

Valin wurden als Racemate eingesetzt. Alle Peptide wurden nach dem Azid-Verfahren gewonnen.

Peptid	$[\alpha]_D^{25}$	Fp °C	Z-Peptid Fp °C
Tyr-Gly	+76,5	291	—
Glu-Tyr	+27,3	191	185
Tyr-Glu	+22,0	156,243	104
Gly-Tyr-Gly	+24,0	242	—
Gly-Tyr-Ala	+5,7	231	162
Gly-Tyr-Ser-H <sub>2</sub> O		221	193
Gly-Tyr-Val		216	—
Gly-Tyr-Glu-2H <sub>2</sub> O	-1,95	213	—
Gly-Tyr-Asp-H <sub>2</sub> O	+9,5	190	104-107
Glu-Tyr-Ala-H <sub>2</sub> O	+22,1	160	125-128
Tyr-Gly-Glu			Z-peptid-dibenzylester: Fp 126 °C

Tabelle 2

Partialhydrolyse von Fibroin<sup>4)</sup>. Aus einem Partialhydrolysat (12n HCl, 37 °C, 96 h) wurden an der Kohlesäule 12,6 % vom Gesamt-N adsorbiert. Diese Menge wurde durch Amberlite-Säulen (IR-4B und IRC-50) in eine neutrale (8,0 %), basische (0,4) und eine saure Fraktion (2,5 %) zerlegt. In der neutralen Kohlefraktion wurden Gly-Tyr-Gly, Gly-Tyr-Ala und Ser(Gly,Tyr), in der sauren Fraktion (Glu,Tyr) erstmalig festgestellt und mit den synthetischen Peptiden verglichen. Bestätigt wurde das Vorliegen von Gly-Tyr und Tyr-Gly. Noch nicht aufgeklärt sind weitere 12 Peptide dieser Fraktion. In der neutralen, nicht an Kohle adsorbierbaren Hauptfraktion (68 % vom Gesamt-N) wurden in Übereinstimmung mit anderen Autoren Gly-Ala, Ala-Gly, Ser-Gly, Gly-Ala-Gly, Ala-Gly-Ala und Ser-Gly-Ala gefunden und die Konstitution u. a. durch Vergleich mit den synthetischen Peptiden geklärt.

[VB 757]

(Eingeg. am 16. Januar 1956)

### Kolloquium im Institut für Farbenchemie der Universität Basel

am 20. Januar 1956

H. ZAHN, Heidelberg: Oligomere vom Perlon-, Nylon- und Terylene-Typ.

Perlontyp<sup>5)</sup>. Die Konstitution der cyclischen Amide der ε-Amino-capronsäure läßt sich dadurch ermitteln, daß man sie in die leicht zu charakterisierenden cyclischen sekundären Amine überführt. Das in Tetrahydrofuran suspendierte cyclische Diimid der ε-Amino-capronsäure wurde mit Lithiumalanat zu 1,8-Diaza-cyclotetradecan (I), Fp 72 °C, reduziert. Dargestellt wurden einige Bis-Derivate; so das Acetyl- (Fp 110 °C), Benzoyl-

<sup>4)</sup> H. Zuber u. H. Zahn, unveröffentl.

<sup>5)</sup> H. Spoor, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

### Rundschau

**Verfahren zur Isolierung von Plutonium aus Uran**, das mit Neutronen bestrahlt wurde, lassen sich nach J. Rydberg und L. G. Sillén in einzelne Arbeitsstufen aufteilen. Voraussetzung für die Abtrennung des Pu und U voneinander und von sonstigen Zerfallsprodukten ist die Anwendung geeigneter Redoxprozesse, die zu Lösungen mit Pu(VI) + U(VI), Pu(IV) + U(VI), Pu(III) + U(VI), Pu(III) + U(IV) führen können. Sie sind tabellarisch zusammengefaßt, ebenso wie die wichtigsten auf Pu bzw. U der genannten Wertigkeitsstufen anwendbaren Verfahren (Extraktion, Fällung, Ionenaustausch) zur Trennung voneinander und von anderen Elementen. Durch Kombination einzelner Arbeitsstufen werden Fließbilder hergestellt, die schematisch verschiedene Arbeitsgänge zur Isolierung von Pu wiedergeben. (Acta Chem. Scand. 9, 1241 [1955]). —Bd. (Rd 16)

**Der Nachweis kleinsten Mengen von elementarem Schwefel** gelingt nach F. Feigl und C. Stark durch Reduktion mit geschmolzenem Benzoin in einem Mikroröhren bei 150 °C. Der entstehende Schwefelwasserstoff bildet auf feuchtem Bleiacetatpapier, welches die Öffnung des Röhrehens verschließt, einen dunklen Fleck. Noch 0,5 γ Schwefel können so erfaßt werden. Selen stört diesen Nachweis auch in großem Überschuß nicht. (Analytic. Chem. 27, 1838 [1955]). —Pe. (Rd 25)

**Pyrrolidin-dithiocarbaminat zur Bestimmung von Gallium** schlagen W. Geilmann, H. Bode und E. Kunkel vor. Das Verfahren ist auch bei Anwesenheit kleinerer Mengen Aluminiums anwendbar. Man arbeitet bei  $p_H$  3-4,5. In stärker sauren Lösungen wird

(Fp 137 °C), Methyl- (Fp 44 °C), Benzyl- (Fp 76 °C), Nitrosö- (Fp 56 °C), Dinitrophenyl-Derivat (Fp 253 °C), Absorpt.-Max. 385 mμ. Technischer wäßriger Extrakt von Polycaprolactam wurde zu einem Gemisch von cyclischen Aminen reduziert, aus dem 1,8,15,22-Tetraaza-cyclooctacosan (II) (Fp 60 °C) isoliert wurde (Tetrapikrat: Fp 201 °C, Tetra-dinitrophenyl-Derivat: Fp 157 °C). Die Röntgenuntersuchung (Langperiode bei 17,9, starke Reflexe bei 4,1 und 4,7 Å spricht für eine gestreckte Form des Rings im Kristall.

Nylon-Typ<sup>6)</sup>. Es lassen sich drei polymer-homologe lineare Reihen formulieren ( $B = -HN(CH_2)_nNH-$ ;  $A = -OC(CH_2)_nCO-$ ): Diamine  $H(B-A)_nB \cdot H$ , Dicarbonsäuren  $HOA(B-A)_nOH$  und Aminosäuren  $H(B-A)_nOH$ . Die Verbindungen mit  $n = 1-3$  wurden synthetisiert und durch IR-Spektrum, Debyogramm und Kratky-Röntgenogramm (Langperioden in Å) charakterisiert (vgl. Tabelle 1); ferner durch van Slyke-N-Bestimmungen, potentiometrische Titration, Molgewichte.

n	Diamine		Dicarbonsäuren		Dicarbonsäure-äthylester		Aminosäuren Fp °C
	Fp °C	Å	Fp °C	Å	Fp °C	Å	
1	141	22	197	20	116	32	190
2	230	38	205	33	181	47	208
3	241	56	231	65	212	60	—

Tabelle 1

Die cyclischen Oligamide  $(B-A)_1$  (III) und  $(B-A)_2$  (IV) wurden aus Nylon durch Extraktion mit Äther oder besser Wasser in Ausbeuten von 0,4 und 0,3 % isoliert. III (Fp 253 °C) ist in kaltem Wasser leicht löslich, liefert bei Reduktion I. IV (Fp 245 °C) ist in kaltem Wasser schwer löslich und ergibt bei Reduktion II.

Terylene. Diole  $HG(T-G)_nH$  ( $G = -O-CH_2-CH_2-O-$ ;  $T = -OC-C_6H_4-CO-$ )<sup>7)</sup> wurden mit Terephthalsäure-benzylglykolester-chlorid (Fp 28 °C) zu Benzylestern von Dicarbonsäuren umgesetzt und diese mit Pd-Tierkohle (150-170 °C, 135 atm) zu freien Dicarbonsäuren hydriert<sup>8)</sup>.

	$H_2C_2O(T-G)_nT \cdot OC_6H_5$				
n	1	2	3	4	5
Fp °C	141	176	201	220	235
Langperiode	27 Å	38 Å	50 Å	—	—

Tabelle 2

Die freien Oxysäuren  $HO(T-G)_nH$ ,  $n = 1$  (Fp 175 °C) und  $n = 2$  (Fp 216 °C) wurden aus Terephthalsäure-benzylglykolester (Fp 65 °C) durch Hydrieren und Verseifen bzw. durch Kondensation von  $n = 1$  bei 190 °C erhalten.

[VB 758]

(Eingeg. am 16. Januar 1956)

<sup>6)</sup> H. Zahn, W. Lauer, P. Miró u. F. Schmidt, unveröffentl., vgl. H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, diese Ztschr. 66, 301 [1954].

<sup>7)</sup> H. Zahn u. R. Krzikalla, diese Ztschr. 67, 108 [1955].

<sup>8)</sup> H. Zahn, R. Krzikalla u. B. Seidel, unveröffentl.

Pyrrolidin-dithiocarbaminat zersetzt, oberhalb  $p_H$  5 nimmt die Löslichkeit der Ga-Verbindung stark zu. Gallium-Mengen < 0,2 mg werden durch Trübungsmessung bestimmt, größere durch Wägung der bei 110-120 °C getrockneten Verbindung  $(C_5H_8NS_2)_2Ga$ . Der Faktor zur Umrechnung auf Ga ist 0,13713, auf  $Ga_2O_3$  0,14642. Die gravimetrische Bestimmung des Ga mit Pyrrolidindithiocarbaminat ist der mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin hinsichtlich Genauigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Variationen der Fällungsbedingungen, besonders hinsichtlich des Reagensüberschusses, überlegen. Da das Reagens auch mit einer großen Zahl anderer Kationen reagiert, ist gewöhnlich eine Abtrennung dieser Stoffe vom Ga erforderlich, die durch Kombination von Schwefelwasserstoff-Fällung in saurer Lösung, Äther-Extraktion aus 5,5 bis 6 n salzsaurer Lösung und Extraktion störender Elemente bei  $p_H$  8-9 mit  $CCl_4$  oder  $CHCl_3$  gelingt. Ein allgemeines Arbeitsverfahren zur Bestimmung kleiner Ga-Gehalte in Mineralien und technischen Produkten wird beschrieben; Störungsmöglichkeiten und ihre Beseitigung eingehend diskutiert. (Z. analyt. Chem. 148, 161 [1955]). —Bd. (Rd 18)

Eigenschaften heißgepreßter Bornitrid-Körper beschreibt K. M. Taylor. Die elfenbeinfarbene Masse besitzt einen Gehalt an Bornitrid (I) von etwa 97 % (Rest:  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  und C) und eine Dichte von rd. 2,1; Härte 2 (Mohsche Skala); Subl.-pkt. 3000 °C. Chemische Stabilität: Resistent gegen  $Cl_2$  und Luft bis 700 °C. Zersetzung durch geschmolzenes NaOH; Festigkeitsverluste in siedendem  $H_2O$  bis 70 % nach 7 Tagen, dabei jedoch keine Änderungen in den Dimensionen. Konz.  $H_2SO_4$  und  $H_3PO_4$  haben

wenig Einfluß, rauchende  $\text{HNO}_3$  und 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie auch Aceton und Alkohol greifen das Material stark an, Benzol und Benzin jedoch nicht. Bemerkenswert ist trotz gewisser Ähnlichkeiten mit Graphit der hohe spez. Widerstand von rd.  $10^{13}$  Ohm·cm ( $25^\circ\text{C}$ ), der bei  $1000^\circ\text{C}$  jedoch auf  $3 \cdot 10^4$  Ohm·cm sinkt. Die Dielektrizitätskonstante liegt bei 4,2 ( $25^\circ\text{C}$ ). Im Gegensatz zu anderen keramischen Materialien besitzt I gute Wärmeleitfähigkeit, speziell in der Preßrichtung. Die Wärmeausdehnung zwischen 20 und  $1000^\circ\text{C}$  ist in der Preßrichtung fast 10fach so hoch wie senkrecht dazu. Auch andere Eigenschaften sind in einer Richtung bevorzugt, was beweist, daß die Kristallplättchen zumindest teilarbeitet sind. Verwendungsmöglichkeiten: 1.) Für Raketendüsen und als Futter für Verbrennungskammern (therm. Stabilität). 2.) Konstruktions- und Baumaterial in Atomreaktoren. 3.) Elektrische Isolatoren, dielektrisches Material. 4.) Buchsen, Dichtungsringe, Pumpeninnenteile für geschmolzene Metalle, Futter für Gießformen usw. (Ind. Engng. Chem. 47, 2506 [1955]). —Gä. (Rd 41)

**Über das „Sortieren“ von Molekülen mit „Molekelsieben“** trug M. Barrer auf der Tagung der British Association in Bristol vor. Gezeitne Aluminosilicate besitzen bekanntlich eine locker gepackte Struktur, so daß sie Einschlußverbindungen zu bilden vermögen. Diese Tatsache kann man für Trennungsoperationen ausnutzen. Fanjasit schließt zwischen seinen Silicat-Schichten Isoparaffine, Aromaten und einfache Naphthalin-Derivate ein; Chabazit besitzt dagegen nur kleinere Hohlräume, so daß in ihm nur Paraffine und kleinere Moleküle adsorbiert werden. Na-mordenit wählt wiederum noch kleinere Moleküle ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$ -Paraffine, Argon,  $\text{N}_2$ ) aus und Ca-mordenit hält nur noch  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  fest. Auf diese Weise sind quantitative Trennungen möglich, z. B. die Abtrennung von n-Paraffinen aus einem Gemisch mit Isoparaffinen und Aromaten, die Entfernung von prim. Alkoholen (Aminen, Halogeniden) aus Mischungen mit sek. Derivaten oder die Trennung von mono-substituierten Methan- und Äthan-Derivaten. (Nature [London] 176, 1189 [1955]). —Cr. (Rd 28)

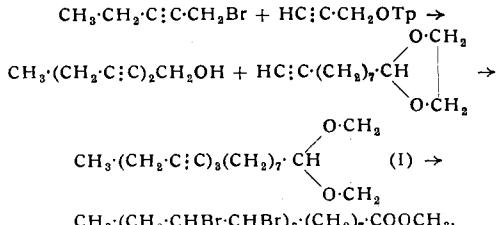
**Synthetischer Glimmer** besitzt ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten in der elektrischen, elektronischen, Fernseh-, Radar-Industrie usw. Das synthetische Produkt enthält statt der OH-Fluor-Ionen, die große Widerstandsfähigkeit bei erhöhter Temperatur bedingen (stabil bis  $800$ — $1000^\circ\text{C}$ , Naturprodukt 500 bis  $600^\circ\text{C}$ ). Herstellung: Stöchiometrische Mischung von  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  und Kalifeldspat wird im elektrischen Ofen (Graphit-Elektroden) bei etwa  $1400^\circ\text{C}$  geschmolzen (Dauer 8 h) und danach langsam gekühlt. Die Schmelzmasse ist von einer gesinterten Glimmerzone umgeben, die während des Prozesses die Ofenwände vor Korrosion durch die Schmelzmasse schützt und das Entweichen von Fluor verhindert. Kristallgröße: Plättchen von  $56 \text{ cm}^2$  Fläche und 1,5 mm Dicke. Für die Verwendung in Fernseh- und Radar wird gegenwärtig auf eine Plättchengröße von  $100 \text{ cm}^2$  hingearbeitet. Auch für Elektronenröhre werden größere Kristalle benötigt. Im Gegensatz zum natürlichen Mineral läßt sich das synthetische Produkt durch Druck/Hitze zu größeren Aggregaten pressen. (Chem. Engng. Dec. 1955, 124). —Gä. (Rd 40)

**Den Aldehyd-Gehalt von Zigarettenrauch** bestimmte G. P. Touey. Typische amerikanische King-size-Zigaretten wurden in einer Spezial-Apparatur nach Bradford, Harlan und Hanmer abgeraucht, die pro min einen Zug von  $35 \text{ cm}^3$  und 2 sec Dauer machte. Die flüssig-feste Phase ließ sich durch ein „Cambridge-Filter“ von ca. 1,5 mm Dicke, welches direkt hinter der Zigarette angebracht war, zu 99 % abtrennen, der gasförmige Anteil wurde in wässriger Dimedon-Lösung aufgefangen. Dabei fallen die Bis-dimedon-Derivate der Aldehyde aus, die gravimetrisch bestimmt wurden. Der Aldehyd-Gehalt wurde formal auf Acetaldehyd berechnet, er beträgt 8—9 mg für 10 Zigaretten. (Analytic. Chem. 27, 1788 [1955]). —Po. (Rd 26)

**Anilin und Homologe in Luft** können nach W. A. Riehl und K. F. Hager in Konzentrationen über  $5 \cdot 10^{-4}\%$  — das entspricht der unteren Schädlichkeitsgrenze — rasch nachgewiesen werden. Sie verwenden Filterpapierstreifen, die mit 4 proz. Furufol/Eisessig-Lösung getränkt oder besser mit dem Dampf derselben imprägniert sind. Furufol bildet mit aromatischen Aminen rote Schiffische Basen. Aus der Entwicklungszeit (6 min bis wenige sec) und der Farbintensität (hellrosa bis tiefrot) kann man an Hand einer Vergleichstabelle auf die Konzentration des Anilins schließen. Die Reagensstreifen werden in einem geschlossenen Gefäß über mit Furufol-Lösung getränktem Silica-Gel aufbewahrt und sind mindestens einen Monat haltbar. (Analytic. Chem. 27, 1768 [1955]). —Pe. (Rd 27)

**Bildung von Wasserstoff bei der thermischen Zersetzung prim. Hydroperoxyde** wiesen H. S. Mosher und C. F. Wurster nach. Beim Erhitzen von n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, n-Heptyl-, n-Oktyl- und n-Decylhydroperoxyd auf  $85$ — $100^\circ\text{C}$  in Abwesenheit von Katalysatoren entsteht als Hauptgaskomponente Wasserstoff, Sauerstoff dagegen nur spurenweise. Die Spaltung von n-Butylhydroperoxyd verläuft in zwei Schritten, wobei ca. 50 %  $\text{H}_2$  und Buttersäure, sowie 40 % n-Butylbutyrat und Wasser gebildet werden. Nach 47 h Erhitzen auf  $86^\circ\text{C}$  enthielt das entstandene Gas 80 %  $\text{H}_2$ , 4,4 %  $\text{CO}_2$ , 0,1 %  $\text{CO}$ , 6,8 % Propan und 0,5 %  $\text{O}_2$ . Das flüssige Reaktionsgemisch bestand aus 9,9 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 55,9 % n-Buttersäure, 27,5 % n-Butylbutyrat, 3,7 % n-Butanol, 0,8 % n-Butyraldehyd, 0,9 % Propionsäure, Spuren von n-Butylpropionat und n-Propyl-n-butyrat, sowie 1,3 % einer unbekannten Oxy säure (?). (J. Amer. chem. Soc. 77, 5451 [1955]). —Ma. (Rd 35)

**Die Synthese von Linolensäure, der verbreitetsten natürlichen Trienoicfettsäure**, beschreiben S. S. Nigam und B. C. L. Weedon. Kondensation von 1-Brompentin-(2) mit der Grignard-Verbindung des 2-Propin-(2')-yl-oxy-tetrahydropyrans ( $\text{Tp} = 2$ -Tetrahydropyranyl) in Tetrahydrofuran mit  $\text{CuCl}$  als Katalysator und Behandlung des Rohproduktes mit sied. äthanolischer p-Toluolsulfinsäure geben ein Oktadiin-2,5-ol-(1) (Ausbeute 50 %),  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  ( $\alpha$ -Naphthylurethan, Fp  $126^\circ\text{C}$ ), das nach Überführung mit  $\text{PBr}_3$  in das Bromid (60 %) mit der Grignard-Verbindung von 2-Nonin-(8)-yl-1,3-dioxolan in Gegenwart von  $\text{CuCl}$  das Triin I (33 %) gibt; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp  $102^\circ\text{C}$ . Hydrierung von I mit Lindlar-Kontakt zum entspr. All-cis-trien, Bromierung, Hydrolyse und Oxydation führen in ein Gemisch von Bromsäuren (50 %) über, aus dem durch Chromatographie der Methylester an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 % Hexabrom-stearinsäure-methylester, Fp  $157$ — $158^\circ\text{C}$ , isolierbar sind. Die Verbindung ist mit der entsprechenden aus Linolensäure identisch. Bei der sauren Hydrolyse wird 9,10,12,13,15,16-Hexabrom-stearinsäure erhalten, die beim Entbromieren  $\alpha$ -Linolensäure liefert:



(Chem. and Ind. 1955, 1555). —Ma. (Rd 21)

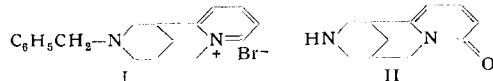
**Die Konstitution eines Flavons eines neuen Furanoflavon-Typs** klärten S. K. Pavarannam und L. Ramachandra Row auf. Von den beiden aus der Wurzelrinde von *Pongamia pinnata* (L.) Merr. isolierten neuen, mit Karanjin bzw. Pongapin isomeren Furanoflavon-Verbindungen D bzw. C konnte erstere durch Synthese als 1,5-Methoxyfuran-7,6,2',3'-flavon identifiziert werden (Fp  $181$ — $182^\circ\text{C}$ ). D ist der erste Vertreter einer neuen Gruppe von Furanoflavonen, die in 3-Stellung unsubstituiert sind, und gehört im Unterschied zu Karanjin dem linearen Typ an. (Nature [London] 176, 1177 [1955]). —Ma. (Rd 22)

**Einen neuen Typ mikrobiologischer Oxydation, stereospezifische Epoxydation ungesättigter Steroide** durch Mikroorganismen, wiesen B. M. Bloom und G. M. Shull nach. Versuche mit verschiedenen Mikroorganismen ergaben, daß diejenigen, die in C( $\gamma$ )-Stellung eines gesättigten Steroids eine axiale Hydroxyl-Funktion einzuführen vermögen, bei der entspr. ungesättigten Verbindung in der gleichen Stellung eine Epoxid-Gruppierung substituieren. Beispiele: *Curvularia lunata*, *Cunninghamella blakesleeana*:  $\Delta^{4,9(11)}$ -Pregnadien-17 $\alpha$ ,21-diol-3,20-dion →  $\Delta^{4-9\beta,11\beta}$ -Epoxydopregnadien-17 $\alpha$ ,21-diol-3,20-dion ( $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$ , Fp  $210$ — $211^\circ\text{C}$ ); *C. lunata*, *C. blakesleeana*, *Helicostylum piriforme*, *Mucor griseo-cyanus*, *M. parasiticus*:  $\Delta^{4,14}$ -Pregnadien-17 $\alpha$ ,21-diol-3,20-dion →  $\Delta^{4-14\alpha,15\alpha}$ -Epoxydopregnadien-17 $\alpha$ ,21-diol-3,20-dion ( $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$ , Fp  $229,6$ — $232,2^\circ\text{C}$ ). (J. Amer. chem. Soc. 77, 5767 [1955]). —Ma. (Rd 24)

**Eine Synthese von Cytisin<sup>1)</sup>** beschreiben E. E. van Tamelen und J. S. Baran. Aus Na-Malonester und 2-( $\alpha$ -Pyridyl)-allylacetat erhaltenen 2-( $\alpha$ -Pyridyl)-allylmalsäure, Fp  $115^\circ\text{C}$ , wurde nach Mannich mit Benzylamin und Formaldehyd kondensiert, wobei nach Entcarboxylierung und Cyclisierung N-Benzyl-3-( $\alpha$ -pyridyl)-

<sup>1)</sup> Vgl. auch F. Bohlmann, diese Ztschr. 67, 531, 708 [1955].

piperidin-5-carbonsäure entstand, deren Äthylester, Kp 183 bis 184 °C/0,1 mm, bei der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> N-Benzyl-3-( $\alpha$ -pyridyl)-5-methylolpiperidin, Kp 193—194 °C/0,1 mm, gab. Durch Überführung in das 5-Brommethyl-Derivat, Quaternisierung zum



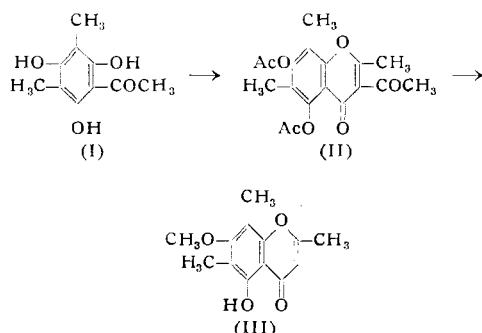
tricyclischen Pyridiniumbromid I und dessen Oxydation mit alkalischem Eisen(III)-cyanid wurde *dl*-N-Benzyleytisin, Fp 140 bis 142 °C, erhalten, das bei der H-J-Spaltung racemisches Cytisin (II) lieferte, Fp 145—146 °C. Hieraus sind durch N-Alkylierung auch die Alkaloide Caulophyllin (N-Methyleytisin) und Rhombifolin (N-Buten-(3)-yleytisin) synthetisch zugänglich. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4944 [1955]). —Ma. (Rd 23)

**Die Synthese von Katalase aus Apoferment und Hämin** gelang M. Beljanski. Das Apoferment wurde biosynthetisch durch eine Mutante (H<sub>7</sub>) von *Escherichia coli* erhalten, die Hämin nicht zu bilden vermag<sup>1</sup>. Tatsächlich enthielt ein Ultraschall-Extrakt der Hämin-frei gezüchteten Mutante native Apo-Katalase, und bei einstündigem „Brüten“ (15 °C) des Extrakts mit Hämin wurde aus den beiden Komponenten Katalase synthetisiert. Die Aktivität wurde in der Warburg-Apparatur bestimmt, durch Messung des aus Wasserstoffperoxyd freigesetzten Sauerstoffs. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darf erst nach Einwirkung des Hämins zugefügt werden. Auch Eisen-freie Porphyrine (Proto-, Meso-, Deutero- und Hämatoporphyrin) verbinden sich mit dem Apoferment, jedoch zu inaktiven Ferment-Analogen und irreversibel. Uro- und Koproporphyrin scheinen eine Bindung an Apokatalase, zumindest über Stellen, die für die aktive Bindung des Hämins wesentlich sind, nicht eingehen zu können. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 241, 1351 [1955]). —Mö. (Rd 39)

**Ein neues Antibioticum Bromtetracyclin**, wurde von P. Sensi, G. A. de Ferrari, G. G. Gallo und G. Rolland erhalten. Wurde Kulturlösungen eines Chlortetracyclin-bildenden *Streptomyces*-Stammes NaBr zugesetzt, dann konnte nach der Fermentation das Brom-Derivat isoliert werden. Eigenschaften, Bakterienspektrum, Toxizität und pharmakologisches Verhalten sind weitgehend denen des Chlor-Produktes ähnlich, von dem es sich durch die Drehung,  $[\alpha]_D^{20} = -196^\circ$  (0,1 n HCl), unterscheidet. (Farmaco 10, 337, 346 [1955]). —Ma. (Rd 19)

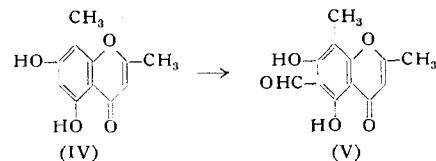
**Größere Mengen von radioaktivem Coenzym A** wurden von S. P. Sen und A. C. Leopold aus Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*), die als Schüttelkultur in einer <sup>32</sup>P-Phosphat und/oder <sup>35</sup>S-Sulfat enthaltenden Nährlösung gezüchtet wurde, hergestellt. Nach Abzentrifugieren, Waschen und Trocknen der Hefe extrahierte man durch 5 min Kochen des Hefepulvers mit Wasser. Die Weiterreinigung geschah papierchromatographisch. Da 1 Mol Coenzym A 3 Atome P enthält, können hohe Radioaktivitäten gewonnen werden. (Biochim. Biophys. Acta 18, 320 [1955]). —Mö. (Rd 38)

**Die Synthese von Angustifolionol** gelang A. J. Birch und Mitarb. auf drei Wegen. Das aus Dimethyl-phloroacetophenon (I) mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhaltene Chromon-Derivat (II) wurde nach Verseifung entweder mit Diazomethan oder mit Methyljodid und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Angustifolionol (III) überführt, das sich als identisch mit dem Naturprodukt erwies.



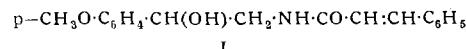
<sup>1</sup> M. Beljanski, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 240, 374 [1955].

Eine weitere Synthesemöglichkeit war die Einführung einer Aldehyd-Gruppe in iso-Eugenitol (IV) mittels Hexamethylentetramin in Eisessig (V), anschließender Reduktion mit Pd und Methylierung.



Auch bei der direkten Methylierung von IV mit Methyljodid und Na-Methylat entstand hauptsächlich Angustifolionol. (Austral. J. Chem. 8, 409 [1955]). —Be. (Rd 9)

**Konstitution und Synthese von Aegelin, einem neutralen Rutaceae-Alkaloid** bearbeiteten R. N. Chakravarti und B. Dasgupta. Das Aegelin, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, enthält eine OH- und eine CH<sub>3</sub>O-Gruppe, wird durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation in Aegelon, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, Fp 159 bis 160 °C, übergeführt und gibt bei der katalytischen Hydrierung Dihydroaegelin, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, Fp 139—140 °C. Hydrolyse mit



wäßrig-alkoholischer HCl liefert NH<sub>3</sub>, Zimtsäure und Anisaldehyd. Aus diesen Befunden ergibt sich Konstitution I, die durch Synthese des Aegelins aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-äthylamin und Zimtsäurechlorid bestätigt wurde. (Chem. and Ind. 1955, 1632). —Ma. (Rd 36)

**Zellfreie Extrakte zur „Aktivierung“ von  $\alpha$ -Liposäure im System der  $\alpha$ -Ketobuttersäure-Oxydation<sup>1</sup>** konnten F. R. Leach, K. Yasunobu und L. J. Reed durch Ultraschall aus  $\alpha$ -Liposäure-arm gezüchteten Zellen von *Streptococcus faecalis* (10 Cl) gewinnen. Im Enzym-System erwiesen sich als notwendig: Coenzym A, Cocarboxylase, Cozymase, l-Cystein, MgCl<sub>2</sub> und Phosphat.  $\alpha$ -Liposäure erreicht ihre volle Aktivität erst dann, wenn sie mit dem Enzym-System etwa 30 min vorinkubiert wird. Die Aktivitäts-Steigerung geht parallel einer Überführung der  $\alpha$ -Liposäure in eine gebundene, nicht dialysierbare Form, die offenbar die eigentlich enzymatisch aktive Form der  $\alpha$ -Liposäure ist. Das Enzym-Präparat aus *Sc. faecalis* ließ sich mit Protamin in zwei Fraktionen spalten, die beide zur „Aktivierung“ der  $\alpha$ -Liposäure erforderlich sind. (Biochim. Biophys. Acta 18, 297 [1955]). —Mö. (Rd 37)

**Isolierung einer neuen Purinkomponente normalem Urins, 2-Methylamino-6-oxypurin**, gelang B. Weissmann, P. A. Bromberg und A. B. Gutman. Aus Harn gesunder Personen wurde durch Ionenaustauschchromatographie und papierchromatographische Reinigung N<sup>2</sup>-Methylguanin (I) erhalten. Die tägliche Ausscheidung beträgt ca. 0,5 mg. Da eine auf Glucose-Wasser beschränkte Diät sowie Sterilisierung der Darmwege durch Neomycin- und Succinylsulfathiazol-Gaben die I-Ausscheidung nicht merklich beeinflussen, stellt I, ebenso wie verschiedene der früher nachgewiesenen Purine, ein endogenes Stoffwechselprodukt dar und ist nicht diätetischen oder bakteriellen Ursprungs. I wurde bislang in keinem natürlichen Material gefunden. (Nature [London] 176, 1217 [1955]). —Ma. (Rd 20)

**Der Einfluß von Substituenten auf die Schmelzpunkte linearer Polyester**. K. W. Doak und H. W. Campbell untersuchten die Lage des Umwandlungspunktes I. Ordnung (aus Erhitzungskurven) an Reihen aliphatischer Polyester aus gradkettigen Dicarbonsäuren und Trimethylenglykol (I) beim Einbau von 2-Methyl-, (II), 2,2-Dimethyl-, (III), sowie 2-Methylen-Gruppen, (IV), in das Diol. Tritt durch die Substitution im Diol eine Asymmetrie in der Polyesterstruktur auf, so fallen die Schmelzpunkte laufend ab (Polyester aus nach (II) substituiertem Diol und Bernsteinsäure, ebenso wie aus (I) und substituierter Bernsteinsäure), während andererseits bei Aufbau eines eigenen Gitters eutektische Kurven der Schmelztemperaturen mit zunehmendem Anteil an substituiertem Diol erhalten werden (Polyester aus Sebacinsäure und Diol nach (II), (III), (IV) substituiert). Polyester aus Dekamethyleneglykol und meso-Tartrat schmelzen tiefer (33 °C) als die Analoga mit d-Tartrat (66 °C). Die Ergebnisse sind für das Studium technisch verwertbarer Faserbildung von Interesse. (J. Polymer Sci. 18, 215—26 [1955]). —Se. (Rd 32)

<sup>1</sup> Über  $\alpha$ -Liposäure als „Coenzym“ anderer  $\alpha$ -Ketosäure-Dehydrasen, s. diese Ztschr. 65, 66 [1953].