

Valenzen benützen. Diese Regel macht es notwendig, Bindungen zu delokalisieren, wenn immer sich derartige zusätzliche Energieniveaus an der Bildung von Valenzen beteiligen.  $H_3^+$  ist ein typisches Beispiel einer Verbindung mit Elektronendefizit.

Diese neue Regel hat sich als nützlich erwiesen in der Vorher-sage neuer Verbindungen mit Elektronendefizit, in der Interpretation von interstitiellen Verbindungen und in der Deutung der Beziehungen zwischen kovalenter und metallischer Bindung. Obwohl die grundlegende Idee der Delokalisation von Bindungen klar ist, ist es meist schwierig, Strukturen mit delokalisierten Bindungen abzuleiten.

WILLIAM MOFFITT: *Die Spektren von schraubenförmigen Makromolekülen.*

Die Elektronenspektren von Molekularkristallen sind oft ebenso scharf wie Gasspektren, obwohl die Schwingungsintensitäten und

die genaue Lokalisierung der Energiebänder verschieden sein kann. Dieser Umstand kann auf Grund der sog. Exciton-Theorie erklärt werden. Es wird gezeigt, daß analoge Eigenschaften erhalten werden sowohl von einem linearen Aggregat identischer Moleküle oder Ionen in Lösung als auch von einem System von Chromophoren entlang einer Schraube.

Es wird gezeigt, daß die Elektronenabsorptionsbänder einer schraubenförmigen Molekel im allgemeinen zusammengesetzter Natur sind, nämlich aus einem parallelen und einem doppelt degenerierten senkrechten Band. Dieser Umstand verursacht gewisse optische Besonderheiten von schraubenförmigen Systemen wie z. B. die Doppelbrechung und die Rotationsintensität der Absorptionsbänder. Numerische Berechnungen wurden an dem Bandensystem von Polypeptiden im nahen UV ausgeführt, wo die chromophore Gruppe eine Amid-Gruppe ist.

[VB 737]

## Rundschau

**Physikalische Eigenschaften und Explosionsgrenzen gasförmiger und flüssiger Ozon-Sauerstoff-Gemische** untersucht G. A. Cook. Physikalische Konstanten für Ozon:  $K_p = 111,9 \pm 0,3$  °C; kritische Temperatur  $-12,1 \pm 0,1$  °C; kritischer Druck 54,6 atm; Dichte bei  $-183$  °C 1,57 g/cm<sup>3</sup>; Molwärme für gasförmiges Ozon 9,406 cal/Grad. Die kritische Lösungstemperatur in flüssigem Sauerstoff liegt bei  $-179,9 \pm 0,3$  °C. Über dieser Temperatur sind flüssiges Ozon und flüssiger Sauerstoff in jedem Verhältnis mischbar. Die Explosionsgrenzen der Gasphasenmischungen bei 1 atm und 25 °C liegt bei einer Zündungsenergie von 0,004 Joule bei 15,0 Mol % O<sub>3</sub>, für 0,47 Joule bei 9,1 % O<sub>3</sub>. Für flüssige Phasen werden die Explosionsgrenzen wie folgt angegeben:  $-183$  °C 17,6 Mol % O<sub>3</sub>;  $-195,7$  °C 6,9 Mol % O<sub>3</sub>. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 39 M, 101). —Gä. (Rd 687)

**Ein Laboratoriumverfahren zur Anreicherung von <sup>15</sup>N durch Ionenaustauschchromatographie** haben F. H. Spedding, J. E. Powell und H. J. Svec aus den Erfahrungen mit der Trennung der Seltenen Erden entwickelt. Die Anlage besteht aus einer Batterie von 10 cm starken Austauschsäulen, die mit einem sulfonsauren, mit H<sup>+</sup>-Ionen beladenen Kationenaustauscher gefüllt sind. Wäßriges Ammoniak, das mit 0,5% NaOH eluiert wird, bildet in den in Serien geschalteten Säulen bald eine Zone mit einer stationären Länge aus. <sup>15</sup>N reichert sich im letzten Teil der Zone an. Das Isotopenverhältnis <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N hat sich nach einem Weg von 50 Zonenlängen in den ersten 90% der Zone von 0,00365 auf weniger als 0,00050 erniedrigt, an der Rückfront der Zone dagegen auf 0,25 erhöht. Erneute Chromatographie der letzten 2% der Zone in kleineren Säulen führte zu einer Rückfront der Zone, die über 74% <sup>15</sup>N enthielt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1393 [1955]). —He. (Rd 699)

**Höherkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre** wurden von Violet C. Shore und M. Katz gefunden. Luft wurde über Glaswolle-Filter geleitet, und zur Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von anderen störenden Verbindungen wurden die so gewonnenen Produkte mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und der Extrakt durch chromatographische Adsorptionsanalyse fraktioniert. Die Identifikation der Kohlenwasserstoffe im Eluat gelang durch UV-Absorptionsmessungen und Vergleich mit Lösungen reiner Komponenten. Es wurden gefunden: Pyren, Fluoranthen, 1,2-Benzanthracen, Chrysene und 1,2-Benzpyren. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 26R, 63). —Gä. (Rd 695)

**Über die Abtrennung kleiner Phosphorsäure-Mengen von Eisen und Vanadin** berichten W. Fischer, R. Paul und H. J. Abendroth. Phosphorsäure wird bei einmaliger Extraktion zu über 99,5% mit Äthylacetat aus wässrigen sauren Lösungen, die einen Überschuß von Molybdat und etwa 0,14–1,5 val/l freie HCl bzw. 0,54–0,94 val/l freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten, extrahiert, wenn gleiche Volumina an wässriger und organischer Phase vorliegen. Bei Zusatz größerer Mengen an NaCl zu der wässrigen Phosphat-Molybdat-Lösung wird die Phosphorsäure schon bei noch geringerer H-Ionen-Konzentration zu über 99,5% vom Äthylacetat aufgenommen. In der organischen Phase liegt die Phosphorsäure nach dem Verteilen als Dodekamolybdato-phosphorsäure oder deren saures Salz, z. B. Na-Salz, vor. Bei Anwesenheit von Vanadin in der Phosphorsäure-haltigen Probelösung ist es erforderlich, dieses zu V(IV) zu reduzieren und bei einem Säureüberschuß von 1,2 bis 1,5 n zu arbeiten, da die Extraktion der Phosphorsäure nur sehr unvollständig verläuft, wenn V(V) vorhanden ist und schwächer saure Lösungen der Molybdatophosphorsäure durch V(IV)

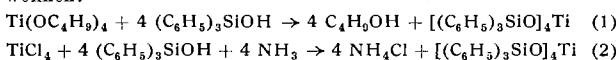
zu Molybdänblau reduziert werden. Die Abtrennung der Phosphorsäure von Fe(III) ist unter den gleichen Bedingungen wie vom V(IV) möglich. Fe(II) würde unter diesen Bedingungen zu Molybdänblau reduzieren. Die Abtrennung kleiner Phosphorsäure-Mengen von viel Fe(III) mit Hilfe von Kationenaustauschern (Lewatit KS 22) gelingt nicht. Bei Verwendung von Lösungen, die Fe(II) und V(IV) enthalten, wie man sie z. B. nach Behandeln mit SO<sub>2</sub> erhält, lassen sich jedoch auch kleine Phosphorsäure-Mengen von den genannten Metallen vollständig abtrennen. (Analyst. Chim. Acta 13, 38 [1955]). —Bd. (Rd 697)

**Wasserlösliche Filter aus Na-Alginat-Watte** wurden von M. Richards in die Methodik der Keimbestimmung von Luft eingeführt. Gegenüber den bisherigen Verfahren, die Keime mittels Durchsaugen der zu untersuchenden Luft auf gewöhnlicher Watte oder Membranfiltern aufzufangen, ist die Verwendung von löslichen Filtern ein wesentlicher Fortschritt. Gewöhnliche Watte hat z. B. den Nachteil, daß die an ihr haftenden Keime nicht in aliquoten Teilen auf verschiedene Nährböden (zur Differenzierung, Koloniezählung usw.) übertragen werden können. Bei Membranfiltern ist dies zwar möglich, aber ihre Handhabung ist weit umständlicher. Außerdem besteht in beiden Fällen die Gefahr, daß sich bestimmte Mikroorganismen, besonders aber sehr kleine Keimmenge nicht quantitativ vom Filter abtrennen. Bei Na-Alginat-Watte entfallen alle diese Schwierigkeiten; sie wird nach dem Luftpurchsaugen direkt in die Nährösung gebracht, wobei sie sich restlos auflöst und alle Keime quantitativ in die Flüssigkeit übergehen. Die letztere kann dann ohne weiteres in aliquote Teile aufgeteilt werden. Schwer oder nicht züchtbare Sporen lassen sich durch Abzentrifugieren im Sediment nachweisen und auszählen. —Na-Alginat-Watte kann aus unlöslichem Ca-Alginat-Garn (Courtaulds Ltd. Use-Development Organization, Manchester/England) hergestellt werden, und zwar (nach Zerschneiden desselben und Quellenlassen in Wasser) durch Entfernen des Ca mit Säure, Neutralisieren mit NaOH, gründliches Waschen mit Alkohol vor und nach der NaOH-Behandlung und schließlich Trocknen bei Zimmertemperatur. Das so gewonnene Material darf, ohne Schaden zu leiden — ein weiterer Vorteil gegenüber den bisher benutzten Filtern — trocken bei 125 °C sterilisiert werden. (Nature [London] 176, 559 [1955]). —Mö. (Rd 668)

**Die Herstellung widerstandsfähiger Kationenaustauschmembranen auf Styrolbasis** beschreiben W. F. Graydon und R. J. Stewart. Während die Sulfonierung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (Verfahren zur Herstellung körniger Austauscher) nur zu sehr zerbrechlichen Produkten führt, gelang es ihnen, durch Copolymerisation von p-Styrolsulfonsäure-propylester, Styrol und Divinylbenzol bei 110 °C und Verseifung des Esters durch Kochen in 5 proz. NaOH brauchbare Membranen zu erhalten. Die Festionenkonzentration beträgt je nach Zusammensetzung 1,13 bis 2,94 mÄq/g. (J. physic. Chem. 59, 86 [1955]). —He. (Rd 698)

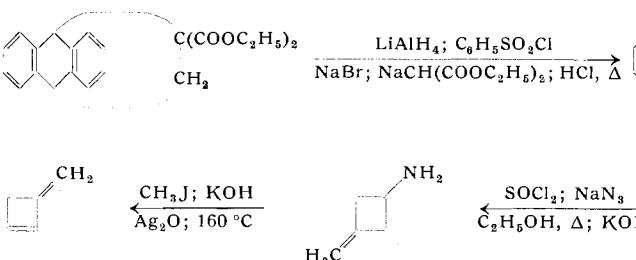
**Perfluorcarbonsäure als Trennungscagens für Kationen** schlagen G. F. Mills und H. B. Whetzel vor. Aus wässriger Lösung werden in Gegenwart von Perfluorbuttersäure dreiwertige Kationen, z. B. Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> bei Extraktion mit Äther in der ätherischen Phase gelöst. Perfluoroctansäure überführt zweiwertige Kationen in die ätherische Schicht. Einwertige Kationen bleiben in der wässrigen Phase. Die besten Extraktionseffekte werden erreicht, wenn der pH-Wert der wässrigen Lösung etwas kleiner ist als der pH-Wert, bei welchem die entspr. Metallhydroxyde ausfallen. Die Kationen liegen als basische Salze der Perfluorcarbonsäuren im Äther vor. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4690 [1955]). —Vi. (Rd 702)

**Die Darstellung von Tetrakis-triphenyl-siloxy-titan** (1) gelang V. A. Zeiller und C. A. Brown. Diese neue Verbindung wurde durch Umesterung von Tetrabutoxy-titan mit Triphenylsilanol, Reaktion (1) und durch Einwirkung von Triphenylsilanol auf Titan-tetrachlorid in Gegenwart von Ammoniak, Reaktion (2), gewonnen:



Eigenschaften: weiche, farblose, kristalline Masse von hohem Refraktionsindex.  $d_{25}^{\circ}\text{C}$  1,123,  $\text{Fp}_{\text{Zers.}}$  501—505 °C (im evakuier-ten Rohr), bei 760 Torr zersetzt sich die Substanz bei 460—470 °C. Unlöslich in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff; in Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Nitrobenzol an deren Siedepunkt etwas löslich. Reagiert nicht mit 0,1 n NaOH, verd. und konz. HCl, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nicht hygroskopisch. Triphenyl-butoxysilan (II), eine weitere neue Verbindung, wurde als Nebenprodukt der Reaktionen (1) und (2) gewonnen. II stellt eine schwach gelbe Flüssigkeit dar,  $K_{p1}$  141—145 °C, die bei Zimmertemperatur langsam kristallin zu einer harten Masse vom  $\text{Fp}$  52—53 °C erstarrt. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 49R, 116). —Gä. (Rd 696)

**Die Synthese von Methylen-cyclo-butene** und verwandten Verbindungen gelang D. E. Applequist und J. D. Roberts durch Modifikation der Willstätterschen Cyclobuten-Synthese. Neuartig an der Synthese ist die Verwendung von Anthracen als Schutzgruppe für die exocyclische Doppelbindung während des Malonester-Ringschlusses. Die einzelnen Reaktionschritte zeigt folgendes Schema:



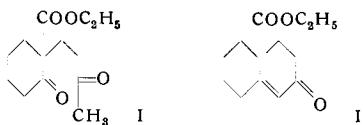
Ausgehend von  $\alpha$ -Pinen wurde 4,4-Dimethyl-methylen-cyclobuten dargestellt, die Kondensation von Allen mit Phenylacetylen liefert 3-Phenyl-methylen-cyclobuten. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 62 O, 106). —Gä. (Rd 690)

**Die Reaktion von Heptafluor-propyl-lithium mit Heptafluor-äthylbutyrat** führt nach E. T. McBee, C. W. Roberts und S. C. Curtis zu Perfluor-4-propyl-4-heptanol (I) mit 42 % Ausbeute. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieses Alkohols und der seines 3,5-Dinitrobenzoyl-Derivates mit den für 1,1,1,2,2,3,3,5,5,6,6,7,7-Tetradekafuor-4-heptanol (II) (Henne und Francis, J. Amer. chem. Soc. 75, 991 [1953]) beschriebenen, beweist, daß in Wirklichkeit der sek. Alkohol II erhalten wurde; auch das IR-Spektrum deutet darauf hin. Primärreaktion ist die Addition einer Molekül der Lithium-organischen Verbindung an die Carbonyl-Gruppe des Esters, worauf Reduktion durch eine weitere Molekül Lithium-organische Verbindung eintritt. Dabei wird die Äthoxy-Gruppe durch ein Hydrid-Ion ersetzt, das wahrscheinlich vom Lösungsmittel (Äther) geliefert wird. Aus dem Äther entsteht hierbei Äthyl-vinyläther. Durch Brom-Addition konnte aus der Reaktionslösung  $\alpha$ , $\beta$ -Dibromäthyl-äther isoliert werden. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 67 O, 112). —Gä. (Rd 692)

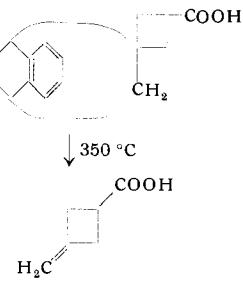
**Die Darstellung von Zuckeranhydriiden mit Hilfe alkalischer Austauscher** gelang F. Micheel und G. Baum. Sie verwenden den stark alkalischen Austauscher Amberlit IRA 400. Es werden z. B. 0,58 g  $\beta$ -1-Fluor-D-glucose mit 50 g Austauscher und 50 ml Wasser 5 min bei Zimmertemperatur gerührt, dann innerhalb 10 min auf 90 °C gebracht, heiß abgesaugt und i.V. eingedampft. Man erhält 72 % Ausbeute an reinem Lävoglucosan. Ähnlich erhält man aus der  $\beta$ -1-Azido-D-glucose 83 % d.Th. an Lävoglucosan. Interessanterweise gelingt die Überführung von  $\alpha$ -1-Fluor-D-glucose in Lävoglucosan nicht, obwohl sie mit Barytlauge glatt verläuft. Auch die Darstellung des Lävoglucosans aus  $\beta$ -Phenyl-D-glucosid mit Austauscher gab nur 8 % Ausbeute. Das neue Verfahren bietet einen bequemen Weg zu reinen Zuckeranhydriiden, frei von anorganischen Ionen und niederen Spaltstücken der Zucker. (Chem. Ber. 88, 479 [1955]). —Be. (Rd 706)

**Trifluor-acetylierung von Aminosäuren und Peptiden** in wäßriger Lösung gelingt leicht durch Anwendung von Trifluor-thioessigsäure-äthylester, wie Untersuchungen von E. E. Schallenberg und M. Calvin zeigten. Trifluor-thioessigester verbindet die starke elektrophile Eigenschaft der Trifluoracetyl-Gruppe mit der ausgesprochenen Aminophilie des Schwefel-Atoms in einem Thioester. Das Reagens ist gegenüber Hydrolyse wesentlich beständiger als das früher verwendete Trifluoracetanhydrid, so daß im wäßrigen Medium gearbeitet werden kann. Das entstehende Äthylmercaptan ist extrem flüchtig und kann leicht entfernt werden. Die in guter Ausbeute entstehenden Reaktionsprodukte sind kristallin und leicht zu reinigen. Racemisierung optisch aktiver Verbindungen findet nicht statt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 2779 [1955]). —Vi. (Rd 665)

**Die stereospezifische Synthese des trans-10-Methyl-2-decalons** beschreiben A. S. Dreiding und A. J. Tomaszewski. 2-Cyclohexanone-carbonsäure-äthylester wird mit Vinyläthylketon zum 2-(3'-oxo-1'-n-butyl)-hexanon-1-carbonsäure-äthylester (I) kondensiert



und mit Natriumäthylat zum ungesättigten Ketoester (II) cyclisiert. Katalytische Hydrierung liefert fast ausschließlich (91 %) trans-2-Decalon-10-carbonsäure-äthylester; nach Schutz der Keto-Gruppe durch Acetal-Bildung mit Glykol (80 %) wird die



Ester-Gruppe mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol reduziert (99 %). Die alcoholsche Gruppe wird mit Methyl-sulfurylchlorid (79 %), danach mit  $\text{NaHS}$  behandelt und am Raney-Nickel-Katalysator zur Methyl-Gruppe hydriert. Schwach saure Hydrolyse öffnet die Acetal-Gruppe zum trans-10-Methyl-2-decalon (82 %). (J. Amer. chem. Soc. 77, 411 [1955]). —Vi. (Rd 662)

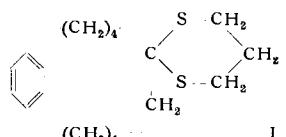
**Alkyllfloride aus den betr. Alkoholen** gewinnt man in einer 3-Stufenreaktion nach S. Nakanishi, T. C. Myers und E. V. Jensen. Umsetzung des Alkohols mit Phosgen führt zum Chlor-ameisen-säure-ester, der durch Behandlung mit Thalliumfluorid in den Fluor-ameisen-säure-ester umgewandelt wird. Erwärmung mit Pyridin auf 70—100 °C liefert nach  $\text{CO}_2$ -Abspaltung das Alkyllflorid, welches Olefin-frei gewonnen wird. Die Methode ist für prim. und sek. Alkohole sowie für Cyclohexanol anwendbar. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3099 [1955]). —Vi. (Rd 663)

**Über die Synthese von  $\alpha$ -Nitro-estern** berichten W. D. Emmons und J. P. Freeman. Behandelt man Na-Malonester in Tetrahydrofuran-Lösung mit  $1/3$  Äquivalent Aceton-cyanhydrin-nitrat bei Gegenwart von Na-Hydrid, so gewinnt man in 45 % Ausbeute Nitromalonester. Anwendung eines Überschusses von Na-Hydrid führt zu gleichzeitiger Decarbäthoxylierung des Malonesters und damit zum Nitroessigester. Die Reaktion ist anwendbar auf substituierte Malonester, Acetessigester und Phenylacetonitril. Bei letzterem führt sie zu Phenylnitromethan (70 %) ( $\alpha$ -Chlor-phenylnitromethan 45 %). t-Butylacetat, Acetophenon und Bernsteinsäure-diäthylester werden durch diese Methode nicht nitriert. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4391 [1955]). —Vi. (Rd 703)

**1-Benzyl-azulen** stellten A. G. Anderson jr. und E. J. Cowles dar. Aus 1-Indanon und Benzylchlorid erhielten sie 1-Benzyliden-indan, welches katalytisch zu 1-Benzylindan hydriert wurde. Behandlung mit Diazoessigester, Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung ergab das 1-Benzylazulen in geringer Ausbeute. Es stellt eine blaue, kristalline Substanz vom  $\text{Fp}$  75—76,6 °C dar. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4617 [1955]). —Vi. (Rd 704)

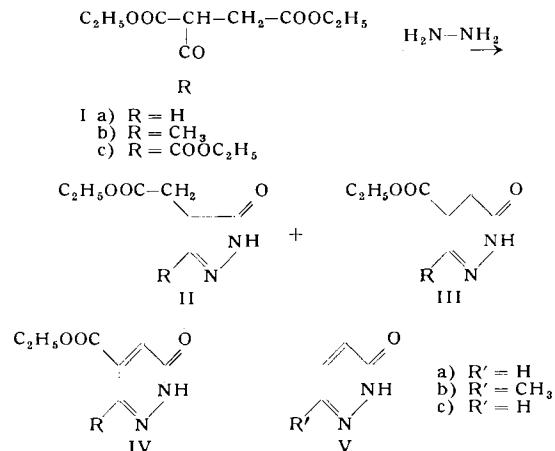
**Acyloine in Ketone** überführten D. J. Cram und M. Cordon. Das Acyloin oder sein Acetat wird mit 1,3-Propandithiol,  $\text{ZnCl}_2$  und trockenem Chlorwasserstoff in Benzol behandelt, wobei sich das an der Oxy- bzw. Acetoxy-Gruppe bereits reduzierte cyclische Mercaptal (I) bildet; dieser kann hydrolytisch zum Keton gespalten werden. Im Falle des 5-Acetoxy-6-keto-[10]paracyclophans entsteht das Mercaptal I in 83 % Ausbeute, bei 6-Acetoxy-7-keto-[12]paracyclophan erhält man 75 %, bei Sebacoin-acetat

34 % und bei Acetoins 16 % des entspr. Mercaptals. Die schlechten Ausbeuten an den beiden letzten Substanzen führen die Autoren



auf deren flüssigen Zustand zurück, der die Isolierung erschwert. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1810 [1955]). — Vi. (Rd 664)

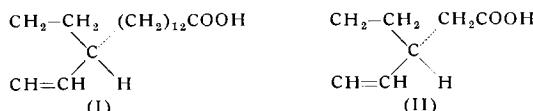
**Die Einwirkung von Hydrazin auf  $\alpha$ -Acyl-bernsteinsäureester untersuchten F. H. McMillan und John A. King.** In der Literatur wurde einerseits behauptet, es entstehen dabei Pyrazolone, während andere Autoren Dihydropyridazone angeben. Bei der Umsetzung von Formyl-bernsteinsäure-diäthylester (Ia), Acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (Ib) und Oxaryl-bernsteinsäure-triäthylester (Ic) mit Hydrazin wurden jedesmal 2 Substanzen nebeneinander erhalten: ein Pyrazolon (II) und ein Dihydropyridazon



(III). Während die Struktur II noch des Beweises bedarf, wurde III dadurch sichergestellt, daß III in einer für Dihydropyridazone bekannten Reaktion mit Brom in Eisessig zu IV dehydriert wird, das dann nach Verseifung und Decarboxylierung in das jeweils bekannte Pyridazon V übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3376 [1955]). — Bm. (Rd 711)

**$\beta$ - und  $\gamma$ -Bestrahlung zur Konservierung von Fleisch** führt zu chemischen Veränderungen. Dadurch bedingter übler Geruch ist nach O. F. Batzer und D. M. Doty auf Zersetzung wasserlöslicher, Schwefel-haltiger Eiweißbestandteile zurückzuführen. Untersucht wurde die durch Bestrahlen mit  $^{60}\text{Co}$  hervorgerufene Abnahme im Glutathion-Gehalt auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Menge, in Einzelfällen bis zu 85 %. (Bestrahlungsdosis  $1,6 \cdot 10^6$  rep). Die auftretenden Gase geben Niederschläge mit Blei- und Zinkacetat und Quecksilbercyanid-Lösungen (ca. 0,2 mg Niederschlag pro 150 g bestrahlten Fleisches). Die Farbänderungen bei  $\gamma$ -Bestrahlung untersuchten I. D. Ginger, U. J. Lewis und B. S. Schweigert. Die Versuche wurden mit angereichertem Metmyoglobin und wäßrigen Fleischextrakten ausgeführt und auftretende Änderungen im Spektrum verfolgt. Die Änderungen nehmen mit der Reinheit der Myoglobin-Extrakte zu. Bei Bestrahlen unreiner Extrakte treten Oxydationen und Reduktionen auf; es wird außerdem ein grüner Farbstoff gebildet, der durch Umsetzungen des Porphyrins entstanden ist. Metmyoglobin wird wahrscheinlich zu Oxymyoglobin reduziert, wobei Eisen(III)- in Eisen(II) übergeht. Verpackung in Sauerstoff-undurchlässigem Material (Saran) schützt weitgehend. Zusätze von Ascorbinsäure üben keine Schutzwirkung aus. (Agricul. Food Chem. 3, 64, 156 [1955]). — Be. (Rd 707)

**Die Totalsynthese und stereochemische Verknüpfung der natürlichen (+)-Chaulmoograsäure (I), die in der Chemotherapie der Lepra eine Rolle spielte, gelang K. Mislow und I. V. Steinberg.**



Elektrolyse von (+)-Cyclopenten(2)-yl-essigsäure (II) und Bras-säure-monoäthylester, HOOC-(CH2)11-COOCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und anschließende Verseifung ergab I, das mit natürlicher Chaulmoograsäure

identisch war. Da Hydrocarpussäure und Aleprasäure durch Abbau aus I erhältlich sind, ist auch deren Totalsynthese damit verwirklicht. Die Konfiguration von I wurde auf 2 unabhängigen Wegen gezeigt. Einmal konnte der (—)-drehende Antipode von II in (+)- $\alpha$ -Äthylglutarsäure übergeführt werden, deren Konfiguration bereits mit Hilfe des Verschiebungssatzes mit der Konfiguration der auf Glycerinaldehyd bezogenen (+)- $\alpha$ -Methylglutarsäure in Beziehung gebracht wurde. Zum andern geht II durch Oxydation in (—)-3-Carboxy-adipinsäure über, deren (+)-Antipode bereits auf  $\nu$ -Glycerin-aldehyd bezogen werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 77, 3807 [1955]). — Bm. (Rd 712)

**Ein lichtempfindliches Pigment, Euphausiopsin (I),** wurde zum ersten Mal in den Augen eines Arthropoden nachgewiesen. Elizabeth M. Kampa stellte im Dunkeln wäßrige Extrakte aus den Augen von *Euphausia pacifica* her, die neben Astaxanthin ein neues Pigment I enthalten, das in der Dunkelheit bei 20 °C ca. 10 h beständig ist. Durch Erhitzen auf 70 °C oder Einwirkung von Methanol, Aceton oder Chloroform wird es zerstört, wobei Koagulation eintritt. Daraus wird geschlossen, daß I ein Protein enthält. (Nature [London] 175, 996 [1955]). — Bm. (Rd 709)

**Die Konstitution des Solanins,** einem Alkaloid aus *Solanum tuberosum* und gewissen Wildkartoffeln, ist im Zusammenhang mit Fragen der natürlichen Resistenz von *Solanum*-Arten gegen Kartoffelkäferbefall von besonderem Interesse. Richard Kuhn, I. Löw und H. Trischmann ist es gelungen, die von ihnen früher postulierte Konstitution des  $\alpha$ -Solanins<sup>1)</sup> als  $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 → 2)-Galacto- - $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 → 3)- $\beta$ -D-galactopyranosyl- $\Delta^5$ -solanidenol-(3 $\beta$ ) dadurch endgültig zu beweisen, daß sie nach einer sauren Hydrolyse des mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid permethylierten  $\alpha$ -Solanins, des Nonamethyl- $\alpha$ -solanins I, neben Aglykon, 2,3,4,4-Trimethyl-L-rhamnopyranose, 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucopyranose auch 4,6-Dimethyl-D-galactose II isolieren konnten. Die Solatriose, die Zuckerkomponente des  $\alpha$ -Solanins, ist also tatsächlich ein verzweigtes Trisaccharid, bei dem Rhamnose und Glucose die 2- und 3-Stellung der Galactose besetzen. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, daß den beiden anderen Solaninen, die im natürlichen Solanin gefunden wurden, dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -Solanin, die Konstitutionen eines  $\beta$ -D-Glucopyranosyl-(1 → 3)- $\beta$ -D-galactopyranosyl- $\Delta^5$ -solanidenol-(3 $\beta$ ) bzw.  $\beta$ -D-Galactopyranosyl- $\Delta^5$ -solanidenol-(3 $\beta$ ) zukommen. Der hier gefundene Abbau von I ist daneben präparativ der beste Weg um II zu gewinnen. (Chem. Ber. 88, 1492 [1955]). — Bm. (Rd 710)

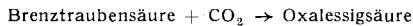
**Die Bestimmung von 2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure (2,4-D) in Getreide und Saatgut** beschreiben R. P. Marquardt und E. N. Luce. Die Substanz wird zur Unkrautbekämpfung verwendet. Zur Analyse werden 200 g Probematerial mit einem Eisessig-haltigen Chloroform/Äther-Gemisch extrahiert. Von Proteinen trennt man ab indem 2,4-D aus einer sauren wäßrigen Lösung in Gegenwart von Phosphorwolframsäure extrahiert wird. Chromatographie an Super-Cel führt zu weiterer Reinigung. Störende Säuren werden großenteils durch Extraktion mit einer Pufferlösung vom pH 6,85 entfernt. Durch Erhitzen mit Chromotropsäure in Schwefelsäure wird schließlich eine weinrote Färbung erzeugt ( $\lambda_{\max}$  565 m $\mu$ ) und kolorimetriert. Ein Zusatz von Zinn(II)-chlorid bleibt dabei die aus noch vorhandenen Säuren entstehenden Färbungen aus. Die Methode läßt sich auch auf Phenoxyessigsäure und viele ihrer Derivate anwenden. Sie erfaßt noch 5  $\gamma$  in 200 g Probe. (Agricul. Food Chem. 3, 51 [1955]). — Be. (Rd 705)

**Die Identität von „Aktivierter Cholsäure“ mit Cholyl-Coenzym A** halten J. Bremer sowie W. H. Elliot für äußerst wahrscheinlich. Denn für die Bildung konjugierter Cholsäuren (Tauro-, Glykocholsäure) und überdies die von Cholhydroxamsäure durch eine Mikrosomenfraktion aus Ratten- bzw. Meerschweinchenleber erwies sich neben Adenosintriphosphorsäure, Mg<sup>2+</sup> und Cystein(?) Coenzym A als unbedingt erforderlich. Analog zu vielen anderen durch Coenzym A katalysierten Enzymreaktionen, im besonderen auf Grund der Tatsache, daß das Enzym-System Cholhydroxamsäure zu bilden vermag, muß die Synthese eines aktiven Zwischenprodukts aus Cholsäure und Coenzym A (Cholyl-Coenzym A) angenommen werden. — Diese Ergebnisse sind mit Enzym-Systemen erzielt worden, die außer den oben angegebenen Komponenten noch Fluorid enthielten. Seine Zugabe bedeutet einen Kunstgriff: es hemmt nämlich (nach Elliot) eine einfache Coenzym A-unabhängige Kondensation zwischen Hydroxylamin und Cholsäure, wie sie bereits bei der Hydroxamsäure-Bildung von Fettsäuren durch F. Lipmann und L. C. Tuttle (Biochim. Biophys.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 639 [1954].

Acta 4, 301 [1950]) als Nebenreaktion beobachtet worden ist. Ohne Ausschaltung dieser Reaktion wäre der Coenzym A-abhängige (über Cholyl-Coenzym A (?)) verlaufende) Weg der Cholhydraxamsäure-Bildung nicht eindeutig feststellbar gewesen. (Acta chem. Scand. 9, 1036 [1955]; Biochim. Biophys. Acta 17, 440 [1955]). —Mö. (Rd 667)

**Mesoweinsäure als Hemmstoff einer  $\text{CO}_2$ -fixierenden Reaktion** erkannten J. H. Quastel und P. G. Scholefield. Es wurde gefunden, daß diese Säure die Oxydation der Brenztraubensäure durch Schnitte, Homogenate und Mitochondrien verschiedener Rattenorgane unter bestimmten Bedingungen stark und spezifisch zu hemmen vermag. Die Hemmung wird durch kleine Konzentrationen an Fumarsäure (2 mMol/l) total, durch Äpfelsäure, Ketylglutarsäure und Citronsäure teilweise aufgehoben. In manchen der untersuchten Systeme ist der Zusatz einer Substrat-Komponente des Citronsäure-Cyclus als „Ankurbler“ notwendig, so daß in diesen Fällen keine oder nur geringe Hemmung auftritt. Bei Verwendung von gewaschenen Rattennieren-Mitochondrien, die eine Ankurbelung auch durch Bicarbonat gestatten, wird die Brenztraubensäure-Oxydation ganz besonders leicht durch Mesoweinsäure unterbunden, und zwar in Konzentrationen von nur 20  $\mu\text{Mol/l}$ . Aus diesen Befunden muß geschlossen werden, daß nur die Reaktion



durch Mesoweinsäure blockiert wird. Damit ist erstmalig die direkte Hemmung einer  $\text{CO}_2$ -fixierenden Reaktion bekannt geworden. (J. biol. Chemistry 214, 245 [1955]). —Mö. (Rd 670)

## Literatur

**Methoden der organischen Chemie. (Houben-Weyl).** Band III. Physische Forschungsmethoden, Teil 2: Elektrische, optische, magnetische und akustische Methoden. Verlag Georg Thieme, Stuttgart. 1955. 4. Aufl. herausg. v. E. Müller. XXVIII, 1078 S., 507 Abb., gebd. DM 186.—.

Die 21 Kapitel lauten: 1. Leitfähigkeitsmessungen, 2. Methoden der  $\text{pH}$ -Messung, 3. Indikatoren und Reagenzpapiere, 4. Potentiometrische und konduktometrische Titrationen, 5. Quantitative Elektrophorese im Trennrohr, 6. Elektrochemische Potentiale, 7. Polarographie, 8. Dielektrische Eigenschaften, 9. Refraktometrie, 10. Polarimetrie, 11. Lichterstreuung, 12. Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 13. Elektronenbeugungsmethoden, 14. Elektronenmikroskopie, 15. Röntgenographische Methoden, 16. Absorptions-, 17. Raman-, 18. Infrarot-, 19. Mikrowellen-spektroskopie, 20. Magnetochemische Methoden, 21. Ultraschall.

Sehon im Vorwort betonen die Herausgeber, daß es nicht leicht war, die Grenzen sinnvoll abzustecken. Der Benutzer wird stark empfinden, daß manche Kapitel nur Grundlagen und Meßtechnik bringen, während andere darüber hinaus mit großer Ausführlichkeit auch auf die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften eingehen. Das Praktische hätte auf Kosten des Theoretischen an einzelnen Stellen stärkere Berücksichtigung verdient.

Im Kapitel über Leitfähigkeit wird die Herstellung von Leitfähigkeitswasser durch Destillation beschrieben, die moderne, viel bequemere Austauscher-Technik nicht erwähnt. Bei der Polarimetrie vermisst man Angaben über die besonderen Lichtquellen und photographischen Methoden, die man bei optisch aktiven Farbstoffen verwendet. Das Gittermeß-Spektroskop, das in den Händen von H. Fischer die Chemie der Porphyrine, Hämine usw. erschlossen hat, sucht man vergebens. Hinweise auf die Abänderungen der Meßtechnik, die bei  $\text{O}_2$ -empfindlichen Substanzen oder bei tiefen Temperaturen (Absorptionsspektren) usw. erforderlich sind, wären nützlich gewesen. Manches dieser Art sollte sich in späteren Bänden, wenn es sorgfältig gesammelt wird, noch in anderem Zusammenhang berücksichtigen lassen, so daß schließlich das Generalregister des Gesamtwerks auch darüber Auskunft geben sollte.

Der vorliegende Band bringt u. a. die Methoden der Elektronenbeugung und die röntgenographischen Methoden der Kristallanalyse. Eine elementare Anleitung zur kristallographischen Beschreibung organischer Substanzen, welche die einfachsten Anwendungen eines Polarisationsmikroskops mit beinhaltet sollte, wäre nach Ansicht des Referenten erwünscht. Denn gerade dies gehört zum Alltäglichsten des Organikers, der darin oft viel sorgloser ist als bei Angaben über Schmelzpunkte und andere Konstanten, so daß mitunter rhombische Blättchen beschrieben werden, die garnicht rhombisch sind, oder farblose Nadeln, die in Wirklichkeit schmale Prismen darstellen.

Die Herausgeber und der Verlag sollten erwägen, ob zwei Gruppen von Kapiteln, die der vorliegende stattliche Band vereinigt

Über eine durch Aneurin bedingte Rotfärbung des Käsesteiges, die jetzt bei älteren Romadur-Käsen beobachtet wurde und sich mit dem als „bankrott“ bezeichneten Käsefehler<sup>1</sup>) als nichtidentisch erwies, berichtet W. Stocker. Als zufällig eine Verunreinigung der Kulturen aus solchen Käsen mit *Penicillium commune* eintrat, zeigte sich bei einem der isolierten Kokkenstämme die Fähigkeit, einen intensiv ziegelroten Farbstoff zu bilden. Dieser scheint gegenüber Säuren, Laugen und Licht stabil zu sein; in Chloroform, mit dem er sich extrahieren läßt, bleicht er erst in einigen Tagen aus. Der *Penicillium*-Stamm erzeugt offenbar eine Substanz, die als Vorstufe oder Katalysator bei der Farbstoff-Bildung dient. Die Untersuchung einer großen Menge von Aminosäuren und Vitaminen ergab dann, daß unter ihnen nur Aneurin in der Lage ist, die Farbstoff-Bildung durch den Kokkus auszulösen. Schon sehr kleine Aneurin-Konzentrationen sind dazu ausreichend. Sichtbare Farbstoff-Bildung beginnt in Bouillon-Agar bei 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , das Maximum ist bereits bei 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  erreicht. Die größte Farbstoff-Menge scheint der Kokkus in Bohnen-Agar zu erzeugen, aber erst mit größeren Mengen Aneurin ( $\geq 1 \gamma/\text{cm}^2$ ). Bedeutungsvoll ist sicherlich, daß nur das intakte Aneurin, nicht seine Komponenten, Farbstoff-Bildung hervorrufen. Der Kokkus, der mit *Micrococcus roseus* wahrscheinlich nicht identisch ist, und den Tetrakokken oder Sarzinen nahestehenden dürfte, scheint nicht sehr verbreitet zu sein; denn er konnte in 35 verschiedenen Käseproben nicht gefunden werden. (Milchwiss. 10, 324 [1955]). —Mö. (Rd 676)

<sup>1</sup>) Dieser Käsefehler beruht auf einem zu hohen Zusatz von Nitrat oder Nitrit, die zur Vermeidung der Käseblähung verwendet werden.

und die den Rang von wertvollen Monographien besitzen, gesondert im Buchhandel erscheinen könnten. Das wäre für viele, die sich die Anschaffung des Gesamtwerkes nicht leisten können, erfreulich ohne dem Absatz des bereits so gut eingeführten Gesamtwerkes Abbruch zu tun.

Die eine dieser Monographien könnte die Kapitel 2—7 in überarbeiteter Form enthalten und etwa 330 Seiten stark sein. Sie würde gewissermaßen an die Stelle der beiden kleinen Monographien treten, die der leider verstorbene L. Michaelis über die Wasserstoffionenkonzentration und über Reduktionsoxydationspotentiale seinerzeit geschrieben hat und die eine ganze Generation auf diesen Gebieten herangebildet haben. Man bedenke, daß nicht nur Organiker, sondern auch Physiologen, Botaniker, Zoologen, Landwirte, Kliniker und weitere Kreise dauernd mit solchen Fragen zu tun haben. Im Hinblick darauf müßten, wenn eine gesonderte Herausgabe in Betracht kommt, von erfahrener Seite in großer Zahl Anwendungsbeispiele aus den eben genannten Nachbarwissenschaften noch mit aufgenommen werden.

Die zweite Monographie, die sich herauszuhälen ließe, wäre eine solche über Spektroskopie organischer Verbindungen (Kapitel 16—18), die etwa 310 Seiten haben würde. Es könnten auch einzeln käufliche Sonderdrucke sein, die man im Labor neben der Apparatur benutzen kann, ohne in die Bibliothek laufen zu müssen oder den dort aufgestellten Band durch mehr oder minder dauerndes Ausleihen anderen zu entziehen.

Richard Kuhn [NB 57]

**Physical Methods of Organic Chemistry**, von A. Weissberger. (Bd. 1, 3. Teil von Technique of Organic Chemistry) Interscience Publishers Inc., New York u. London. 1954. 2. Aufl. XI, 433 S., mehrere Abb., gebd. \$ 8.50.

Das Buch stellt eine Ergänzung der 1949 herausgekommenen 2. Auflage der „Physical Methods of Organic Chemistry“ dar, die als Band I in der Reihe „Technique of Organic Chemistry“ erschienen ist. Diese Ergänzung war notwendig geworden, weil eine Reihe neuer physikalischer Meßmethoden für die Strukturaufklärung in der organischen Chemie Bedeutung gewonnen hat, und weil auch die bereits früher beschriebenen Methoden inzwischen weiter entwickelt worden sind. Der Band enthält folgende Beiträge: Elektronenmikroskopie, Mikrospektroskopie, Bestimmung der Strömungsdoppelbrechung, Messung der Dielektrizitätskonstanten und der dielektrischen Verluste, Mikrowellenspektroskopie, Neutronenbeugung; ferner als ergänzende Kapitel zu früheren Beiträgen: Viscositätsmessungen verdünnter Lösungen von Polymeren, Bestimmung von Kristallstrukturen organischer Verbindungen durch Röntgenstrahlstreuung, Elektronenstreuung nach der Sektor-Mikrophotometermethode, Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten, Bestimmung der Radioaktivität durch Szintillation.