

S. PFEIFER, Berlin: Über Narkotolin.

Das 1937 von F. Wrede als entmethyliertes Narkotin erkannte Mohnkapselalkaloid Narkotolin interessiert, weil es als Phenolbase bei der industriellen Darstellung von Morphin aus Mohnkapseln zu dessen Verunreinigung führen kann. Jedoch verbleiben die Salze dieses Nebenkalkaloids bei der Kristallisation von Morphin-salzen in der Mutterlauge. Bei der Methylierung von Narkotolin-haltigem Morphin entsteht zwar Narkotin-haltiges Codein, jedoch verbleibt das gebildete Narkotinsalz gleichfalls in der Mutterlauge. — Das Verhältnis Morphin zu Narkotolin ist nicht konstant. In 15 verschiedenen Mohnkapselsorten fanden sich 0,1 und 0,2 % Narkotolin (bisherige Annahme 0,05 %). Kurz nach der Ernte untersuchte Sorten enthielten im allgem. weniger Narkotolin, als sich in etwa 1–2 Jahren nach der Ernte vorgenommenen Bestimmungen ergab. Narkotolin wird in schwach alkalischer Lösung beim Erwärmen sehr schnell unter Gelbfärbung zersetzt. Auch getrocknete Mohnkapseln enthalten Zersetzungsprodukte des Narkotolins, die ebenso wie Narkotolin selbst die Bestimmung des Morphins in Mohnkapseln stören; bei gravimetrischen Verfahren kompensieren sich die Fehler, während die Ergebnisse kolorimetrischer Verfahren (Nitroso-, Diazo-, Jodsäure-Reaktion) beeinflusst werden. [VB 711]

## Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung Vom 21.–22. Juni 1955 in München

H. D. CREMER, Mainz: Süßwaren und Zahnkaries.

Auf der 10. wissenschaftlichen Arbeitstagung wurden insgesamt 15 Vorträge gehalten, von denen einige hier, weitere in der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik“ 27, 616 [1955] referiert werden.

Seit man um Beziehungen zwischen Ernährung und Karies weiß, hat man behauptet, vermehrter Zucker- und Feinmehlverbrauch seien für den Anstieg dieser Zahnerkrankung verantwortlich. Ausgedehnte Versuche an der schwedischen Heilanstalt Vipeholm haben aber gezeigt, daß bei Verabfolgung von Zucker zu den Mahlzeiten keine Zahnschäden auftreten. Toffies und klebriges Süßbrot zwischen den Mahlzeiten verabreicht, erwiesen sich jedoch als kariesfördernd. Aus Tierexperimenten ist zu schließen, daß die Karies ausbleibt, wenn die Kost keinerlei Kohlehydrate enthält oder Kohlehydrat-reiche Kost nicht mit den Zähnen in Kontakt kommt (Magensonde). Steril aufgezogene Tiere bekommen keine kariösen Zähne. Fluor sowie andere noch unbekannte anorganische Bestandteile wirken karies-vermindernd. Nicht näher bekannte Inhaltsstoffe von Schokolade und Hefe zeigen den gleichen Effekt. Da man eine Änderung der menschlichen Kostformen wohl kaum erreichen kann, ist es sinnvoller, nach Möglichkeiten zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Zähne zu suchen. Unter den in USA neuentwickelten Zahnschuttmitteln scheinen die Fettsäure-Sarcosin-Verbindungen erfolgversprechend zu sein.

L. GÖRNHARDT, München: Zur Frage der Auslösbarkeit monomolekularer Weichmacher bei Lebensmittelverpackungen.

Die Wanderungstendenz von Weichmachern wird für technische Zwecke durch den „Sandwich-test“ erfaßt, d. h. durch die Abwanderung von Weichmachern aus Weichfolie in Hartfolie oder geeignete Lackierungen unter Druck. Die Bindung von Weichmachern im Kunststoff scheint stark vom absoluten Weichmachergehalt abzuhängen, so daß z. B. ein Kunststoff geringeren Weichmachergehaltes bei Extraktion mit Petroläther einen höheren Prozentsatz an Weichmacher zurückhält als ein Kunststoff hohen Weichmachergehaltes. Eine Beurteilung der Auslösbarkeit in Lebensmitteln muß am System Folie — Lebensmittel selbst untersucht werden. Die Probe-Folien wurden in Speiseöl (Erdnußöl) gelagert und die Auslösung von zwei verschiedenen Weichmachertypen (Phthalat und Phosphat) gewichtsanalytisch durch direkten Gewichtsverlust der Folie und Extraktgewicht, sowie durch Reinheitsbestimmungen der Folienextrakte mit UV-Analyse und Bestimmung der Jodzahl als Prüfung auf möglichen Ölgehalt verfolgt. Dieser Weg scheint analytisch aussichtsreicher als die direkte Erfassung der in das Fett übergegangenen Weichmacheranteile.

Die Gewichtsverluste der 30 % ig weichgemachten Folien nach 12-tägiger Lagerung in Öl lagen mit rund 15 % (Phthalat) und 17 % (Phosphat) in der gleichen Größenordnung. Die Analyse des Extraktgehaltes ergab jedoch, daß durch Austausch von Weichmacher gegen Öl der restliche Weichmachergehalt der Folie nur noch bei 2 % (Phthalat) bzw. 14 % (Phosphat) lag. Der Rest des Weichmachers war durch die Aufnahme von Öl in die Folie ersetzt worden. Die Form der UV-Absorptionskurven im Gebiet von 265–285 m $\mu$  der in Hexan gelösten Folienextrakte ließ die zunehmende Beimengung von Öl zum Weichmacher als Deformation des Kurvenverlaufs erkennen.

Für Folien niedrigeren Weichmachergehaltes scheinen die Verhältnisse in Bezug auf Auslösbarkeit und Austauschbarkeit der Weichmacher durch Öl wesentlich günstiger zu liegen. Die Arbeiten werden in dieser Richtung fortgesetzt.

M. LAUBMANN, München: Moderne Schädlingsbekämpfung in Lebensmittelbetrieben.

An neueren Methoden zur Bekämpfung von Schadinsekten und deren Larven sind anzuführen: Hochfrequenzbehandlung, Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen, Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen, deren generelle Anwendung infolge hoher Betriebskosten sehr erschwert wird. Die bekannten organischen Insektizide haben sich als Streupulver, Gieß-, Spritz- und Sprühmittel bzw. in Form von Aerosolen bewährt.

Zur Begasung werden Blausäure, Äthylenoxyd und Acrylnitril, bei fettfreien Lebensmitteln Methylbromid verwendet.

[VB 703]

## Rundschau

Bessere flüssige Szintillationszähler behandeln M. Furst, H. Kallmann und F. H. Brown. Zur Neutronen-Zählung werden Borhaltige Phosphore benötigt. Der Zusatz von Boralkylen zu den üblichen Phosphoren (z. B. 2,5-Diphenyloxazol in Xylol) wirkt stark fluoreszenzlöschend. In Bor-haltigen Systemen hat Naphthalin bessere Energie-übertragende Eigenschaften als Xylol. Deshalb ist zur Neutronen-Zählung folgende Mischung vorzuziehen: 5 g 2,5-Diphenyloxazol in 1 l einer Lösung von 26 % Naphthalin in Triäthylborat. Wasser löscht ebenfalls in flüssigen Szintillationszählern die Fluoreszenz. Deshalb ist es oft schwierig, nur in wäßrigen Systemen lösliche, radioaktive Stoffe in flüssigen Szintillationszählern nachzuweisen. Hierfür wird folgende Lösung vorgeschlagen: 10 g 2,5-Diphenyloxazol in 1 l Mischung aus 200 g Wasser, 800 g Dioxan und 100 g Naphthalin. (Nucleonics 13, 4, 58 [1955]). —St. (Rd 575)

Die Bestimmung kleiner Gallium-Gehalte gelang H. Onishi und E. B. Sandell mit Hilfe von Rhodamin B. Zur Abtrennung von begleitenden Elementen wird Gallium aus 7 m salzsaurer Lösung, in die zur Reduktion von Fe(III) usw. etwas Ti(III)-Chlorid-Lösung gegeben wurde, mit Isopropyläther extrahiert. Vor Gebrauch wird der Äther von Peroxyden befreit und mit Salzsäure (1:1) durchgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Ätherextraktes wird der Rückstand mit 5 ml 6 m Salzsäure aufgenommen. Man gibt 0,1 ml 10proz. wässrige Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung und 0,40 ml Rhodamin B-Lösung (0,50 g in 100 ml Salzsäure 1:1) zu, mischt durch und extrahiert mit 10,0 bzw. 5,0 ml Benzol. Die Extinktion des Benzol-Extraktes wird bei 565 m $\mu$

gemessen. Derart können 0,5–10  $\mu$ g Gallium neben 100 mg Eisen und einer größeren Zahl anderer Elemente, darunter Aluminium, Thallium und Antimon, bestimmt werden. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt etwa 60000 für das Rhodamin B-Chlorogallat, jedoch läßt sich Gallium unter den beschriebenen Bedingungen nur unvollständig extrahieren. Es ist deshalb ein genaues Einhalten definierter Volumina an 6 m HCl und Benzol erforderlich. Der Fehler der Gallium-Bestimmung in dem genannten Bereich beträgt etwa 0,05  $\mu$ g Ga. Eine etwas größere Empfindlichkeit der Gallium-Bestimmung kann man erreichen, wenn man den Fluoreszenzeffekt mißt, den man bekommt, wenn die benzolische Lösung mit UV-Licht bestrahlt wird. Es lassen sich auf diese Weise einige Zehntel  $\mu$ g mit einer Genauigkeit von etwa 10 % bestimmen. (Analytica chim. Acta 13, 159 [1955]). —Bd. (Rd 626)

Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung von Perchlorat beschreiben N. L. Crump und N. C. Johnson. Sie erreichen eine schnelle und quantitative Überführung des als Perchlorat vorliegenden Chlors in Chlorid durch Schmelzen der Probe mit Natriumperoxyd in der Parr-Bombe. In die Bombe werden 0,1 bis 0,2 g Probe zusammen mit etwa 5 g Natriumperoxyd gegeben und, nachdem verschlossen wurde, 1–2 min kräftig durchgeschüttelt. Die gute Durchmischung ist entscheidend für das vollständige Abfließen der gewünschten Umsetzung. Man erhitzt den Boden des Schmelzgefäßes 4–5 min mit dem Gebläse, aus Sicherheitsgründen hinter einem Schutzschild. Nach dem Abkühlen der Bombe, was man durch Kühlen mit Wasser beschleunigen kann,

wird der erstarrte Schmelzkuchen mit Wasser herausgelöst. In der Lösung wird nach dem Ansäuern das entstandene Chlorid in üblicher Weise bestimmt. Titriert man nach *Volkhard*, so ist die Genauigkeit der gefundenen Werte besser als 1 % des vorhandenen Perchlorats. Auch beim Arbeiten im Mikromaßstabe werden nach dem Peroxyd-Aufschluß gute Ergebnisse erhalten. Eine Doppelbestimmung ist in weniger als 1 h möglich. (Analytic. Chem. 27, 1007 [1955]). —Bd. (Rd 625)

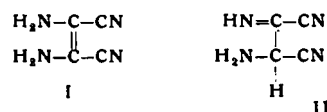
**Die Bestimmung von Sauerstoff in Titan und Titan-Legierungen** gelingt *M. Cordell* und *G. Norwitz* unter Ausnutzung der durch die Gleichung  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{TiBr}_4 + 2\text{CO}$  gekennzeichneten Umsetzung. Die Probe wird im Quarzschiffchen mit Graphitpulver bedeckt und in einer im Original dargestellten und eingehend beschriebenen Apparatur im Helium-Strom bei 825 °C bromiert. Aus dem Helium-Strom, der das entstandene CO und  $\text{TiBr}_4$ , sowie überschüssiges  $\text{Br}_2$  fortführt, wird in Kühlfallen, die mit Trockeneis und Wasser bzw. mit Trockeneis und Alkohol beschickt sind, das  $\text{TiBr}_4$  sowie fast alles  $\text{Br}_2$  ausgefroren. Anschließend wird etwa vorhandenes  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  durch ein mit „Ascarite“ (Natronasbest) und „Anhydrone“ (Magnesiumperchlorat) beschicktes Absorptionsrohr beseitigt. Noch vorhandene Bromspuren werden in einem mit granuliertem Zink beschickten und auf 350 °C beheizten Rohre absorbiert. Dann folgt ein mit CuO gefülltes und auf 500 °C erhitztes Rohr, in dem das bei der Umsetzung der in der Probe enthaltenen Oxyde entstandene CO zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wird. Dieses wird dann an „Ascarite“ absorbiert und ausgewogen. Keines der in handelsüblichem Titan oder Titanlegierungen vorkommenden Elemente wie Al, C, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, H, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Si, Sn, Ta, V, W und Zr stört die Bestimmung. Im Prinzip kann an Stelle von Helium auch Stickstoff als Transportgas verwendet werden, doch dauert die Umsetzung dann längere Zeit, da das entstehende Titanitrid nicht so leicht durch  $\text{Br}_2$  angegriffen wird wie metallisches Titan. Ersatz von Brom durch Chlor ist nicht möglich. (Analytic. Chem. 27, 1083 [1955]). —Bd. (Rd 628)

**Kleine Mengen Sauerstoff in Metallen** bestimmt *W. G. Smiley*. Die Probe wird in ein Bad von 6 g Platin, das in einem Graphittiegel induktiv auf über 1800 °C erhitzt und so geschmolzen wird, einfallen gelassen. Hier setzt sich der im Metall enthaltene Sauerstoff zu CO um. Der Ofen, in dem sich der Graphittiegel befindet, besteht aus Quarz, alle übrigen Teile der Apparatur aus Glas. Das entstandene CO wird nun durch einen Argon-Strom bei Atmosphärendruck fortgeführt und durch ein Reaktionsrohr geleitet, in dem es zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird. In dem Reaktionsrohr befindet sich Silicagel, das durch Tränken mit wässriger Überjodsäure, Trocknen, Befeuhen mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 220 °C im trockenen Luftstrom vorbereitet worden ist. Der Gasstrom wird nun durch eine als Kühlfalle ausgebildete Kapillare, die mit einem Manometer verbunden ist, geleitet, wo das  $\text{CO}_2$  durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren wird. Nach Beendigung der Umsetzung werden Kühlfalle und Manometer von der Apparatur abgesperrt und mit einer Kapselpumpe das Argon bis auf einen Druck von etwa 0,1 mm Hg abgesaugt. Dann wird auch die Pumpe abgesperrt und das Kühlbad durch Wasser von Zimmertemperatur ersetzt. Aus der Druckzunahme wird die entstandene  $\text{CO}_2$ -Menge und damit der vorhanden gewesene Sauerstoff bestimmt. Das Verfahren wurde für Eisen und Stahl sowie Aluminium- und Thoriummetall mit Probemengen von 40–275 mg angewendet. Es lassen sich noch Bruchteile eines µg Sauerstoffs erfassen. Zeitbedarf für eine Bestimmung 12 min. (Analytic. Chem. 27, 1098 [1955]). —Bd. (Rd 627)

**Cadmium-, Zink-, Magnesium-diphenyl und Magnesium-diläthyl** hoher Reinheit für physikochemische Untersuchungen hat *W. Strohmeier* dargestellt und die Löslichkeiten der Verbindungen in Heptan, Benzol, Dioxan und Äther untersucht.  $\text{MgPh}_2$  und  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wurden nach *Decombe* und *Kullmann*,  $\text{CdPh}_2$  nach *Gilman* und  $\text{ZnPh}_2$  nach *Wittig* dargestellt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels wurden die rohen Verbindungen erhalten, die durch Umkristallisieren oder Sublimieren unter Stickstoff in geschlossenen Apparaturen gereinigt wurden. Apparaturen und Methoden werden eingehend beschrieben, die Löslichkeiten der Verbindungen bei 20 °C angegeben. (Chem. Ber. 88, 1218 [1955]). —Be. (Rd 631)

**Als Struktur der tetrameren Blausäure** wird von *R. L. Webb*, *S. Frank* und *W. C. Schneider* die durch Formel I ausgedrückte als richtig betrachtet, die auch ursprünglich der seit 1873 bekannten Substanz zugeordnet wurde, weil sie mit Glyoxal in 80proz. Ausbeute zu 2,3-Dicyanpyridazin kondensiert werden konnte. Da nun aber die Reaktion über eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ , die nicht mit Phenylhydrazin reagiert, verläuft, ferner die Bildung eines

Monochlorhydrates in ätherischer Lösung bevorzugt ist und schließlich das *n*-Camphersulfonat dieser Base gespalten werden kann, so wurde II als gesicherte Struktur der tetrameren Blausäure betrachtet, obwohl die aus den Camphersulfonaten zurückgewonnene Base inaktiv war. — Messungen des Dipolmoments,



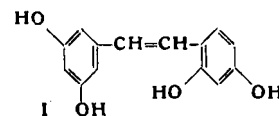
der Basizität, der UV- und UR-Spektren (z. B. wurden keine C—H-Banden gefunden), lassen aber nur den Schluß zu, daß der tetrameren Blausäure im festen Zustand wie in Lösungen neutraler Lösungsmittel die Struktur eines Diaminomaleinsäuredinitrils I zukommt. Die bisher für eine der beiden Strukturen als Beweise angesehenen Reaktionen lassen sich sowohl von I als auch von II ausgehend erklären, umso mehr, als ein Übergang von einer Struktur in die andere unter dem Einfluß chemischer Reagenzien möglich ist. Die zur Strukturaufklärung angewandten physikalischen Methoden bewirken keine Strukturänderung während der Untersuchung. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3491 [1955]). —Bm. (Rd 634)

**Über die Bestimmung von Blei im Urin** berichten *W. M. McCord* und *J. W. Zemp*. Sie umgehen das zeitraubende Fällen und Versaschen durch eine Extraktion des Bleis als Jodid mit Methylisopropylketon. Aus der Keton-Lösung wird das Blei mit 0,5proz. Natriumhydroxyd ausgeschüttelt, der  $\text{pH}$ -Wert auf 9,5–10,0 gebracht und mit Dithizon in Chloroform ausgezogen. Das überschüssige Dithizon wird durch Schütteln mit einer Pufferlösung vom  $\text{pH}$  3,4 entfernt, bei diesem  $\text{pH}$  geht das Blei in die wäßrige Phase. Schließlich wird der  $\text{pH}$  mit ammoniakalischer Cyanidlösung auf 11,5 eingestellt, mit frischer Dithizon-Lösung ausgeschüttelt und gegen eine Blindprobe kolorimetriert. Eine Bestimmung braucht ca. 45 min. Störend wirken Zinn(II) und Thallium, die kaum im Urin vorkommen, außerdem Wismut, das nach *Bambach* und *Burkey* oder *West* und *Carlton* entfernt werden kann. (Analytic. Chem. 27, 1171 [1955]). —Be. (Rd 632)

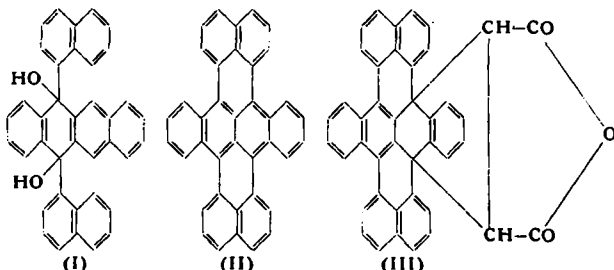
**Druckhydrierung von Carbonsäuren zu den entspr. Alkoholen** gelingt am Ruthenium-Katalysator bereits um 150 °C. *J. E. Carnahan* u. a. untersuchten diese Reaktion an 19 verschiedenen Mono- und Di-Carbonsäuren und erhielten Ausbeuten zwischen 40 und 88 % unter Anwendung von Drucken bis 700 Atmosphären. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3766 [1955]). —Vi. (Rd 641)

**Ein neuartiger Ionenaustauscher, ein Polythiolstyrol-Harz** ist von *H. P. Gregor*, *D. Dolar* und *G. K. Hoeschele* entwickelt worden. Polystyrol (Molgew. 30000) wird nitriert, das entstandene Nitrostyrol in Gegenwart eines Pd-Katalysators zu Polyaminostyrol reduziert. Das Produkt wird diazotiert und mit Kaliumäthylxantat zu Polystyrol-xantat umgesetzt. Hydrolyse führt zu Polythiolstyrol. Dieses Harz hat selbst in sehr verdünnten Lösungen eine besonders hohe Affinität zu Schwermetallen, z. B. Hg, Au, Ag und Cu. Alkalien und Erdalkalien werden nur sehr schwach gebunden. Mit diesem Harz ist es vielleicht möglich, Gold und Uran aus dem Meerwasser zu gewinnen. Das Harz ist sehr beständig, selbst gegen konz. Salzsäure. Eine weitere sehr bemerkenswerte Eigenschaft ist sein starkes Reduktionsvermögen (Kapazität ~ 6,5 mA je g). Es kann, wenn seine Reduktionskraft erschöpft ist, mit  $\text{NaHSO}_3$  wieder regeneriert (reduziert) werden. (Vgl. auch *C. G. Overberger* und *A. Lebovits*). (J. Amer. chem. Soc. 77, 3675 [1955], Chem. Engng. News 33, 3165 [1955]). —St. (Rd 642)

**2,3',4,5'-Tetraoxystilben** verhindert Vermoderung von Bogenholz. Die Widerstandsfähigkeit des Bogenholzes, *Toxylon pomiferum* Raf., gegen Vermoderung führen *R. A. Barnes* und *N. N. Gerber* auf 2,3',4,5'-Tetraoxystilben, I, zurück. Weil bekanntlich 3,5-Dioxystilben und Isopropyltropolone fungizid wirksam und aus *Pinus silvestris* bzw. *Thuja plicata* don isolierbar sind und die beiden Bäume schwerer der Vermoderung anheimfallen, wurde angenommen, daß Mikroorganismen an diesem Vorgang schuld sind. Auf Grund dieser Theorie wurde das durch eine besonders ausgeprägte Fähigkeit, der Vermoderung zu widerstehen, ausgezeichnete Bogenholz mit Wasser extrahiert und in 1proz. Ausbeute I in Substanz erhalten. Beim Test an 13 Mikroorganismen vermochte I das Wachstum eines Pilzes teilweise und das von 4 weiteren vollständig zu hemmen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3259 [1955]). —Bm. (Rd 639)



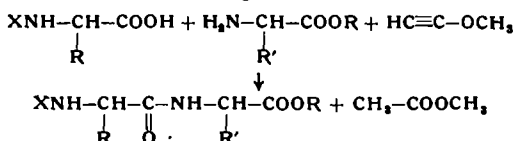
Das 7,8; 15,16-Dibenzterrylen synthetisierten E. Clar und W. Willicks. Tetraacenon reagiert mit Lithiumnaphthyl zum farblosen Diol (I) das bei der NaCl/AlCl<sub>3</sub>-Schmelze das Dibenzterrylen (II) gibt. Durch Sublimation oder Chromatographie erhält man es in tiefgrünen Nadeln vom Fp 460 °C. Die Lösungen sind grün mit roter Fluoreszenz; konz. Schwefelsäure löst blau mit roter Fluoreszenz. Maleinsäureanhydrid wird zum gelben Addukt (III) angelagert. Die Spektren von (II) und (III) werden mitgeteilt und mit anderen Benzologen von Terrylen und Terphenyl verglichen. Die Verschiebungen sind im Einklang mit den Voraussagen des Annullierungsprinzips.



(Chem. Ber. 88, 1205 [1955]). —Be.

(Rd 630)

Acetylenäther bei Peptidsynthesen. J. F. Arens fand, daß Amine und Säuren bei Gegenwart von Äthoxy- oder Methoxyacetylen leicht miteinander reagieren:



Die bequeme Reaktion ist zu Peptid-Synthesen geeignet. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 74, 769 [1955]). —Bm.

(Rd 636)

Die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit quartären Ammoniumsalzen haben M. S. Kharasch, G. H. Williams und W. Nudenberg systematisch untersucht. Je nach der Natur der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppe sind 4 Reaktionstypen zu unterscheiden. I: Tetraalkyl-ammoniumsalze, wie Tetramethylammoniumbromid, reagieren nicht mit Grignard-Verbindungen, auch nicht in Gegenwart von Schwermetall-halogeniden. II: Quartäre Ammoniumsalze, wie Allyl-trialkyl-ammoniumhalogenide, reagieren nur in Gegenwart von Metallhalogeniden zu Trialkylaminen. Die vierte Gruppe vereinigt sich mit dem MgBr-freien Rest des Grignard-Reagenzes. III: Aryl-trialkyl-ammoniumsalze reagieren ebenfalls nur in Gegenwart von Metallhalogeniden zu tert. Aminen und der Grignard-Verbindung der abgespaltenen Gruppe. IV: Aryl-dialkyl-allyl-ammoniumsalze reagieren auch ohne Zusatz von Fe-, Ni- oder Co-halogeniden. (J. organ. Chemistry 20, 937 [1955]). —Bm.

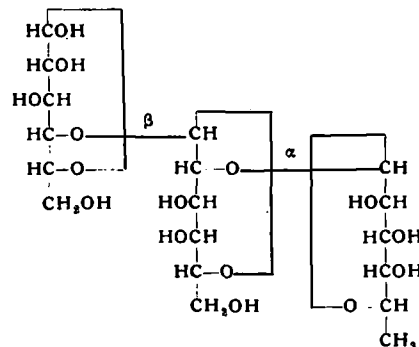
(Rd 637)

Fraktionierung von Polyestern an Harnstoff beschreiben W. Kern und H. Schmidt. Eine Lösung von 1—4 % Bernsteinsäure-1,6-hexandiol-polyester in Benzol wurde durch eine Kolonne mit Harnstoff geschickt und mit Benzol entwickelt. Die höhermolekularen Anteile wurden im oberen Teil, die niedriger molekularen Anteile im unteren Teil der Kolonne wiedergefunden. Mit einer Säule von 10 cm Länge wurde der Ester in 5 Fraktionen aufgespalten, die folgende mittlere Molekulargewichte hatten: 35000, 32000, 31000, 28000 und 25000. Aufteilung in diskrete Zonen ist nicht zu erwarten. Das Polymere verteilt sich vielmehr seinem Molekulargewicht entsprechend über die ganze Kolonne. Es wird vermutet, das der Polyester mit dem Harnstoff Einschlußverbindungen bildet. (Makromolekulare Chem. 16, 74 [1955]). —Sf.

(Rd 640)

Über Fucosido-lactose, das Trisaccharid der Frauenmilch, berichten Richard Kuhn, H. H. Baer und A. Gauhe. Die Substanz wurde durch Chromatographie als weißes, schwach süßes Pulver gewonnen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser; Fehlingsche Lösung wird reduziert. Durchgreifende Hydrolyse liefert je 1 Mol Glucose, Galactose und Fucose. Der Vergleich des Absorptionsspektrums des Phenyllosazons mit dem des Glucosephenyllosazons bestätigt das Vorliegen eines Trisaccharids. Bei der Oxydation mit Hypoiodit wird der Glucose-Teil abgebaut. Nach partieller Säurehydrolyse ließ sich Lactose isolieren. Durch Erhitzen mit 0,025 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird der Glucose-Rest zerstört. Papierchromatographisch findet man dann ein Disaccharid aus Galactose und Fucose. Die Spaltung des permethylierten Trisaccharids liefert 2,3,4-Trimethyl-L-fucose, 2,3,6-Trimethyl-D-glucose und 3,4,6-Trimethyl-D-galac-

tose. Danach ist die Fucose mit dem C<sub>2</sub> des Galactose-Restes im Milchezucker verknüpft. Die Bindung ist α-glykosidisch wie aus der starken Linksdrehung ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -57°) verglichen mit der etwa gleich starken Rechtsdrehung der α,β-Lactose ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +54,3°) folgt. Dem Trisaccharid kommt danach folgende Formel zu:



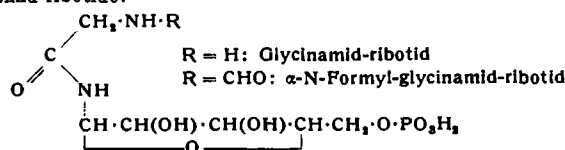
(Chem. Ber. 88, 1135 [1955]). —Be.

(Rd 629)

Orotsäure als Glied des „animal protein factor“-Komplexes bei Ratten wurde von R. Viviani, M. Marchetti, A. Rabbi und G. Moruzzi erkannt, nachdem schon länger feststand, daß die durch seine Abwesenheit in der Nahrung (Ernährung mit Proteinen rein pflanzlichen Ursprungs) hervorgerufenen Mangelerkrankungen nicht allein von Vitamin B<sub>12</sub> aufgehoben werden können. Die Wirkung der Orotsäure läßt sich bei Ratten nachweisen, wenn man eine sonst vollwertige Diät die nur pflanzliches Eiweiß enthält, durch mehrfach mit Wasser gewaschenes Rohcasein ergänzt. Unter diesen Bedingungen zeigen die Tiere unternormale Gewichtszunahme, hohe Sterblichkeit der Nachkommen, Lyse und Necrobiose der Gewebe, besonders der Leberzellen, und andere Mangelerkrankungen. In der 2. Generation sind alle diese Erscheinungen noch ausgesprochen. Durch Zugabe von Milch können sie wieder rückgängig gemacht werden. Es wurde nachgewiesen, daß durch das Waschen des Caseins kein Verlust an Vitamin B<sub>12</sub>, anderen B-Vitaminen, Methionin und Cystein eintritt, jedoch von Orotsäure, von der schon lange bekannt ist, daß sie besonders reichlich in Milch enthalten ist. Tatsächlich konnte die Diät durch Zusatz von 1 mg Orotsäure/100 g wieder vollwertig gemacht werden. Die Wachstumskurven mit der „Orotsäure“-Diät sind nicht von denjenigen mit einer Diät, die ungewaschenes Rohcasein (also den „animal protein factor“-Komplex) enthält, zu unterscheiden. Wieweit Orotsäure die anderen Mangelerkrankungen beeinflusst, soll noch untersucht werden. (Nature [London] 176, 464 [1955]). —Mö.

(Rd 652)

Weitere Elablicke in den Mechanismus der Inosinsäure-Synthese<sup>1)</sup> gewannen S. C. Hartman und B. Levenburg sowie J. M. Buchanan. Durch Hemmung dieser von einem Enzympräparat aus Taubenleber katalysierten Synthese durch das Antibiotikum Azaserin<sup>2)</sup> konnten die von D. A. Goldthwait, R. A. Peabody und G. R. Greenberg<sup>3)</sup> zuerst als Zwischenprodukte erkannten Glycinamid-ribotide:



weitgehend angereichert und dadurch ihre Bildungsweise eingehend studiert worden. Bei Anwendung radioaktiver Vorstufen zeigte sich die Abstammung des Ribotid-Glycins aus Glycin, die des Amid-N der Ribotide aus dem Amid-N von Glutamin und die der Ribosephosphorsäure-Komponente aus einer neuen Vorstufe: 5'-Phospho-ribosyl-pyrophosphorsäure<sup>4)</sup>. Adenosintri-phosphorsäure fördert die Bildung der Glycinamidribotide aus diesen Vorstufen und ist außerdem für den Aufbau der Phospho-ribosylpyrophosphorsäure notwendig. Zur weiteren Synthese der Inosinsäure aus den Ribotiden ist die Anwesenheit von 3-Phospho-glycerinsäure, NaHCO<sub>3</sub>, Ameisensäure, Glutamin und Asparaginsäure wesentlich. Azaserin hemmt dabei ausgesprochen, so daß sein Angriffspunkt ohne Zweifel nach Bildung des N-Formyl-glycinamid-ribotids liegen muß; die Azaserin-Hemmung läßt sich durch einen Überschuß von Glutamin aufheben. (J. Amer. chem. Soc. 77, 501 [1955]). —Mö.

(Rd 650)

<sup>1)</sup> Siehe diese Ztschr. 66, 427 [1954].

<sup>2)</sup> Siehe diese Ztschr. 66, 186, 654 [1954].

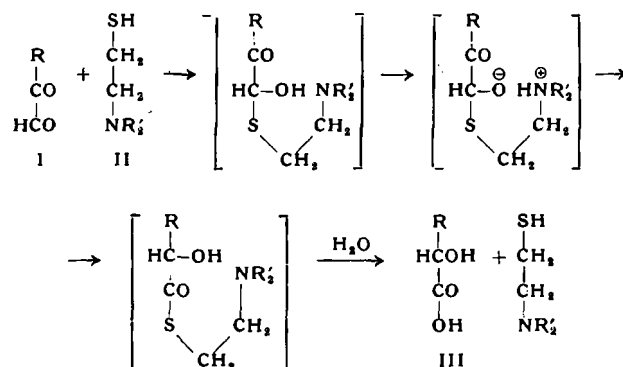
<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 5258 [1954].

<sup>4)</sup> Diese Verbindung und Glutamin reagieren enzymatisch zu dem ebenfalls bisher noch unbekannten Zwischenprodukt 5-Phospho-ribosylamin, wie die unter <sup>2)</sup> genannten Autoren mitteilen (Biochim. Biophys. Acta 78, 148 [1955]).

Die quantitative Bestimmung organischer Säuren im Wein wurde von P. Fleisch und D. Jerchel durch Anwendung von Papierchromatographie und Ionenaustausch wesentlich erleichtert und verbessert. Im allgemeinen gehen die Autoren so vor, daß die Säuren des Weins zunächst durch einen Kationenaustauscher freigelegt werden. Nur im Falle der Weinsäure-Bestimmung ist ein vollkommener Ionenaustausch notwendig, um störende Begleitstoffe, wie Phosphorsäure und Zucker, zu entfernen. Dann wird die evtl. eingeeengte Lösung an Papier mit dem Gemisch n-Butanol/Ameisensäure/Wasser (10:2:3) chromatographiert, und die Säureflecke werden mit einem geeigneten Indikator (z. B. Bromphenolblau) sichtbar gemacht. Noch besser ist Besprühen des Papiers mit alkoholischer Acridin-Lösung und Beobachtung der im UV-Licht gelb-fluoreszierenden Flecke. Derart lassen sich alle Säuren des Weins — evtl. nach geeigneter Entwicklung des Chromatogramms — qualitativ nachweisen. Die quantitative Bestimmung ist auf verschiedene Weise möglich: 1.) durch Elution der Flecken und titrimetrische, kolorimetrische oder fluorimetrische Bestimmung der einzelnen Säuren nach bekannten (bzw. modifizierten) Methoden, 2.) durch Auswertung der Beziehung Fleckgröße/Stoffgröße, 3.) durch Retentionsanalyse, 4.) durch die sog. acridimetrische Titration, ein Verfahren, das die Titration der Säuren im Papierstreifen ohne Elution erlaubt. Je nach der zu bestimmenden Säure ist das eine oder andere der 4 Verfahren vorzuziehen. (Weinwissenschaft 9, Nr. 2; 1 [1955]). —Mö. (Rd 651)

Menschliche Amnion-Zellen zur Erzeugung großer Mengen von Poliomyelitis-Virus, wie sie zur Vaccine-Bereitung benötigt werden, wurden mit Erfolg von E. M. Zilger, J. Fogh und Th. H. Dunnebaek (Universität Berkeley, Kalifornien) herangezogen. Sie lassen sich aus den Embryonal-Hüllen nach Entfernen der Blutgefäße durch Waschen, Zerschneiden und Trypsin-Verdauung leicht rein gewinnen und in Ochsen Serum + Salzlösung + Lactalbumin-Hydrolysat als Gewebekultur züchten. Verschiedene Typen von Poliomyelitis-Virus entwickeln sich in ihr genau so gut und reichlich wie in einer Kultur von Affennieren-Zellen, die bisher zur Erzeugung von Poliomyelitis-Virus im großen benutzt wird. Die Autoren schlagen deshalb vor, hierzu an Stelle dieser Zellen menschliche Amnion-Zellen zu benutzen, da die Embryonalhüllen bei jeder Geburt in den Frauenkliniken kostenlos anfallen, während die Beschaffung von Affennieren weit schwieriger und natürlich auch kostspielig ist. (Science [Washington] 122, 30 [1955]). —Mö. (Rd 653)

Den Mechanismus der Milchsäurebildung aus Methylglyoxal in der lebenden Zelle hat V. Franzen am Modell zu klären versucht. Die durch Alkali bewirkte intramolekulare Cannizzaro-Reaktion der  $\alpha$ -Ketoaldehyde (I) zu  $\alpha$ -Oxysäuren (III) verläuft auch durch Einwirkung von N-Dialkylesteaminen (II). Beiden Reaktionen gemeinsam ist die Wanderung des Wasserstoffs als Hydrid-Ion ( $H^-$ ). Die Addition von II an I führt zu einem Halbmecapital mit einer benachbarten Carbonyl-Gruppe, und die gleichzeitig in der Molekel vorhandene, tert. Amino-Gruppe kann die Abtrennung des H-Atoms der OH-Gruppe des Halbmecapitals als Proton erleichtern. Eine Wasserstoff-Verschiebung über die Enol-Form ist ausgeschlossen. Da II in den Bruttoumsatz der Disproportionierung nicht mit eingeht, genügen katalytische Mengen,



während das Alkali durch die gebildete Säure verbraucht wird. Weiterhin werden nur intramolekulare Disproportionierungen spezifisch katalysiert, z. B. kann die Cannizzaro-Reaktion des Benzaldehyds durch I nicht ausgelöst werden. Die durch I bewirkte Reaktion ist der durch Glyoxalase katalysierten Bildung der Milchsäure aus Methylglyoxal in der lebenden Zelle sehr ähnlich. Die heute herrschende Meinung, daß die Umwandlung des durch Glyoxalase I-Katalyse entstandenen Anlagerungsproduktes aus Methylglyoxal und Glutathion über ein Enol verläuft, wird vielleicht geändert werden müssen, weil der Wasserstoff als Hydrid-Ion wandert. (Chem. Ber. 88, 1361 [1951]). —Bm. (Rd 635)

## Literatur

### Zeitschriften

Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, Herausgeber: Joseph J. Katz, Chicago, H. C. Longuet-Higgins, Cambridge, und H. A. C. McKay, Harwell. Verlag Pergamon Press Ltd. London. Bezugspreis £ 4.10 je Band, für den Privatgebrauch £ 3.10 je Band.

Der umfangreiche Redaktionsbeirat dieser neuen Zeitschrift enthält Namen bekannter Chemiker aus den Vereinigten Staaten, Großbritannien, dem Commonwealth, Österreich, Dänemark, Frankreich, den Niederlanden, Norwegen, Schweden und der Schweiz. Als deutsche Mitherausgeber zeichnen W. Hieber, München, G. Jander, Berlin, und A. Münster, Frankfurt/M. Im Vorwort wird darauf hingewiesen, daß die anorganische Chemie vor einer ungeheuren Ausweitung steht, einestils da neue Gebiete in der Entwicklung begriffen sind, zum anderen zahlreiche bisher wenig beachtete Elemente und damit auch ihre Chemie in den Mittelpunkt des Interesses gerückt sind. Hinzu kommt die Entwicklung auf dem Gebiet der Kernspaltprodukte und der Transurane. Das erste Doppelheft der Zeitschrift enthält neben einer Zurschrift folgende Aufsätze: R. A. Glass, St. G. Thompson und G. T. Seaborg „Nuclear thermodynamics of the heaviest elements“; L. E. Glendenin und E. P. Steinberg „Fission yields in spontaneous fission of  $Cf^{252}$ “; J. M. Bevan „Ordered intermediate phases in the system  $CoO_2$ - $Co_2O_3$ “; H. C. Longuet-Higgins und D. A. Brown „The dynamics of binary hydrides“; J. Sutton „Hydrolyse de l'ion uranyle et formation d'uranates de sodium“; H. v. Buttler und W. F. Libby „Natural distribution of cosmic-ray produced tritium II“; E. G. Rochow und H. G. LeClair „On the molecular structure of methyl silicone“; F. G. A. Stone und D. Seyferth „The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals“; Ch. D. Coryell und R. C. Fitz „The Hammett acidity function  $H_0$  in  $H_2SO_4$ -SO mixtures; superacidity“; G. Jander und H. Klaus „Über elektrometrische Titrationen in wasserfreier Essigsäure“; F. W. M. D'Eye und P. G. Sellman

„The thermal decomposition of thorium oxalate“; G. N. Walton und I. F. Croall „Chemical effects in fission product recoil“; F. J. C. Rossotti „The homogeneous exchange reaction between monovalent and trivalent thallium“.

[NB 19]

### Neue Bücher

Experiments in Organic Chemistry, von L. F. Fieser. D. C. Heath and Company, Boston. 1955. 3. Aufl.<sup>1)</sup>, 368 S., gebd. \$ 5,25.

Der vom Autor gewählte Titel des Buches soll wohl zum Ausdruck bringen, daß auch mit der Herausgabe der dritten und erweiterten Auflage nicht die Absicht verbunden ist, dem im Laboratorium bewährten — allerdings etwas konventionellen — Gattermann-Wieland den Rang streitig zu machen.

Die Fundamentaloperationen der Trennung, Reinigung und Charakterisierung von Stoffen werden in ausführlich gehaltenen Anleitungen besprochen und durch moderne Trennverfahren, wie die der Papierchromatographie, sinnvoll ergänzt; erfreulich ist auch die Berücksichtigung der Arbeitstechnik im Milligramm-Maßstab. Gegenüber dieser begrüßenswerten Schwerpunktbildung ist aber der präparative Teil zu kurz gekommen; die Auswahl an Vorschriften, die nach einem nicht erkennbaren Prinzip über das Buch verstreut sind, beschränkt sich auf die Herstellung von 30 bis 40 Präparaten. Diese Begrenzung ist an und für sich vertretbar, da man sorgfältig ausgearbeitete Vorschriften aus anderen Quellen wie Organie Synthesis entnehmen kann. Die Beschränkung im präparativen Teil fordert aber eine besonders sorgfältige Auslese die man hier vermißt. Der Akzent liegt bei der Synthese aromatischer Verbindungen, während die Präparierung aliphatischer Derivate zu betont zurücktritt (z. B. fehlt die Claisen-Kondensation) und die heterocyclischen Verbindungen unter den Tisch fallen.

Hier wie auch im Gattermann-Wieland fehlen die Molzahlen hinter den Mengenangaben; man sollte den heranwachsenden

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 173 [1936].