

graphie konnte gezeigt werden, daß es sich bei den abgetrennten „Hüllen“ um Amylopektin handelt. Damit dürfte die Frage nach einer besonderen chemisch andersartigen Hüllsubstanz geklärt sein. Diese Hülle bildet sich bei der tangential verlaufenden Quellung durch Zusammendrücken des Amylopektin-Gerüsts des nativen Stärkekornes. Bei Einwirkung von HCl auf Stärke wird nicht die hypothetische Hülle des nativen Kornes zerstört, sondern das Amylopektin erleidet eine teilweise Desaggregation, so daß es zur Ausbildung einer Kornhülle nicht mehr kommen kann; neben der Amylose werden auch große Teile des Amylopektins kaltwasserlöslich.

A. SSIPJAGIN, Moskau: Gewinnung von Dextrose-Kristallen durch Doppelsalzbildung.

Bei der technischen Gewinnung von Dextrose aus Stärkehydrolysaten nimmt die Kristallisation der Dextrose bis zu 120 h in Anspruch. Dieser Prozeß kann erheblich verkürzt werden, wenn man den Umweg der Doppelsalzbildung zwischen Dextrose und Kochsalz ausnützt. Dieses Doppelsalz zerfällt bei der Behandlung mit kaltem Wasser. Im einzelnen verläuft der industrielle Gewinnungsprozeß folgendermaßen:

Glucosesirup von 90 D. E. (Dextrose-Äquivalent) wird auf 78 % Trockensubstanz eingedickt, mit Kochsalz gesättigt und in den Kristallisator geleitet. Bei 15 bis 20 °C ist nach 6 h die Kristallisation beendet. Durch Zentrifugieren werden die Doppelsalzkristalle von der Mutterlauge abgetrennt. Nach Auflösen in heißem Wasser und Aktivkohlebehandlung ist nach Eindickung die zweite Kristallisation bereits nach 4 h beendet.

Bei Behandlung mit kaltem Wasser zerfällt das Doppelsalz, das NaCl geht in Lösung, während die Dextrose ungelöst zurückbleibt und durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Kochsalz befreit wird. Das fertige Produkt weist einen NaCl-Gehalt von 0,1 bis 0,3 % auf.

H. GIRARD und L. LEFRANCOIS, Paris: Futterhefe aus Kartoffelfruchtwasser.

In den letzten Jahren ist oft versucht worden, auf Sulfitablaugen, Melasse, Mehl- oder Holzhydrolysaten sowie Molke- und Brennerischlempen Hefen zu züchten. Als besonders günstig erwies sich dabei die Züchtung von *Torulopsis utilis* (var. *Major*).

Versuche mit Kartoffelfruchtwasser führten zu positiven Ergebnissen. Es wurden Hefeaussbeuten von 6 bis 9 g/l erzielt. Der Stickstoff wurde dabei zu 70 %, der Zucker zu 99 % verbraucht.

Auf diese Weise konnten 60 % des Gesamtstickstoff-Gehaltes des Abwassers von der Hefe aufgenommen werden. Das restliche Abwasser eignete sich zur Berieselung oder Versprühung. Auf Grund des hohen Vitamin-, Fett- und Proteingehaltes sind die gezüchteten Hefen als Futterhefen geeignet.

E. LINDEMANN, Leverkusen: Über die Enteiweißung von Stärkehydrolysaten.

Bei 130 °C wurden Maisstärkesirupe mit Abbaugraden zwischen 27 und 88 DE hergestellt. Die Rohsäfte wurden bei verschiedenen p_H -Werten neutralisiert und der verbleibende Eiweißgehalt im filtrierten Saft analytisch in Abhängigkeit vom Neutralisations- p_H -Wert untersucht. In Parallelversuchen wurden den Rohsäften vor der Filtration Aktivkohle und Bentonit zugesetzt.

Die Versuche ergaben, daß ohne Zusätze von Aktivkohle und Bentonit die Eiweißausscheidung und -abtrennung ein Maximum durchläuft. Es liegt zwischen p_H 5,5 und 6,0 (isoelektrischer Punkt). Während bei Sirupen mit DE-Werten zwischen 27 und 40 auf diese Weise etwa 40 % des ursprünglich vorhandenen Eiweißgehaltes entfernt werden können, sinkt dieser Wert bei höher abgebauten Sirupen auf 22 bis 25 %.

Ein Zusatz von Aktivkohle fördert die Abscheidung des Proteins erheblich, da Aktivkohle offensichtlich adsorptiv größere Eiweißmengen bindet. Auf diese Weise ließen sich rund 75 % des ursprünglich vorhandenen Proteins aus den Rohsäften entfernen. In Gegenwart von Aktivkohle zeigt sich kein Maximum der Eiweißabscheidung bei p_H 5,5 bis 6,0, sondern die ausflockbare Menge steigt kontinuierlich mit steigendem p_H (zwischen p_H 2 und 7) an. Eine gleichzeitige Zugabe von Bentonit verbessert die Enteiweißung nochmals deutlich. Durch gleichzeitigen Zusatz von 1 % Aktivkohle und 1 % Bentonit konnten fast 90 % des Proteins aus dem Rohsaft abgetrennt werden.

J. HOLLO, Budapest: Bestimmung des Stärkegehaltes von stärkehaltigen Stoffen mittels amperometrischer Titration.

Die amperometrische Messung der Jod-Adsorption der Amylose bildet die Grundlage der Methode. Man schließt die Stärke in siedendem Wasser auf und titriert nach Abkühlung und Ansäuerung die Probe unmittelbar mit Jod. Für jede Stärkeart wird zunächst unter Verwendung eines hochgereinigten Stärkemusters eine Eichkurve aufgestellt. Bei drei Messungen bleibt der relative Fehler innerhalb von 1 %. Zeitbedarf: 40 min. [VB 802]

Rundschau

Optimalprinzipien für die Anreicherung von schwerem Wasser in Heiß-Kalt-Kolonnen. Zur technischen Herstellung von schwerem Wasser wurde von E. W. Becker und Mitarbeitern ein Heiß-Kalt-Verfahren entwickelt, das auf dem Deuterium-Austausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatordispersion unter hohem Druck beruht¹). Durch den Fortfall der Phasenumkehr und den in der Flüssigkeit arbeitenden Katalysator wird ein sehr geringer Energieaufwand erreicht, während die Verwendbarkeit normaler Bodenkolonnen gleichzeitig niedrige Anlagekosten ermöglicht.

Gegenüber dem Heiß-Kalt-Verfahren von Geib²), das das Stoffsystem Schwefelwasserstoff-Wasser benutzt und keinen Katalysator benötigt, besitzt der Hochdruck-Austausch zwischen Wasserstoff und einer wäßrigen Katalysatordispersion den Vorteil, daß die Gleichgewichtskonstanten günstiger liegen, daß ein größerer Temperatur- und Druckbereich zugänglich ist, und daß keine Korrosionsschwierigkeiten auftreten.

Für die Wirtschaftlichkeit einer Trennanlage ist die richtige Dimensionierung der Austauschkolonnen und die Wahl der günstigsten Betriebsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Da die Zahl der beim Heiß-Kalt-Verfahren zu berücksichtigenden Parameter sehr groß ist und ihr Einfluß nicht unmittelbar übersehen werden kann, wird von K. Bier in einer im Oktoberheft der Chemie-Ingenieur-Technik erscheinenden Arbeit die Frage nach den optimalen Arbeitsbedingungen theoretisch untersucht. Dabei zeigt sich, daß ein erheblicher Teil der Optimalprobleme rechnerisch gelöst werden kann, wodurch die Zahl der experimentell zu bestimmenden Größen wesentlich reduziert wird. Die Überlegungen werden am Beispiel des Hochdruck-Austausches zwischen

Wasserstoff und Wasser erläutert; sie lassen sich jedoch ohne größere Schwierigkeiten auch auf das Schwefelwasserstoff-Verfahren übertragen.

Der im Oktoberheft erscheinende erste Teil der Arbeit behandelt die Optimalbedingungen für ein einzelnes Heiß-Kalt-Kolonnenpaar, während sich der später folgende zweite Teil mit der Hintereinanderschaltung mehrerer Heiß-Kalt-Systeme in einer Trennkaskade befaßt. Im zweiten Teil werden ferner die Möglichkeiten untersucht, den Wasserstoff-Bedarf einer Trennanlage durch ein Abstreifsystem zu vermindern bzw. als Ausgangsmaterial Wasser an Stelle von Wasserstoff zu verwenden. (Rd 305)

Kristallstruktur und magnetische Suszeptibilität von Americium-Metall bestimmten P. Graf, B. B. Cunningham, C. H. Dauben, J. C. Wallmann, D. H. Templeton und H. Ruben. Auf Grund von Röntgenbeugungsdiagrammen von Am-Metall, das durch Reduktion des Trifluorids mit Ba-Dampf in einem Tantal-System im Mikromaßstab dargestellt worden war (Reinheit >99 %), ergaben sich folgende Daten: $a = 3,642 \pm 0,005$ Å, $c = 11,76 \pm 0,01$ Å, Raumgruppe D_{6h}^{14} , Atomlagen: 2 Am in (0,0,0), (0,0,1/2), 2 Am in (1/3, 2/3, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4), Radius 1,82, ber. Dichte $11,87 \pm 0,05$ g/cm³, exp. $11,7 \pm 0,3$, $\chi_m = 1000 \pm 250 \times 10^{-6}$ egs-Einh. bei 300 °K. Die Abnahme der Zahl der metallischen Bindungen von U nach Am bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die entsprechende Abnahme (ca. 50 kcal) der Verdampfungswärme. Am ist das erste Transaktiniumelement, das im metallischen Zustand den Seltenen Erden ähnlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2340 [1956]). —Ma. (Rd 264)

Hibonit, ein neues (Seltene Erden-)Mineral aus Madagaskar, beschreiben H. Curien, G. Guillemin, J. Orcel und M. Sternberg. Die Zusammensetzung des Minerals entspricht (Ca, Seltene Erden) (Al, Fe³⁺, Ti, Si, Mg, Fe²⁺)₁₂O₁₉. Die Atomstruktur ist mit der des Magnetoplumbits identisch. Das neue Mineral kommt in

¹) E. W. Becker, diese Ztschr. 68, 6, Bild 9 u. 10 [1956]. Vgl. auch die demnächst in dieser Ztschr. erscheinende Arbeit von E. W. Becker, R. Hubner, R. Kefler u. W. Vogel über den in der Flüssigkeit arbeitenden Katalysator.

²) P. Harteck, Fiat Review of German Science.

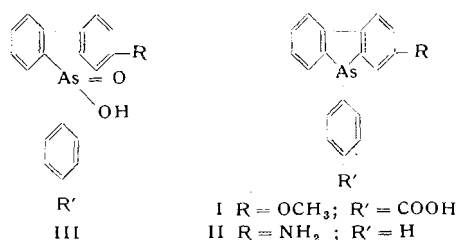
hexagonalen Kristallen oder spitzen Pyramiden (bis 4 cm) von braunschwarzer bis schwarzer Farbe vor. Die Elementarzelle enthält 2 Atomgruppierungen der angegebenen Formel ($Z = 2$). Das Mineral löst sich sehr langsam in H_2SO_4 und H_3PO_4 . Es weist schwache Radioaktivität auf (1000 mg-% Th, 100 mg-% U). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 242, 2845 [1956]). —Ma. (Rd 261)

Paradimit, ein neues Zinkarsenat-Mineral aus Mexico, beschreibt G. Switzer. Das in der Ojuela-Mine, Mapimi, Durango, zusammen mit Mimetit und Adamit auf Limonit-Unterlage gefundene Mineral hat die Zusammensetzung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ und stellt das As-Analogon zu Tarbuttitt dar. Es bildet glänzende, durchscheinende, hellgelbe, bis 5 mm große trikline Kristalle, die nach {010} spaltbar sind. (Science [Washington] 123, 1038 [1956]). —Ma. (Rd 260)

Duttonit, ein neues Vanadium-Mineral, wurde in der Peanut-Mine, Montrose County, Colorado gefunden. Nach M. E. Thompson, C. H. Roach und R. Meyrowitz hat Duttonit die Zusammensetzung $\text{VO}(\text{OH})_2$. Das Mineral kommt vergesellschaftet mit Melanovanavit und Selen in einer erzführenden Sandsteinformation in hellbraunen, glänzenden Kristallen bis zu 0,5 mm Länge vor. Die Härte ist ca. 2,5, die berechnete Dichte 3,24. Die Elementarzelle enthält 4 $\text{VO}(\text{OH})_2$. (Science [Washington] 123, 990 [1956]). —Ma. (Rd 263)

Die Darstellung von Phosphortrifluorid-boran gelang R. W. Parry und T. C. Bissot. Diboran reagiert unter Druck mit einem großen Überschuß von PF_3 bei Raumtemperatur unter Bildung von F_3PBH_3 . Es bildet ein farbloses, an der Luft entzündliches Gas; $K_p -61,8^\circ\text{C}$, $F_p -116,1^\circ\text{C}$, Verdampfungswärme 4760 cal/Mol, Trouton-Konstante 22,5. Phosphortrifluorid-Boran ist dem analog gebauten Kohlenmonoxyd-boran in seinen Eigenschaften auffallend ähnlich. Mit stöchiometrischen Mengen Trimethylamin entstehen quantitativ $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ und freies PF_3 . Die deuterierte Verbindung, F_3PBD_3 , wurde ebenfalls hergestellt ($K_p -59,8^\circ\text{C}$, $F_p -115,1^\circ\text{C}$). Die F_3PBH_3 -Molekel hat wahrscheinlich eine Äthan-ähnliche Struktur mit einer σ -Bindung zwischen B und P. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1524 [1956]). —Ma. (Rd 267)

Die ersten Enantiomeren bei Verbindungen des 3-wertigen Arsens haben J. G. M. Campbell und R. C. Poller erhalten. 9-Arsafluorene sind durch Cyclisierung der entspr. Diphenylphenyl-arsinsäuren (III) zugänglich. Durch Verwendung von



(+)-und(−)-1-Phenyl-äthylamin bzw. (+)-und(−)-Weinsäure konnten 9-p-Carboxyphenyl-2-methoxy-9-arsafluoren (I) und 2-Amino-9-phenyl-9-arsafluoren (II) in die optisch aktiven Komponenten gespalten werden. (J. chem. Soc. [London] 1956, 1195). —Bm. (Rd 272)

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin als Reagens zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von CuII schlagen R. W. Wise und J. N. Roark vor. Eine saure Lösung von N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin gibt mit CuII -Spuren eine intensive Blaufärbung, die auf der Bildung eines Cu-Komplexes beruht. Dieser eignet sich im Bereich von 0—1 mg-% zur quantitativen photometrischen Cu-Bestimmung. Das Absorptionsmaximum liegt bei 685 mμ. Die Absorption gehorcht im Bereich von 0—1 mg-% dem Beerschen Gesetz. Die Färbung ist ca. 60 min stabil. Die meisten Metalle stören die Farbreaktion nicht. (Analytic. Chem. 27, 309 [1955]). —Ma. (Rd 270)

Peroxy-trifluoressigsäure als Reagens zur Bestimmung der Carbonyl-Funktion aliphatischer Aldehyde und Ketone schlägt M. F. Hawthorne vor. Aliphatische Aldehyde und Ketone reagieren mit der äußerst reaktionsfähigen Peroxy-trifluoressigsäure (I) nach der Baeyer-Villiger-Reaktion:



Die Carbonyl-Verbindungen werden bei 25—50°C 30 min mit einem Überschuß von Standard-I-Lösung in Äthylenchlorid quantitativ umgesetzt und die restliche I jodometrisch bestimmt. Der Fehler der Methode beträgt in den ungünstigsten Fällen $\pm 10\%$, meist jedoch wesentlich weniger. Die I-Lösungen werden aus

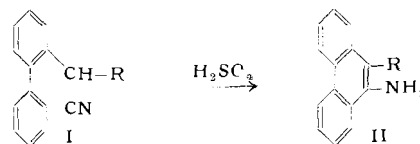
90%igem H_2O_2 und Trifluoracethanhydrid hergestellt und sind einen Tag titerbeständig. (Analytic. Chem. 28, 540 [1956]). —Ma. (Rd 268)

Über Synthese und Eigenschaften von α -Fluoräthern berichten C. T. Mason und C. C. Allain. Während Di- und Polyfluoräther gut untersucht sind, waren α -Fluoräther unbekannt. Die Synthese einer Anzahl Vertreter des Typs CCl_2CHFOR und CH_2FOR ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , Allyl) gelang durch Austausch des Halogens von α -Cl-Äthern gegen Fluor mittels HgF_2 . Die Ausbeuten liegen bei 15—42%. Sie sinken bei Verwendung anderer Metallfluoride zur Austauschreaktion, wie TlF , AgF , Al_2F_6 und $\text{CrF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, in dieser Reihenfolge bis auf Null ab. Die Darstellung von Äthern des Typs CH_3CHFOR und $\text{CH}_3\text{FOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ gelang nicht. Die α -Fluoräther siedeten ca. 40°C tiefer als die Cl-Verbindungen, rauchten an feuchter Luft und wirkten tränenreizend. Sie greifen Glas an, sind unbeständiger als die Cl-Analogen und polymerisieren beim Stehen (Raumtemp.) leichter. CCl_2CHFOR : $\text{R} = \text{CH}_3$, K_p 100 mm 48—50°C, Ausb. 42%, d_4^{20} 1,4880; C_2H_5 , K_p 35 mm 61—63°C, 37%, 1,4012; C_3H_7 , K_p 30 mm 95—97°C, 31%, 1,2987; C_4H_9 , K_p 41 mm 112—113°C, 39%, 1,2579; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, K_p 3,6 mm 52—54°C, 38%, 1,3542; CH_2FOR : CH_3 , K_p 757 mm 19°C, 22%; C_2H_5 , K_p 740 mm 40—44°C, 33%, 0,9044; C_3H_7 , K_p 336 mm 43°C, 20%, 0,8983; C_4H_9 , K_p 188 mm 62—63°C, 12%, 0,8967. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1682 [1956]). —Ma. (Rd 265)

Eine neue Farbreaktion von Thiolen und Thioestern beschreiben R. Benesch, R. E. Benesch, M. Gulcho und L. Laufer. Die Umsetzungsprodukte von Thiolen mit N-Äthyl-maleinsäureimid geben beim Alkalisieren eine Rotfärbung, die bei Säurezusatz wieder verschwindet. Die Färbung ist in Gegenwart von Wasser unbeständig. Sie wird in maximaler Stärke mit einem Überschuß von N-Äthylmaleinimid erzielt, das in absolut isopropanolischer Lösung angewendet wird. Es sind z. B. Mengen von 1γ (0,33μMol) Glutathion oder 0,1 γSH- nachweisbar. Die Farbreaktion eignet sich zum Sichtbarmachen von SH-Verbindungen in der Papierchromatographie, besonders wenn die Trennung von Thioamino-säuren und entspr. Peptiden in Form der N-Äthylmaleinimid-Derivate vorgenommen wird, wobei die Thiole während der Chromatographie geschützt sind. Positive Reaktion gaben: H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, Thioglykolsäure, deren Äthylester, Thioessigsäure, Thioäpfelsäure, Thiouracil, Ergothionein, Cystein, Cysteinylglycin, Glutamyleystein, Coenzym A, BAL, Liponsäure, S-Acetylthioglykolsäure, Homocystein-thiolacton, Bacitracin, Ovalbumin. (Science [Washington] 123, 981 [1956]). —Ma. (Rd 262)

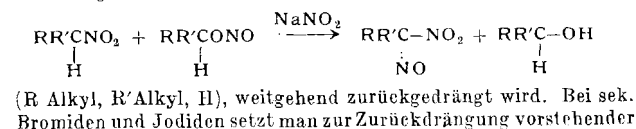
Die Öffnung des Pyridin-Ringes durch Ultraschall beschreiben L. Zechmeister und E. F. Magoon. Die Umkehrung der von Ramsay (1876) gefundenen Synthese des Pyridins (I) aus Acetylen und Cyanwasserstoff gelingt durch Einwirkung von Ultraschall auf die Lösung von I in wädr. Silbernitrat. Dabei werden 5% von I (Nicotin verhält sich ähnlich) in Acetylen, Diaacetylen und Cyanwasserstoff gespalten, die als Silbersalze isoliert und analysiert wurden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2149 [1956]). —Bm. (Rd 274)

Cyclisierung von Nitrilen führt zu Phenanthrylaminen. C. K. Bradsher, E. D. Little und D. J. Beavers ließen auf Diphenyl-(2)-acetonitril (I; $\text{R} = \text{H}$) bei 0°C konz. Schwefelsäure 3 h einwirken und erhielten nach Art einer Hoesch-Synthese 9-Amino-phenanthren (II; $\text{R} = \text{H}$). Durch Verwendung substituierter



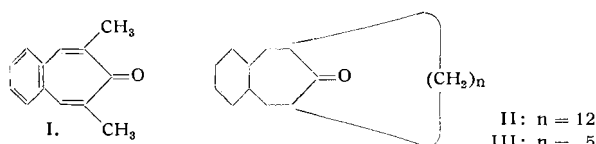
Nitrile (I; $\text{R} = \text{Alkyl}$) kann die Synthese auf die entspr. 9-Amino-10-alkyl-phenanthrene ausgedehnt werden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2153 [1956]). —Bm. (Rd 276)

Eine neue Methode zur Synthese prim. und sek. aliphatischer Nitro-Verbindungen beschreiben N. Kornblum, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto und G. E. Graham. Alkylhalogenide lassen sich auf einfache Weise mit NaNO_2 in guter Ausbeute zu den Nitro-Verbindungen umsetzen, wenn als Lösungsmittel Dimethylformamid verwendet wird. Die Reaktion verläuft in diesem so rasch, daß die neu gefundene Nebenreaktion:



Reaktion Harnstoff zu, wodurch die Löslichkeit von NaNO_3 erhöht wird und die Reaktion rascher in der gewünschten Richtung verläuft. Sek. Bromiden, Cyclopentyl- und Cycloheptyljodid gibt man außerdem eine Nitritester-abfangende Verbindung (Phloroglucin, Brenzcatechin, Resorcin) zu. Alkylchloride sind wegen der geringen Reaktionsfähigkeit für die Synthese wenig geeignet. Anstelle von Halogeniden können auch Sulfonatester verwendet werden. Die Reaktion verläuft unter sehr milden Bedingungen (25°C , vereinzelt -20° bis -15°C). Die Ausbeuten betragen 55–62 % Nitro-Verbindung und 25–21 % Nitritester. Ein weiteres geeignetes Lösungsmittel ist Dimethylsulfoxyd, bei dem Harnstoff-Zusatz entbehrlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1497, 1501 [1956]. —Ma. (Rd 269)

Die Delokalisierungsenergie des Tropon-Systems wurde von L. Heilbronner, Eschenmoser und Mitarb. an 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropen ermittelt, die durch alkalische Kondensation von Phthalaldehyd mit den entspr. Cyclanonen synthetisiert wurden. Aus den spektroskopischen Eigenschaften zeigt sich, daß die sterische Hinderung der Benzotropylum-Resonanz mit wachsender Ringgröße abnimmt. Die Bildungsenthalpien wurden aus den Verbrennungswärmen bestimmt.



I und II haben fast die gleiche Delokalisierungsenergie (83 kcal/Mol). Demgegenüber fällt III um 36 kcal/Mol ab relativ zu I und II, was durch die sterische Hinderung der Coplanarität des 4,5-Benzotropen-Systems hervorgerufen wird. (Helv. chim. Acta 39, 786, 806 [1956]). —Kr. (Rd 301)

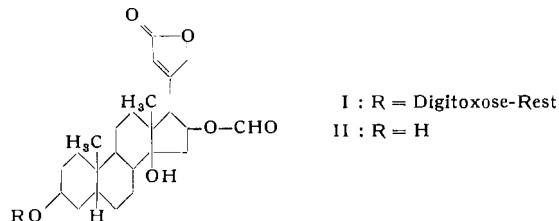
Polycyclische, aromatische Aldehyde (I). Da sich wie J. Cymerman-Craig, J. W. Loder und B. Moore zeigten, auch feste Arylmethylketone schonend zu den entspr. Glyoxalsäure-Derivaten (II) oxydieren lassen, wenn man in Pyridin-Lösung bei 15°C arbeitet, läßt sich die bisher nur auf monocyclische Glyoxalsäure-Abkömmlinge angewandte Decarboxylierung zur Darstellung aromatischer Aldehyde auch auf II übertragen, wobei I, z. B. o-Phthalaldehydsäure, Naphth-2-aldehyd, Pyren-3-aldehyd u. a., in Ausbeuten von 38 bis 90 %, meist über 60 % erhalten werden. (Chem. and Ind. 1956, 88). —Bm. (Rd 277)

Über Nicotin-Gehalt und die Filterwirkung einiger westdeutscher Zigarettenorten berichten J. Krischner und E. Coduro: Die Blend-(Virginia- und Burley-) Zigarette enthält durchschnittlich 1,59 % Nicotin (rauchfertige Ware), die (hellerfarbige) Orient-Zigarette 1,16 % (Wasser-Gehalt beider Sorten ~ 10 –12 %). Damit liegt der Nicotin-Gehalt der heute in Westdeutschland am meisten gerauchten Zigarette um etwa 50 % höher als vor dem Krieg! (Mittel- und Ostdeutschland Zunahme etwa 20 %). Rauchanalysen von Filter-Zigaretten zeigten schwankende (von Struktur und Dichtigkeit abhängige) Adsorptionsfähigkeit der Filter: die Mindestadsorption betrug für Nicotin 6,6 %, für Teer 6,2 %, die entspr. Maximalwerte lagen bei 51,4 % bzw. 56,7 %. Die Autoren verwendeten für ihre Untersuchungen die Abrauchapparatur nach R. Wahl und O. Heil (Sonderheft Tabak-Forsch., Bundesanstalt f. Tabakforsch., Forchheim 1953, 16), die bei einer (konstanten) Strömungsgeschwindigkeit von 20 ml/sec und einer Zugdauer von 2 sec ein Rauchvolumen von 40 ml pro Zug ergibt. Nicotin und Teer des Rauches werden durch ein Wattefilter adsorbiert, das Filter getrocknet und das Nicotin durch Wasserdampfdestillation entfernt und bestimmt. Die Teermenge ergibt sich aus der Differenz zum Gesamtadsorbat. — Versuche, eine „Nicotin-geminderte“ Zigarette (Nicotin-Gehalt $\leq 1\%$) in den Handel zu bringen sind z. Z. im Gange. (Dtsch. Lebensmittel Rdsch. 52, 111 [1956]). —Gä. (Rd 287)

Eine sonderbare 2-stufige Assimilation von Berberin durch Bakterien fanden P. H. H. Gray und R. A. Lachance. Das Alkaloid ist — im Gegensatz zu vielen anderen — als Hemmstoff des Wachstums (10^{-5} g/cm³) einiger Pilze und Bakterien bekannt¹⁾. Jetzt wurden auch hochresistente Bakterien-Arten und Stämme gefunden, die noch Konzentrationen von 2 % im Nährmedium vertragen. Letztere können während des Wachstums (nicht in ruhendem Zustand) große Mengen des Alkaloids adsorbieren und im Zellinneren speichern. Es wird relativ fest gebunden und bleibt offenbar unverändert. Fügt man aber mit Berberin beladene ge-

waschene Zellen einem geeigneten Nährboden zu, dann beobachtet man, daß unbehandelte Zellen (vom gleichen Bakterienstamm, aber auch von anderen Stämmen) darauf unter Verwertung des gebundenen Berberins als N-Quelle zu wachsen vermögen! Eine Erklärung konnte bisher nicht gegeben werden. (Nature [London] 177, 1182 [1956]). —Mö. (Rd 295)

Gitaloxin (I), ein neues Hauptglykosid der Fingerhutblätter isolierten E. Haack, Fritz Kaiser und H. Spingler durch Säulenchromatographie des Glykosid-Gemisches der „Gitalin-Fraktion“ von *Digitalis purpurea*-Extrakten. I ist das neben Digitoxin und Gitoxin schon oft vermutete dritte hochwirksame Prinzip fermentierter Fingerhutblätter und erwies sich als 16-Formyl-gitoxin.

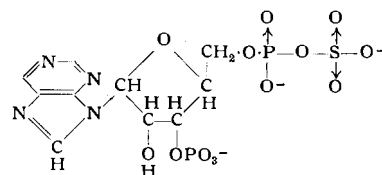


Das Aglykon (Gitaloxigenin; II) dieses als erstes in der Natur aufgefundenen, mit Ameisensäure veresterten Herzglykosids ließ sich ebenfalls aus der Gitalin-Fraktion isolieren. (Chem. Ber. 89, 1353 [1956]). —Bm. (Rd 275)

Ein neuer Polysaccharid-schwefelsäure-ester wurde aus einer roten Seetang-Art, *Porphyra capensis*, von J. R. Nunn und M. M. von Holdt isoliert. Nach Hydrolyse konnten durch Chromatographie an Cellulose zwei Hexosen getrennt werden: Galactose und 6-O-Methyl-d-galactose, welche letztere damit erstmals in der Natur gefunden wurde. Die Gewinnung der normalen d-Galactose in optischer Reinheit durch Kristallisation erwies sich als unerwartet schwierig; dies konnte darauf zurückgeführt werden, daß nicht nur d- sondern auch l-Galactose vorhanden war. Beide ließen sich — bei konsequenter Kristallisation — schließlich optisch rein erhalten. Damit ist zum ersten Mal in der Zuckerchemie die Trennung eines Enantiomorph-Paares lediglich durch Kristallisation geglückt. Bei den Aminosäuren ist eine solche Trennung schon vor einigen Jahren gelungen, nämlich beim Threonin¹⁾. (Chem. Industrie 1956, 467). —Mö. (Rd 298)

Die ersten Chromogene der Morgan-Elson-Reaktion isolierten R. Kuhn und G. Krüger. Zum Nachweis und zur Bestimmung von N-Acetyl-2-aminozuckern durch diese Reaktion werden bei der Einwirkung von warmer Na_2CO_3 -Lösung zuerst „Chromogene“ gebildet, die dann mit p-Dimethylamino-benzaldehyd Farbstoffe liefern. Chromatographisch wurde nun gefunden, daß aus N-Acetyl-glucosamin drei Chromogene gebildet werden. Das IR-Spektrum von Chromogen I zeigte, daß die $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}$ -Gruppierung des Acetylglucosamins unversehrt erhalten bleibt und somit die von unbewiesenen, mit Widersprüchen behafteten Theorien formulierten Konstitutionen als Stickstoff-heterocyclen für das Chromogen ausscheiden. Bei der Hochvakuumsublimation des Chromogen-Gemisches wurde das bisher unbekannte 3-Acetyl-amino-furan isoliert, das mit p-Dimethylamino-benzaldehyd Rotfärbung ergibt. Es wird geschlossen, daß die Morgan-Elson-Reaktion über Furan- und nicht über Pyrrol-, Pyrrolin-, Oxazolin- oder Glucopyrazin-Derivate abläuft. (Chem. Ber. 89, 1473 [1956]). —Bm. (Rd 273)

Die Konstitution von „aktivem Sulfat“ ist nach P. W. Robbins und F. Lipmann die eines Adenosin-3'-phosphat-5'-phosphosulfats:



Die Substanz wurde aus einem vorgereinigten Leberpräparat²⁾, das ein Sulfat-übertragendes Enzym enthält (Sulfat-Nitrophenol-Transferase), gewonnen. Nach Entfernen der Proteine in der Hitze wurde an Dowex-1 adsorbiert, die meisten Nucleotide durch 4n Ameisensäure + 0,3 n Ammoniumformiat, die aktive Fraktion durch 5 n Ameisensäure + 1 n Ammoniumformiat eluiert. Nach Abtrennung von 3',5'-Diphospho-adenosin durch Papierelektrophorese liegt wahrscheinlich reines aktives Sulfat vor.

¹⁾ G. A. Greathouse u. N. E. Rigler, Phytopathol. 30, 474 [1940]; H. Aoyama, Jap. J. Pharm. Chem. 23, 93 [1951].

²⁾ L. Velluz u. J. Amiand, Bull. Soc. chim. France 1953, 903.

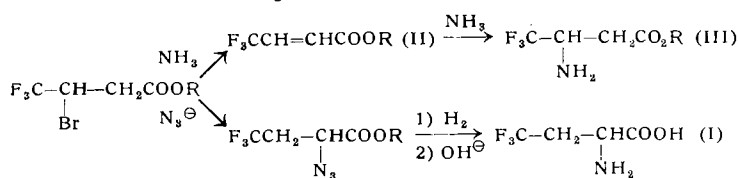
³⁾ H. Hiltz u. F. Lipmann, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 41, 880 [1955].

Die Stellung des einen Phosphorsäure-Restes in der 3'-Stellung der Ribose-Komponente ließ sich durch Abbau mit der spezifischen 3'-Nucleotidase von N. O. Kaplan beweisen. Die Stellung des anderen und des Schwefelsäure-Restes ergab sich nach hydrolytischer Abspaltung des letzteren durch Titration. Der gefundene Wert entsprach dem Äquivalent von freigesetztem sekundärem Phosphat. Die Sulfat-freie Verbindung erwies sich überdies identisch mit der schon beim Abbau von Coenzym A³) gefundenen 3', 5'-Adenosindiphosphorsäure. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2652 [1956]). —Mö. (Rd 292)

Über pressorisch wirkende, in Pepsin-verdaulichem Casein vorkommende Polypeptide berichten D. H. McGlory, N. S. Olsen und L. Field. Daß solche Substanzen nicht nur aus bestimmten Plasmaglobulin-Komponenten durch Einwirkung von Renin erhalten werden können (Hypertensin)⁴), ist durch Arbeiten von Croxatto und Mitarb.⁵) bekannt. Ihre Reinigung stieß jedoch auf große Schwierigkeiten, da sich besonders die in ihnen vorkommenden depressorisch wirkenden Substanzen nicht abtrennen ließen. Dies gelang jetzt durch Chromatographie von Butanol-Extrakten (dargestellt nach dem Haupt-Trennungsschritt für Hypertensin aus Globulin)⁶) an Al₂O₃ und Amberlit. Dabei zeigte sich, daß das verdaute Casein auch mehrere pressorisch wirkende Substanzen enthält. In den Butanol-Extrakten lassen sich elektrophoretisch fünf, in den bisher reinsten Präparaten immer noch zwei aktive Komponenten nachweisen. — Die Reindarstellung pressorisch wirkender Substanzen aus Casein dürfte für die Erforschung des renalen Hochdrucks, bei der Hypertensin eine wesentliche Rolle spielen soll⁷), von großer Bedeutung sein; denn hochgereinigtes Hypertensin (aus Plasmaglobulin) ist bisher ein äußerst kostbares Präparat. (J. biol. Chemistry 219, 299 [1956]). —Mö. (Rd 297)

Antagonismus zwischen Adenochrom und Serotonin wurde von P. Stern, S. Huković und G. Mušević bewiesen, nachdem er von W. Bladegroen⁸) aufgrund der Konstitution des Adenochroms und seiner von A. Hoffer, H. Osmond und J. Smythies⁹) gefundenen schizogenen Wirkung vermutet worden war. Am isolierten Meerschweinchen-Ileum ließ sich die durch Serotonin ausgelöste Kontraktion durch vorherige Zugabe der 50-fachen Menge reinsten Adenochroms verhindern. Die Wirkung ist offenbar spezifisch, da die Effekte von Acetylcholin, Histamin und BaCl₂ durch diese Konzentration an Adenochrom nicht beeinflusst werden. Somit ist erstmals ein auch bei höheren Tieren und beim Menschen vorkommender Antagonist des Serotonins bekannt geworden. Es ist denkbar, daß Schizophrenie durch pathologisch gesteigerte Überproduktion von Adenochrom und dadurch herabgesetzte Wirksamkeit von Serotonin hervorgerufen werden kann. Nach W. Feldberg und S. L. Sherwood¹⁰) hat Serotonin — bei intracysternaler Applikation — tatsächlich einen günstigen Einfluß auf das klinische Bild der Schizophrenie. (Naturwissenschaften 43, 162 [1956]). —Mö. (Rd 299)

Die Synthese von 2-Amino-4,4,4-trifluor-buttersäure (I) gelang H. M. Walborsky und M. E. Baum. Aus 2-Brom-4,4,4-trifluor-buttersäureester wird mit NH₃ — bewirkt durch den induktiven Effekt der Trifluormethyl-Gruppe — HBr abgespalten unter Bildung des Crotonsäure-Derivates II, das bei NH₃-Addition aber nur die 3-Amino-Verbindung III liefert.



Dagegen läßt sich das viel schwächer basische und stark nucleophile Azid-Anion glatt in 2-Stellung einführen. Hydrierung und Verseifung ergibt in guter Ausbeute I. (J. org. Chemistry 21, 538 [1956]). —Kö. (Rd 280)

³) Siehe z. B. diese Ztschr. 65, 430 [1953].

⁴) E. Braun-Menéndez, J. C. Fascioto, L. F. Leloir u. J. M. Muña, J. Physiol. 98, 283 [1940].

⁵) H. u. R. Croxatto, Science [New York] 95, 101 [1942]; O. Alonso, R. u. H. Croxatto, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 52, 61 [1943].

⁶) L. C. Clark jr., C. Winkler, F. Gollan u. R. P. Fox, J. biol. Chemistry 206, 717 [1954].

⁷) H. A. Schweder u. N. S. Olsen: Chemical factors in hypertension, Washington, 3, 1950.

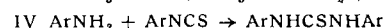
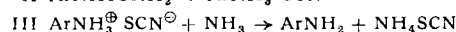
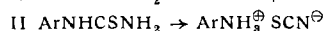
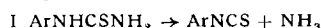
⁸) Brit. Med. J. 1954, 144; s. a. W. Bladegroen: Einführung in die Energetik und Kinetik biologischer Vorgänge, Basel, Wepf u. Co., 1955.

⁹) J. Ment. Sci. 100, 29 [1954].

¹⁰) Proc. Roy. Soc. Med. 48, 853 [1955].

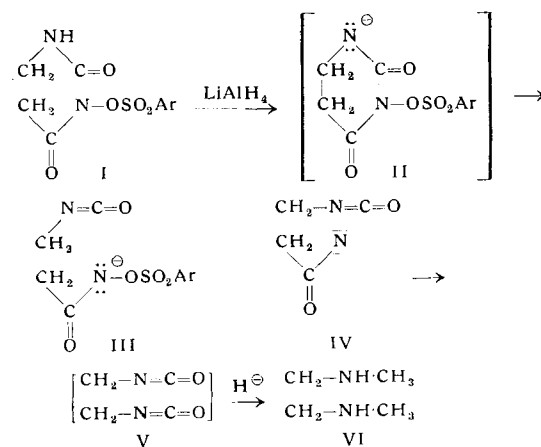
Eine radikale Umstellung des Tryptophan-Stoffwechsels bei Patienten mit malignem Carcinoid wurde von S. Udenfriend, H. Weisbach und A. Sjoerdsma festgestellt. Bei dieser relativ seltenen Krankheit konnte schon von F. Lembeck¹) Serotonin in den carcinoiden Tumoren nachgewiesen werden. Jetzt wurde im Blut der Patienten eine starke Erhöhung des Serotonin-Spiegels von 0,1—0,3 auf 0,6—3,0 g/em³) und in deren Harn eine sogar um mehrere Größenordnungen (!) gesteigerte Ausscheidung seines Haupt-Stoffwechselprodukts, der 5-Oxyindolylessigsäure (von 2—9 auf 70—800 mg/Tag) beobachtet. Da Tryptophan der diätetische Vorläufer des Serotonins, und damit auch der 5-Oxyindolylessigsäure, ist²), wurde der Tryptophan-Gehalt der Nahrung erhöht. Während beim Gesunden 150—200 mg Tryptophan/Tag ausreichen, um das N-Gleichgewicht aufrechtzuerhalten, wird bei Kranken mit malignem Carcinoid eine Tagesmenge von mindestens 500 mg dazu benötigt, wovon 60% (!) (normal etwa 1%) als Oxyindolylessigsäure im Harn ausgeschieden werden. Die Stoffwechsel-Entgleisung beim Carcinoid besteht also darin, daß ein Nebenweg des normalen Tryptophan-Stoffwechsels zum Hauptweg geworden ist. Somit kann die Krankheit durch einen Überschuß an Serotonin und einen Mangel an Tryptophan charakterisiert werden; der letztere führt weiterhin zu gestörter Eiweiß- und verminderter Nicotinsäure-Synthese. Nach diesen Befunden lassen sich jetzt die vielen und verschiedenartigen Nebenerscheinungen der Krankheit größtenteils ohne Schwierigkeiten erklären. (Science [Washington] 123, 669 [1956]). —Mö. (Rd 296)

Eine Darstellungsweise von Aryl-isothiocyanaten untersuchten J. N. Baxter und Mitarb. Erhitzt man z. B. α-Naphtyl-thioharnstoff einige Stunden in Chlorbenzol, so wird unter NH₃-Entwicklung in ausgezeichnete Ausbeute α-Naphtyl-isothiocyanat gebildet. Die Methode ist sehr variabel. Die Ausbeuten sind abhängig von der DK des Lösungsmittels, da in polaren Flüssigkeiten eine ionische Nebenreaktion (II—IV) der Hauptreaktion (I) bevorzugt wird.



Weitere Zwischenprodukte entstehen nicht, während bei der analogen Behandlung von Arylharnstoff auch 1,5-Di-α-naphtylbiuret, aber kein Naphtylisocyanat anfällt. (J. chem. Soc. [London] 1956, 661). —Kö. (Rd 281)

Eine interessante Umlagerung, ausgelöst durch LiAlH₄, entdeckte L. Bauer bei der Reduktion von 3-Benzolsulfonyloxy-5,6-dihydrouracil (I). Statt des erwarteten Hexahydropyrimidins wurde N,N'-Dimethyl-äthylendiamin (VI) — identifiziert durch das Benzoyl- und Benzolsulfonyl-Derivat — erhalten. Dabei entzieht zunächst das als Base fungierende LiAlH₄ I ein Proton, wonach das Anion II unter dem Einfluß der Sulfonsäureester-Gruppierung den Ring öffnet (III) und durch Abspaltung von ArSO₃⁻ eine Struktur erreicht (IV), wie sie für eine Lossensche Umlagerung erforderlich ist. Der letzte Schritt ist die Reduktion des Äthylen-diisocyanats (V) zum Diamin VI.



(J. Amer. chem. Soc. 78, 1945 [1956]). —Kö. (Rd 282)

¹) Nature [London] 132, 910 [1953].

²) S. a. A. Sjoerdsma, H. Weisbach u. S. Udenfriend, J. Amer. med. Assoc. 159, 397 [1955].

³) S. Udenfriend u. E. O. Titus: Amino acid metabolism, John Hopkins Press, Baltimore 1955.