

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 ₂ O	—	221	193
Gly-Tyr-Val	—	216	—
Gly-Tyr-Glu-2H ₂ O	- 1,95	213	—
Gly-Tyr-Asp-H ₂ O	+ 9,5	190	104–107
Glu-Tyr-Ala-H ₂ O	+22,1	160	125–128
Tyr-Gly-Glu	Z-peptid-dibenzylester: Fp 126 °C		

Tabelle 2

Partialhydrolyse von Fibroin⁴). 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.

Perlontyp⁵). 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 Diamid 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-

⁴) H. Zuber u. H. Zahn, unveröffentl.

⁵) H. Spoor, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

(Fp 137 °C), Methyl- (Fp 44 °C), Benzyl- (Fp 76 °C), Nitroso- (Fp 56 °C), Dinitrophenyl-Derivat (Fp 253 °C), Absorpt.-Max. 385 m μ . 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-Typ⁶). Es lassen sich drei polymer-homologe lineare Reihen formulieren ($B = -HN(CH_2)_nNH-$; $A = -OC(CH_2)_mCO-$): Diamine $H(B-A)_nB \cdot H$, Dicarbonsäuren $HOA(B-A)_nOH$ und Aminosäuren $H(B-A)_nNH_2$. Die Verbindungen mit $n = 1-3$ wurden synthetisiert und durch IR-Spektrum, Debyeogramm 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	Å	Fp °C	Å	Fp °C	Å	Fp °C
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 $HG(T-G)_nH$ ($G = -OCH_2CH_2O-$; $T = -OC_6H_4CO-$)⁷) wurden mit Terephthalsäure-benzylester-chlorid (Fp 28 °C) zu Benzylestern von Dicarbonsäuren umgesetzt und diese mit Pd-Tierkohle (150–170 °C, 135 atm) zu freien Dicarbonsäuren hydriert⁸).

n	$H_2C_7O(T-G)_nT \cdot OC_6H_5$				
	1	2	3	4	5
Fp °C	141	176	201	220	235
Langperiode	27 Å	38 Å	50 Å	—	—

Tabelle 2

Die freien Oxyssäuren $HO(T-G)_nH$, $n = 1$ (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)

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

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

⁸) H. Zahn, R. Krzikalla u. B. Seidel, unveröffentl.

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 kleinster Mengen von elementarem Schwefel gelingt nach F. Feigl und C. Stark durch Reduktion mit geschmolzenem Benzoin in einem Mikroröhrchen bei 150 °C. Der entstehende Schwefelwasserstoff bildet auf feuchtem Bleiacetat-Papier, welches die Öffnung des Röhrchens 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

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 $(C_4H_8NS)_2 \cdot Ga$. Der Faktor zur Umrechnung auf Ga ist 0,13713, auf Ga_2O_3 0,14642. Die gravimetrische Bestimmung des Ga mit Pyrrolidin-dithiocarbaminat 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 (Mohssche 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 HNO_3 und 20 % H_2SO_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°C), der bei 1000°C jedoch auf $3 \cdot 10^4$ Ohm-cm sinkt. Die Dielektrizitätskonstante liegt bei 4,2 (25°C). Im Gegensatz zu anderen keramischen Materialien besitzt I gute Wärmeleitfähigkeit, speziell in der Preßrichtung. Die Wärmeausdehnung zwischen 20 und 1000°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 teilorientiert 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 Molekeln mit „Molekelsieben“ trug M. Barrer auf der Tagung der British Association in Bristol vor. Gewisse Aluminosilicate besitzen bekanntlich eine locker gepackte Struktur, so daß sie Einschlußverbindungen zu bilden vermögen. Diese Tatsache kann man für Trennungsoperationen ausnützen. Fanjasit schließt zwischen seinen Silicat-Schichten Isoparaffine, Aromaten und einfache Naphthalin-Derivate ein; Chabazit besitzt dagegen nur kleinere Hohlräume, so daß in ihm nur n-Paraffine und kleinere Molekeln adsorbiert werden. Na-mordenit wählt wiederum noch kleinere Molekeln (C_1 — C_3 -Paraffine, Argon, N_2) aus und Ca-mordenit hält nur noch N_2 oder 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)

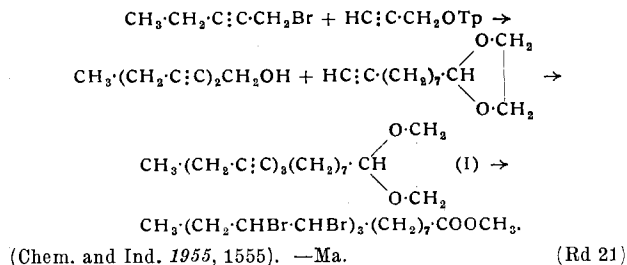
Synthetischer Glimmer besitzt ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten in der elektrischen, elektronischen, Fernseh-, Radar-Industrie usw. Das synthetische Produkt enthält statt der OH-Fluor-Ionen, die große Widerstandsfähigkeit bei erhöhter Temperatur bedingen (stabil bis 800—1000°C, Naturprodukt 500 bis 600°C). Herstellung: Stöchiometrische Mischung von MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2SiF_6 und Kalifeldspat wird im elektrischen Ofen (Graphit-Elektroden) bei etwa 1400°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 cm² Fläche und 1,5 mm Dicke. Für die Verwendung in Fernsehen und Radar wird gegenwärtig auf eine Plättchengröße von 100 cm² hingearbeitet. Auch für Elektronenröhren 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 Zigarettendrauch 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 cm³ 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 Bisdimedon-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)

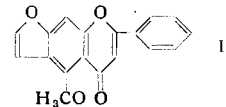
Anilin und Homologe in Luft können nach W. A. Riehl und K. F. Hager in Konzentrationen über $5 \cdot 10^{-4}$ % — das entspricht der unteren Schädlichkeitsgrenze — rasch nachgewiesen werden. Sie verwenden Filterpapierstreifen, die mit 4proz. Furfurol/Eisessig-Lösung getränkt oder besser mit dem Dampf derselben imprägniert sind. Furfurol bildet mit aromatischen Aminen rote Schiffssche Basen. Aus der Entwicklungszeit (6 min bis wenige sec) und der Farbtintensität (hellrosa bis tiefrot) kann man an Hand einer Vergleichstabelle auf die Konzentration des Anilins schließen. Die Reagenstreifen werden in einem geschlossenen Gefäß über mit Furfurol-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°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 % H_2 und Buttersäure, sowie 40 % n-Butylbutyrat und Wasser gebildet werden. Nach 47 h Erhitzen auf 86°C enthält das entstandene Gas 80 % H_2 , 4,4 % CO_2 , 0,1 % CO , 6,8 % Propan und 0,5 % O_2 . Das flüssige Reaktionsgemisch bestand aus 9,9 % H_2O , 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 Trienfettsäure, 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 (Tp = 2-Tetrahydropyranyl) in Tetrahydrofuran mit CuCl als Katalysator und Behandlung des Rohproduktes mit sied. äthanolischer p-Toluolsulfonsäure geben ein Oktadiin-(2,5)-ol-(1) (Ausbeute 50 %). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (α -Naphthylurethan, Fp 126°C), das nach Überführung mit PBr_3 in das Bromid (60 %) mit der Grignard-Verbindung von 2-Nonin-(8)-yl-1,3-dioxolan in Gegenwart von CuCl das Triin I (33 %) gibt; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp 102°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 Methylster an Al_2O_3 10 % Hexabrom-stearinsäure-methylester, Fp 157—158°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 α -Linolensäure liefert:



Die Konstitution eines Flavons eines neuen Furanoflavon-Typs klärten S. K. Pavaranam und L. Ramachandra Rou 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 I, 5-Methoxyfuran-7,6,2',3'-flavon identifiziert werden (Fp 181—182°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)

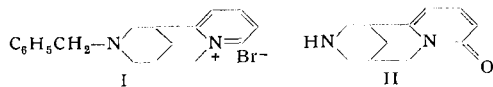


Einen neuen Typ mikrobiologischer Oxydation, stereospezifische Epoxydation ungesättigter Steroide durch Mikroorganismen, wiesen B. M. Bloom und G. M. Shull nach. Versuche mit verschiedenen Mikroorganismen ergaben, daß diejenigen, die in C_{19} -Stellung eines gesättigten Steroids eine axiale Hydroxyl-Funktion einzuführen vermögen, bei der entspr. ungesättigten Verbindung in der gleichen Stellung eine Epoxyd-Gruppierung substituieren. Beispiele: *Curvularia lunata*, *Cunninghamella blakesleeana*: $\Delta^4,9(11)$ -Pregnadien-17 α ,21-diol-3,20-dion \rightarrow $\Delta^4,9\beta,11\beta$ -Epoxydopregnen-17 α ,21-diol-3,20-dion ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_5$, Fp 210—211°C; *C. lunata*, *C. blakesleeana*, *Helicostylum piriforme*, *Mucor griseocyanus*, *M. parasiticus*: $\Delta^4,14$ -Pregnadien-17 α ,21-diol-3,20-dion \rightarrow $\Delta^4,14\alpha,15\alpha$ -Epoxydopregnen-17 α ,21-diol-3,20-dion ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_5$, Fp 229,6—232,2°C). (J. Amer. chem. Soc. 77, 5767 [1955]). —Ma. (Rd 24)

Eine Synthese von Cytisin¹) beschreiben E. E. van Tamelen und J. S. Baran. Aus Na-Malonester und 2-(α -Pyridyl)-allylacetat erhält man 2-(α -Pyridyl)-allylmalonsäure, Fp 115°C, wurde nach Mannich mit Benzylamin und Formaldehyd kondensiert, wobei nach Entcarboxylierung und Cyclisierung N-Benzyl-3-(α -pyridyl)-

¹) 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_4 N-Benzyl-3-(α -pyridyl)-5-methylpiperidin, Kp 193—194 °C/0,1 mm, gab. Durch Überführung in das 5-Brommethyl-Derivat, Quaternisierung zum



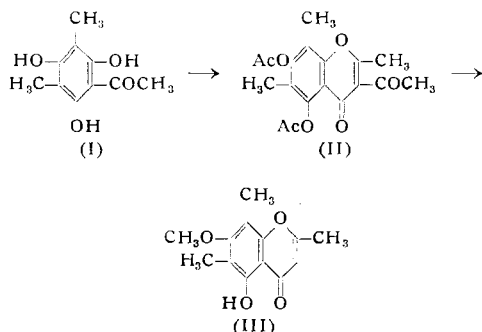
tricyclischen Pyridiniumbromid I und dessen Oxydation mit alkalischem Eisen(III)-cyanid wurde *dl*-N-Benzyleytisin, Fp 140 bis 142 °C, erhalten, das bei der HJ-Spaltung racemisches Cytisin (II) lieferte, Fp 145—146 °C. Hieraus sind durch N-Alkylierung auch die Alkaloide Caulophyllin (N-Methyleytisin) 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_7) von *Escherichia coli* erhalten, die Hämin nicht zu bilden vermag¹⁾. Tatsächlich enthielt ein Ultraschall-Extrakt der Hämin-frei gezüchteten Mutante native Apo-Katalase, und bei einstündiger „Bebrütung“ (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_2O_2 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. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 241, 1351 [1955]). —Mö. (Rd 39)

Ein neues Antibiotikum 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° (0,1 n HCl), unterscheidet. (Farmaco 10, 337, 346 [1955]). —Ma. (Rd 19)

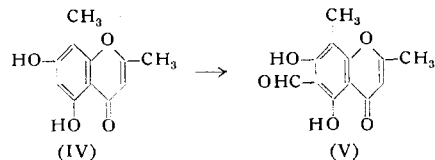
Größere Mengen von radioaktivem Coenzym A wurden von S. P. Sen und A. C. Leopold aus Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*), die als Schüttelkultur in einer ^{32}P -Phosphat und/oder ^{35}S -Sulfat enthaltenden Nährlösung gezüchtet wurde, hergestellt. Nach Abzentrifugieren, Waschen und Trocknen der Hefe extrahierte 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-phloracetophenon (I) mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhaltene Chromon-Derivat (II) wurde nach Verseifung entweder mit Diazomethan oder mit Methyljodid und K_2CO_3 in Angustifolionol (III) überführt, das sich als identisch mit dem Naturprodukt erwies.



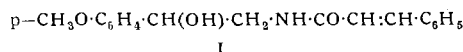
¹⁾ M. Beljanski, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 240, 374 [1955].

Eine weitere Synthesemöglichkeit war die Einführung einer Aldehyd-Gruppe in iso-Eugenitol (IV) mittels Hexamethylenetetramin 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, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, enthält eine OH- und eine CH_3O -Gruppe, wird durch CrO_3 -Oxydation in Aegelon, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Fp 159 bis 160 °C, übergeführt und gibt bei der katalytischen Hydrierung Dihydroaegelin, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, Fp 139—140 °C. Hydrolyse mit



wäßrig-alkoholischer HCl liefert NH_3 , Zimtsäure und Anisaldehyd. Aus diesen Befunden ergibt sich Konstitution I, die durch Synthese des Agelins aus β -Oxy- β -(p-methoxyphenyl)-äthylamin und Zimtsäurechlorid bestätigt wurde. (Chem. and Ind. 1955, 1632). —Ma. (Rd 36)

Zellfreie Extrakte zur „Aktivierung“ von α -Liponsäure im System der α -Ketobuttersäure-Oxydation¹⁾ konnten F. R. Leach, K. Yasunobu und L. J. Reed durch Ultraschall aus α -Liponsäure-arm gezüchteten Zellen von *Streptococcus faecalis* (10 Cl) gewinnen. Im Enzym-System erwiesen sich als notwendig: Coenzym A, Cocarboxylase, Cozymase, l-Cystein, MgCl_2 und Phosphat. α -Liponsäure 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 α -Liponsäure in eine gebundene, nicht dialysierbare Form, die offenbar die eigentlich enzymatisch aktive Form der α -Liponsäure ist. Das Enzym-Präparat aus *Sc. faecalis* ließ sich mit Protamin in zwei Fraktionen spalten, die beide zur „Aktivierung“ der α -Liponsäure erforderlich sind. (Biochim. Biophys. Acta 18, 297 [1955]). —Mö. (Rd 37)

Isolierung einer neuen Purinkomponente normalen 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^2 -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 Polyester-molekel auf, so fallen die Schmelzpunkte laufend ab (Polyester aus nach (II) substituiertem Diol und Bernsteinsäure, ebenso wie aus (I) und substituiertem 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 Dekamethylenglykol 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)

¹⁾ Über α -Liponsäure als „Coenzym“ anderer α -Ketonsäure-Dehydrogenasen, s. diese Ztschr. 65, 66 [1953].