Rd 553)