

soll während der Entwässerung des Objektes erfolgen, und zwar wird bei der 70%igen Alkoholstufe 1%ige Phosphorwolframsäure-Lösung in 70%igen Alkohol hinzugegeben. Auch mit Thalliumnitrat konnten bei gleicher Anwendung gute Ergebnisse erzielt werden.

Auf dem Gebiete biologischer Anwendung des Elektronenmikroskopes konnte ferner an zahlreichen Arbeiten über die Ultrastruktur der normalen wie kranken Zellen gezeigt werden, daß die Kluft zwischen morphologischen und physiologisch-chemischen Befunden kleiner geworden ist. So kann man z. B. die Bausteine der kontraktilen Substanz, die bisher nur chemisch erfaßt wurden, in der Muskelzelle elektronenoptisch darstellen.

Im Sinne kritischer Stimmen, die bei Staubuntersuchungen bisherige Meßverfahren durch leistungsfähigere ergänzt oder ersetzt wissen möchten, konnten H. W. Schlipköter und A. Colli (Düsseldorf) an Hand elektronenoptischer Untersuchungen von mehreren Staublungenschnittpräparaten darauf hinweisen, daß bei Staubbkornbestimmungen lichtoptische Verfahren unzulänglich sind.

Die Korngröße der in Staublungen elektronenoptisch nachgewiesenen Partikeln wurde zwischen $0,045 \mu$ und $0,35 \mu$ angegeben.

Auf eine möglicherweise stattfindende Wechselwirkung zwischen Kieselsäure und dem Zellorganismus wurde in Übereinstimmung mit biochemischen Ergebnissen von Staudinger, von W. Kikuth, H. W. Schlipköter und P. Schroeteler (Düsseldorf) hingewiesen und an durch intratracheale Injektion von Kieselsäure hervorgerufene Mitochondrien Veränderungen diskutiert.

Auf dem Gebiet der Krebsforschung ist vor allem die Pariser Schule (Ch. Oberling und W. Bernhard) zu erwähnen, die schon seit der Einführung des Elektronenmikroskopes in die Medizin die Ultrastrukturen aller Arten von Tumoren erforschen. Nach Bernhard sind auch heute die Krebszellen noch nicht eindeutig definierbar. Zwar gibt es zahlreiche elektronenoptisch erfaßbare Variationen, die aber ebenso für alle anderen Zellerkrankungen typisch sein könnten. Darüber hinaus konnten in zahlreichen tierexperimentell erzeugten Tumoren Virus-ähnliche Partikel nachgewiesen werden, die (unter Zuhilfenahme anderer Methoden) als ursächliche Faktoren für das Entarten der normalen Zelle in eine Tumorzelle angesehen werden müssen. Inwieweit diese Befunde sich auf Tumoren beim Menschen übertragen lassen, bleibt jedoch abzuwarten, wenn auch vieles dafür zu sprechen scheint, daß die Vorgänge im Prinzip bei Mensch und Tier ähnlich verlaufen. [VB 842]

Rundschau

Die Entmischung der Uran-Isotope mit Hilfe der Trenndüse¹⁾ untersuchten E. W. Becker und R. Schütte. In vier Versuchen mit einer vereinfachten Apparatur ergab sich beim Uranhexafluorid im Mittel eine Verschiebung der natürlichen ^{235}U -Konzentration um $1,3 \pm 0,2\%$. Das Trenndüsen-Verfahren, das auf der teilweise räumlichen Entmischung verschieden schwerer Gase in einer Düsenströmung beruht, ist für die Uranisotope von besonderem Interesse, da ein Ersatz der in den Diffusionstrennanlagen bisher verwendeten feinporigen Wände durch Trenndüsen betriebstechnische Vorteile verspricht. (Z. Naturforsch. 11a, 679 [1956]). —Bo.

(Rd 368)

Den Elektrodenprozeß bei der Abscheidung von Metallen aus ihren wäßrigen Salzlösungen beschreibt E. Mattsson zusammenfassend. Der Abscheidungs Vorgang eines Ions läßt sich in drei Schritte zerlegen: 1. Diffusion zur elektrischen Doppelschicht, 2. Durchtritt durch die Doppelschicht und 3. Entladung an einem aktiven Zentrum der Elektrodenoberfläche und Eingliederung in das Kristallgitter. Jeder dieser Schritte kann die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmen. Damit der Vorgang mit endlicher Geschwindigkeit abläuft, ist es notwendig, daß das Potential der Elektrode um den Betrag der Polarisation unter dem Gleichgewichtswert liegt, den es im stromlosen Fall annimmt. Gemäß den Teilschritten des Abscheidungs Vorgangs läßt sich die Polarisation zerlegen in Konzentrationspolarisation, Widerstandspolarisation und Aktivierungspolarisation. Die Konzentrationspolarisation überwiegt besonders bei hohen Stromdichten, die Widerstandspolarisation, wenn der Zugang zur Elektrodenoberfläche durch Oxydschichten usw. behindert ist und die Aktivierungspolarisation bei hochschmelzenden Metallen wie Fe und Pt aus Gründen der chemischen Bindung. Aktive Zentren der Metalloberfläche können auch durch Inhibitoren wie ClO_4^- blockiert werden. Beim Einschalten des Elektrolysenstromes baut sich die Widerstandspolarisation nach 10^{-5} sec auf, die Aktivierungspolarisation nach 1 sec und die Konzentrationspolarisation erst nach mehreren sec. Erhöhung der Temperatur bewirkt Erniedrigung der Polarisation. (Acta Polytechnica, 184, Nr. 96 [1955]). —Bü.

(Rd. 401)

Dendrite und Wachstumsschichten bei der Elektrokristallisation von Metallen beobachtet G. Wranglen mikroskopisch. Die Wachstumsrichtung der Dendrite ist nach Röntgenuntersuchungen die Richtung dichtester Packung; also beim flächenzentrierten Gitter, z. B. Pb, die Richtung der Flächendiagonalen [110]. Bei höheren Stromdichten tritt eine Begünstigung lockerer gepackter Richtungen ein. Die Morphologie der Dendrite wird vor allem durch Konzentration des Elektrolyten und Art des Anions beeinflusst. Bei niedrigen Konzentrationen bilden sich meist Schwämme (mikrokristalline Dendrite). Anionen wie ClO_4^- , BF_4^- usw. wirken als Inhibitoren und führen zu schwach verzweigten Dendriten und auch zu diesen nur bei hohen Stromdichten. Auch Kolloide, wie Gelatine, wirken schwach inhibitorisch. Entsprechend sind die Ebenen der Wachstumsschichten Flächen dichtester Packung. Bei hohen Stromdichten beginnt das Wachstum an den Ecken und Kanten, bei niedrigen an aktiven Zentren der

Flächen, meist in Form flacher Wachstumspyramiden, seltener Wachstumsspiralen. Inhibitoren verzögern die Wachstumsgeschwindigkeit und bewirken, daß schon mit dem Aufbau neuer Wachstumsschichten begonnen wird, ehe die vorhergehenden sich über die ganze Fläche ausgebreitet haben. Auch die elektrolytische Auflösung breitet sich in der gleichen Weise aus. Die Wachstumsschichten sind daher als charakteristische Unterstrukturen des Kristalls aufzufassen. Sie haben eine Dicke von etwa 1μ , was eine Folge des Bravais'schen Gesetzes der morphologischen Bedeutung niedrig indizierter Flächen zu sein scheint. (Acta Polytechnica 182, Nr. 94 [1955]). —Bü.

(Rd 400)

Ultrareines Silicium. Bor, die hartnäckigste Verunreinigung im Silicium, kann durch Wasserdampf entfernt werden, wie H. C. Theuerer (Bell Telephone Laboratories) fand. Das Bor wird dabei oxydiert und das Oxydationsprodukt verdampft. Eine flüssige Si-Zone, die nur durch Oberflächenspannung gehalten wird, läßt man durch einen senkrecht stehenden Silicium-Stab laufen, der von Wasserstoff und Wasserdampf umspült wird. Man erhält Silicium mit einer Bor-Konzentration von unter 1:10 Milliarden und einem Widerstand von mehr als 3000 Ohm. (Chem. Engng. News 34, 4145 [1956]). —Eb.

(Rd 380)

Eine Tüpfelreaktion für Bor, die bei geeigneter Ausführung auch zur Abschätzung der vorhandenen Bor-Menge dienen kann, beschreiben T. S. Burkhalter und D. W. Peacock. Die nach Zusatz von wenig NaOH zur Trockne gebrachte Probelösung wird mit wenig Wasser unter Zusatz von NaCl aufgenommen und mit 0,02 n Salzsäure neutralisiert, bis Bromthymolblau, das man als Indikator zusetzt, eine grünlich-gelbe Färbung angenommen hat. Nun bringt man Anteile der Lösung in zwei nebeneinanderliegende Vertiefungen einer Tüpfelplatte. Den einen Teil der Lösung versetzt man mit einer kleinen Menge einer Polyoxy-Verbindung, entweder fest oder in Lösung. Eine Änderung der Färbung nach gelb zeigt die Anwesenheit von Bor an. Das Verfahren beruht auf der Zunahme der H-Ionenkonzentration in einer Borsäure-Lösung beim Zusatz von Polyalkoholen oder Zuckern, die dann durch Farbänderung des Indikators angezeigt wird. Durch Zusatz einer geeigneten NaCl-Menge läßt sich die Nachweisempfindlichkeit steigern. Die Nachweisgrenze hängt bei sonst gleicher Ausführung von der Natur der zugesetzten Verbindung ab und nimmt in der Reihenfolge eis-2,3-Butandiol, Glucose, Invertzucker, Glycerin, Mannit, Sorbit von $2 \mu\text{g B/ml}$ auf $0,003 \mu\text{g B/ml}$ ab, wenn man die Arbeitsvorschrift einhält. Die mit dem zugesetzten Reagens wechselnde Nachweisempfindlichkeit kann dazu dienen, um den Bor-Gehalt zu schätzen. (Analytic. Chem. 28, 1186—1188 [1956]). —Bd.

(Rd 387)

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Mikromengen Wasserstoff und Kohlenstoff, das es gestattet, weniger als $0,1 \mu\text{g}$ Wasserstoff in solchen Substanzen zu bestimmen, die sich bei Temperaturen bis zu 1000°C verbrennen lassen, wurde von B. D. Holt entwickelt. Die Substanz wird im Sauerstoff-Strom verbrannt. Verläuft die Reaktion dabei zu stürmisch, so wird mit Argon verdünnt. Die Verbrennungsgase werden zunächst durch eine Kühlfalle geleitet, die zur Kondensation des durch die Verbrennung

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 67, 733 [1955].

gebildeten Wassers mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlt wird, dann folgt eine zweite, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle zur Kondensation des CO_2 . Diese U-förmigen Kühlfallen sind so geformt, daß sie nach Beendigung der Verbrennung und Abpumpen des Sauerstoffs bzw. des Argons um zwei Kugelschliffe senkrecht nach oben gedreht werden können und nun als Teil eines Quecksilbermanometers dienen. Zu diesem Zweck tragen die Schenkel der Kühlfallen je zwei Marken, die zwei bekannte Volumina abgrenzen, wodurch Bestimmungen in zwei verschiedenen Meßbereichen möglich werden. Zur Messung der Menge des kondensierten Wassers wird dieses durch Erwärmen der Kühlfalle mit einem auf $100 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzten Luftstrom verdampft. Die Messung des CO_2 geschieht ebenfalls nach Aufheizen manometrisch jedoch bei Zimmertemperatur. Der Blindwert liegt bei sorgfältigem Arbeiten bei $0,1 \mu\text{g}$ Wasserstoff, die mittlere Abweichung des einzelnen Blindwertes vom mittleren Blindwert eines Tages beträgt etwa $0,02 \mu\text{g}$ Wasserstoff. Dauer der Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. (Analytic. Chem. 28, 1153 [1956]). —Bd. (Rd 389)

Pufferlösungen zur pH -Kontrolle alkalischer Lösungen sind von R. G. Bates und V. E. Bower angegeben worden. Für die einzelnen Puffersysteme sind in Abständen von $0,1 \text{ pH}$ -Einheiten die Zusammensetzungen und die van Slykeschen Pufferwerte β (definiert als db/dpH , wobei b eine bestimmte Zahl von Molen einer starken Base bedeutet, die zu 1 l der Pufferlösung gegeben wird) mitgeteilt. Ferner sind Angaben über die Änderung des pH -Wertes der Pufferlösungen gemacht, die als Folge einer Verdünnung mit Wasser oder einer Temperaturänderung eintritt. Folgende Systeme werden vorgeschlagen: pH 7,0—9,0 Tri(oxymethyl)-aminomethan/Salzsäure; 8,0—9,1 Borax-/Salzsäure; 9,2—10,8 Borax/Natriumhydroxyd; 9,6—11,0 Natriumhydrogencarbonat/Natriumhydroxyd; 10,9—12,0 Dinatriumhydrogenphosphat/Natriumhydroxyd; 12,0—13,0 Kaliumchlorid/Natriumhydroxyd. (Analytic. Chem. 28, 1322 [1956]). —Bd. (Rd 390)

Olefin-Komplexe des Rhodiums wurden von J. Chatt und L. M. Venanzi hergestellt. Derartige Verbindungen waren bisher nur vom Cu(I), Pd(II), Ag(I), Pt(II), Au(I), Hg(II) bekannt. Rhodium liegt in den Verbindungen dieser Art als Rh(I) vor. Dargestellt sind: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhClam}$ (II) (am = Amin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_5$ (III). Die dimere und diamagnetische Verbindung (I) entsteht beim Kochen von RhCl_3 unter Rückfluß mit 1,5-Cyclooctadien. Die beiden Cl-Brücken, die entsprechend dem Strukturvorschlag die Monomeren zusammenhalten, werden aufgespalten, wenn (I) mit einem Amin behandelt wird; es entstehen dann monomere Verbindungen des Typs (II). Wird (I) mit Cyclopentadienyl-Natrium behandelt, so entsteht (III); hier ist Rh koordinativ von 9 C-Atomen umgeben. Es werden Strukturformeln vorgeschlagen und die Bindungsverhältnisse besprochen. (Nature [London] 177, 852 [1956]). —Bd. (Rd 388)

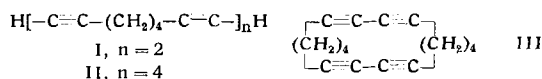
Eine neue Synthese von Fluoroketonen beschreiben A. Sykes, J. C. Tatlow und C. R. Thomas. Trifluoressigsäure gibt bei Behandlung mit einem Grignard-Reagens (RMgX ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{iso-C}_3\text{H}_7, n\text{-}$ und $\text{tert. C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) das Keton $\text{CF}_3\text{CO}\cdot\text{R}$. Aus Heptafluor-buttersäure und CH_3MgI entsteht Heptafluor-propylmethylketon. Die Ketone zeigen die Haloform-Reaktion unter Bildung der Säure $\text{R}\cdot\text{COOH}$. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 60%. Die besten werden mit ca. 2,5 Mol Grignard-Verbindung auf 1 Mol Säure erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1956, 835). —Ma. (Rd 266)

Eine neue Gruppe von Organophosphor-Verbindungen beschreiben J. Kennedy und G. M. Meaburn. Beim Einleiten von Keten in Diäthyl-, Di-n-propyl- und Di-isopropyl-hydrogenphosphonat in Gegenwart saurer Katalysatoren ($1\text{--}2\% \text{BF}_3, 20^\circ\text{C}, 1\text{--}2\% \text{konz. H}_2\text{SO}_4, 70^\circ\text{C}$) werden flüssige Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ erhalten; $\text{Kp}_{0,5} 78^\circ, 98^\circ, 88^\circ\text{C}, n_D^{20} 1,436; 1,437; 1,433$. Die Ausbeuten betragen $85\text{--}90\%$. Die Verbindungen bilden Ozonide, die mit wäßriger FeSO_4 -Lösung Formaldehyd abspalten. Die Diäthyl-Verbindung polymerisiert bei langem Stehen oder beim Erhitzen mit Benzoylperoxyd zu einem viskosen Sirup, in dem IR-spektrographisch keine Doppelbindung mehr nachweisbar ist. Auf Grund der IR-Spektren und der Eigenschaften der Verbindungen kommt diesen die Konstitution von 1-Acetoxy-vinylphosphonsäure-dialkylestern zu: $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\cdot\text{C}(\text{OOCCH}_3) = \text{CH}_2$. (Chem. and Ind. 1956, 930). —Ma. (Rd 384)

Gewebe aus superdünnen Fasern (Durchmesser $0,1\text{--}1 \mu$) aus Nylon, Polystyrol, Poly-methylmethacrylat, Poly-trifluoräthylen usw. stellte V. A. Wente durch Pressen ($8\text{--}40 \text{ atm}$) der entspr. Poly-Granulate durch mit Heißluft hocherhitzte Spindnusen von rd. $0,3 \text{ mm}$ Durchmesser her. Der Heißluftstrom trifft mit etwa

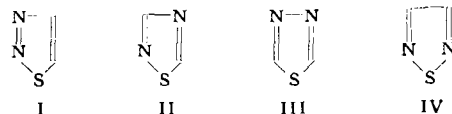
$320\text{--}420^\circ\text{C}$ auf die aus den Düsen austretenden Polymeren, die Geschwindigkeit der Fäden steigt sich dabei bis zu 330 m/sec . Zersetzung der organischen Materialien tritt außer bei PVC und PAN (die sich bereits bei Erreichen der „Fluiditätstemperatur“ zersetzen) wegen der kurzen Verweilzeit in der heißen Zone nicht ein. — Die Zerreißfestigkeit der Fäden steigt mit fallendem Faden-durchmesser und Erhöhung der Gewebedichte. Sie ist — im Gegensatz zu Cellulosegeweben — bedingt durch mechanische Verwicklung (der Fäden), durch Reib- und Kohäsionskräfte. Gewebe aus superdünnen Fäden eignen sich besonders zur Filtration von Aerosolen und besitzen zusätzlich eine gute chemische und thermische Resistenz (z. B. Poly-trifluorchlor-äthylen). (Ind. Engng. Chem. 48, 1342 [1956]). —Gä. (Rd 381)

Die Darstellung von Cyclohexadecatetrain-(1,3,9,11), einem cyclischen Tetraacetylen-Derivat, der ersten carbocyclischen Verbindung mit mehr als 2 Acetylen-Bindungen, gelang F. Sondheimer und Y. Amiel. Bei der oxydativen Kupplung von Octadiin-(1,7) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 55°C in Gegenwart von CuCl und NH_4Cl durch Einleiten von Luft entstanden das Dimere I (Ausbeute 40%), das Tetramere II, Dotriacontaoctain-(1,7,9,15,17,23,25,31), Fp $92\text{--}93^\circ\text{C}$ (20%), und das cyclische Dimere III, Fp $158\text{--}160^\circ\text{C}$ (Zers.), $\lambda_{\text{max}} 227, 239, 254 \text{ m}\mu$



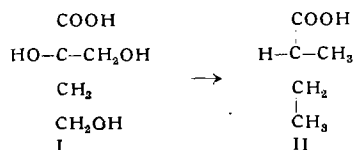
(10%). Die Konstitution ergab sich aus der Hydrierung zu Cyclohexadecan, dem IR-Spektrum und dem Fehlen einer Fällung mit alkoholischem AgNO_3 . (J. Amer. chem. Soc. 78, 4178 [1956]). —Ma. (Rd 385)

1,2,4- und 1,3,4-Thiodiazol haben J. Goerdeler, J. Ohm und O. Tegtmeyer synthetisiert. Von den vier theoretisch möglichen Thiodiazolen war bisher nur das 1,2,3-Thiodiazol (I) bekannt. Zwei andere Grundkörper — 1,2,4-Thiodiazol (II) und 1,3,4-Thio-



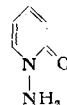
diazol (III) — existierten nur in Derivaten. II und III ließen sich nun durch katalytische Reduktion von 5-Brom-1,2,4- und 2-Brom-1,3,4-Thiodiazol (aus den entspr. Aminen durch Sandmeyer-Gattermann-Reaktion zugänglich) herstellen. (Chem. Ber. 89, 1534 [1956]). —Bm. (Rd 399)

Eine neue Saccharinsäure mit 5 C-Atomen (I) isolierten R. L. Whistler und W. M. Corbett, als sie eine Lösung von Xylotriose in Sauerstoff-freiem Kalkwasser bei 25°C abbauten. Bei der Re-



duktion ihres Calciumsalzes mit Phosphor/Jodwasserstoff wird das Calciumsalz der α -Methylbuttersäure (II) erhalten und daraus für I die Konstitution einer 2-Hydroxymethyl-2,4-dihydroxybuttersäure abgeleitet. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1003 [1956]). —Bm. (Rd 396)

Aminierung des Pyridin-Stickstoffs. Bei der Einwirkung von Chloramin in alkalischer Lösung auf α -Pyridon erhielten K. Hoegerle und H. Erlenmeyer eine Substanz, $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2$ (Fp $64\text{--}66^\circ\text{C}$),

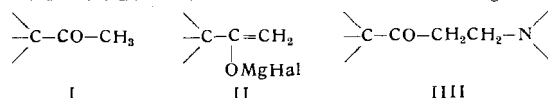


deren Konstitution auf Grund von verglichenen pK_s -Werten und nach dem IR-Spektrum die eines 1-Amino-pyridons-(2) ist. (Helv. chim. Acta 39, 1203 [1956]). —Bm. (Rd 395)

m-Alkylaniline (I), die für den Aufbau therapeutisch wichtiger, z. B. malaricid oder bactericid wirkender Verbindungen sehr geeignet sind, waren bisher nur schwer zugänglich. Nach H. Oelschläger erhält man I nun bequem und mit guten Ausbeuten durch katalytische Hydrierung von m-Nitro-acylbenzolen in Gegenwart von Palladium-moor in Eisessig. Wesentlich ist dabei der

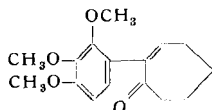
(von K. Kindler erstmals empfohlene) Zusatz von Schwefelsäure oder deren Monohydrat in etwas mehr als äquimolekularer Menge als Aktivator. (Chem. Ber. 89, 2025 [1956]). —Bm. (Rd 397)

Die Aminoalkylierung von Ketonen mit verzweigter Kohlenstoffkette (I) gelingt, wenn man sie nach M. Charpentier-Morize, M. H. Rivière-Larramona und B. Tschoubar mit Grignard-Ver-



bindungen zu II umsetzt, die mit Aminoäthern in β -Aminoketone übergehen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 242, 1735 [1956]). —Bm. (Rd 394)

2-Aryl-cycloheptenone-(2), z. B. I, die als Zwischenprodukte bei Synthesen in der Morphin- bzw. Colchicin-Reihe interessant sind, können nach C. D. Gutsche und E. F. Jason durch Um-



setzung von 2-Chlor-cyclohexanon mit kernsubstituierten Phenylhydrazomethanen und anschließende Behandlung mit Pyridin erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1184 [1956]). —Bm (Rd 398)

Orthophosphit als Puffersubstanz für biologische Studien empfehlen H. E. Robertson und P. D. Boyer. Vor allem zeigte sich nicht nur Orthophosphit, sondern auch organische Phosphite (z. B. Glucose-6-phosphit) als biologisch völlig inert. Die Orthophosphite von Ca und Mg sind zudem leichter löslich als die entsprechenden Phosphate. Auch sind sie gegen Autoxydation (bis zu 60 °C) stabil. Sie sind gute Puffer im p_H -Gebiet zwischen 5,5 und 7,5, und zwar ist die Pufferkapazität bei $p_H = 6,5$ am größten. (Arch. Biochem. Biophys. 62, 396 [1956]). —Mö. (Rd 378)

Verbesserung der Ascorbinsäure-Bestimmung nach van Eekelen und Emmerie¹⁾ erzielten J. A. Owen und B. Iggo durch Ersatz des Hg(II)-acetats durch p-Chlor-quecksilber(II)-benzoat. Mit dem letzteren werden alle SH-Verbindungen quantitativ ausgefällt, auch Ergothionin und Thiosulfat, sowie teilweise Sulfid. Im Niederschlag ist ebenfalls der Überschuß des Chlor-quecksilber(II)-benzoats enthalten, da dasselbe in der auf einen p_H -Wert von 2,5 bis höchstens 5,0 eingestellten Testlösung unlöslich ist. Deshalb erübrigt sich die Behandlung mit Schwefelwasserstoff, dessen Überschuß — wegen seiner reduzierenden Wirkung auf 2,6-Dichlorphenol-indophenol — vollständig entfernt werden mußte. Die Behandlung mit H_2S führte des weiteren zu einer Reduktion etwa vorhandener Dehydroascorbinsäure zu Ascorbinsäure, so daß mit der alten Methode nur die Gesamt-Ascorbinsäure zu erfassen war. Bei Extrakten aus Erythrozyten, Leber und Niere wurde die verbesserte Methode mit Erfolg angewandt; für Urin ist sie weniger geeignet, da in ihm eine weitere Gruppe Indophenol-reduzierender Substanzen vorkommt, die weder von Hg(II)-acetat, noch von p-Chlor-quecksilber(II)-benzoat ausgefällt werden. (Biochem. J. 62, 675 [1956]). —Mö. (Rd 379)

Drei neue hochaktive Spasmolytica aus der Pestwurz (Petasites officinalis), die bereits im Altertum als Heilpflanze bekannt war und bei verschiedenen Krankheiten günstig wirken soll²⁾, chemisch und pharmakologisch jedoch noch wenig untersucht ist³⁾, konnten von A. Stoll, H. Morf, A. Rheiner und J. Renz aus den in Petroläther löslichen Anteilen der Rhizome nach Chromatographie an Al_2O_3 kristallisiert erhalten und teilweise in ihrer Konstitution aufgeklärt werden. Alle drei leiten sich von einem vorläufig noch unbekannten Alkohol (Petasol): $C_{15}H_{22}O_2$, ab. Im Petasin⁴⁾ ist er mit Angelicasäure (cis- α , β -Dimethyl-acrylsäure), in den beiden andern, den Petasolestern B und C, mit trans- bzw. cis- β -Methyl-mercaptoacrylsäure verestert. Petasol selbst konnte noch nicht erfaßt werden, da er sich, sowohl mit verdünnter Säure, wie an Al_2O_3 , sehr leicht in eine isomere Verbindung, Isopetasol, umlagert. Auch die Ester lassen sich in die Iso-Verbindungen überführen. Die pharmakologische Prüfung am isolierten Kaninchendünndarm (Hemmung der Spontan-Motilität) ergab bei den drei

natürlichen Estern weit höhere Aktivität als beim Papaverin, was schon P. Bucher⁵⁾ bei der Austestung von Rhizom-Extrakten vermutet hatte. So ist Petasin, die aktivste Verbindung, 14mal aktiver als Papaverin. Dagegen sind die Iso-Ester, besonders aber Iso-Petasol entschieden weniger wirksam. (Experientia 12, 360 [1956]; s. a. Internat. Kongr. reine, angew. Chem. Zürich 1955, Experientia Suppl. II, 207 [1955]). —Mö. (Rd 369)

Zusammenhänge zwischen der biologischen Synthese von Porphyrinen und dem Porphyrin-ähnlichen Makro-Ring-System im Vitamin B₁₂ konnten D. Shemin, J. W. Corcoran, Ch. Rosenblum und I. M. Miller nachweisen. Bei Verwendung von α -Aminolävulinsäure-1,4-¹⁴C als mögliche Vorstufe ließ sich aus einem Fermentierungs-Ansatz tatsächlich radioaktives Vitamin B₁₂ isolieren. Aus der gefundenen (nicht gerade sehr hohen) Aktivität wurde unter bestimmten Annahmen berechnet, daß mindestens 4 C-Atome des Vitamins radioaktiv waren. Abbauprobieren sollen zeigen, ob auch der Mechanismus bei diesen Synthesen analog ist. Science [Washington] 124, 272 [1956]). —Mö. (Rd 377)

Dem 5-Oxytryptamin (Serotonin) nahestehende Substanzen als Regulatoren des Herzschlags in Crustaceen konnte D. B. Carlisle wahrscheinlich machen. Aus Extrakten der frei im Blut liegenden „neurohemal pericardial organs“ wurden papierchromatographisch zwei „aktive Flecken“ gefunden, von denen keiner dem Serotonin selbst zugeordnet werden kann. Es dürfte sich jedoch um mit ihm verwandte Verbindungen handeln, da sie ähnliche Farbreaktionen zeigen. Überdies erwies sich 5-Oxytryptamin als die einzige Substanz, deren Wirkung auf den Herzschlag der Crustaceen dem natürlichen Faktor vergleichbar ist. Weiterhin muß eine o-Dioxy-Gruppierung vorliegen, da mit NaOH, wie bei Brenzcatechin-aminen, grüne Fluoreszenz auftritt, und im besonderen Substanz I durch o-Diphenoloxydase inaktiviert wird. Substanz II wandelt sich außerdem an der Luft langsam in Substanz I um. Deshalb kann angenommen werden, daß der eigentliche Wirkstoff ein o-Dioxy-tryptamin-Derivat ist. (Biochem. J. 63, 32 P [1956]). —Mö. (Rd 373)

Die Hemmung der D-Aminosäure-Oxydase durch Chlortetracyclin, die kürzlich K. Yagi und Y. Matsuoka gefunden hatten, soll nach K. Yagi, J. Okuda, T. Otawa und K. Okada auf einem anderen Mechanismus beruhen, als er für die bisher bekannten Hemmstoffe dieses Enzyms (Lactoflavin-Analoga, Chinin, Atebrin usw.) wirksam ist. Das Antibiotikum zeigt nämlich nur dann Aktivität, wenn es mit dem Ferment-System in Abwesenheit des Apoenzyms — nicht etwa des Coenzyms (Flavin-Adenin-Dinucleotid) — vorbehandelt wird. Daraus kann geschlossen werden, daß das Coenzym durch Reaktion mit Chlortetracyclin inaktiviert wird (z. B. durch Bildung einer Verbindung mit dem Antibiotikum). Man muß dann die zusätzliche Annahme machen, daß es durch die Bindung an das Apoferment gegen diese inaktivierende Reaktion geschützt wird. (Science [Washington] 124, 273 [1956]). —Mö. (Rd 377a)

Die Isolierung und Identifizierung von zwei fungistatischen „Schutzstoffen“ aus weißen Kartoffeln, die größtenteils ihre natürliche Resistenz gegenüber Helminthosporium carbonum, dem Erreger der Blattfleckenkrankheit, bei einigen Maissorten bedingen, gelang J. Kut, R. E. Henze, A. J. Ullstrup und F. W. Quackenbush. Gesunde Kartoffelknollen enthalten wenig an solchen Substanzen, die außerdem lediglich in der Schale lokalisiert sind. Beimpft man aber Extrakte aus Schalen und auch Fleisch mit dem Erreger (der in diesen nur mäßiges Wachstum zeigt) dann zeigt sich — also auf adaptiven oder besser induziertem Wege — eine relativ starke Synthese dieser Substanzen. Sie ließen sich durch Alkohol-Extraktion und (präparative) Papierchromatographie isolieren und wurden besonders papierchromatographisch, spektroskopisch und durch Reaktion mit $FeCl_3$ als Chlorogen- und Kaffeesäure identifiziert. Von der ersteren war schon vor einigen Jahren von G. Johnson und L. Schaal⁵⁾ vermutet worden, daß sie die natürliche Resistenz der Kartoffeln gegen verschiedene Pilze verursacht. Nunmehr dürfte es recht wahrscheinlich sein, daß auch die meisten Maissorten ihre natürliche Resistenz der induzierten Synthese dieser Säuren verdanken. (J. Amer. chem. Soc. 78, 3123 [1956]; s. a. Science [Washington] 122, 1186 [1955]). —Mö. (Rd 370)

Ein Uridin-diphosphat-hexosamin⁶⁾ als Wachstumsstoff für einen Paramoecien-Stamm (P. aurelia, Varietät 4, Stamm 51.7) wurde von G. R. Young und W. J. van Wageningen erkannt. Dieser benötigt zum Wachstum 17 Aminosäuren, 11 Salze, 8 wasserlösliche Vitamine, Stigmasterin und 2 Hefefractionen. Die Aceton-lös-

¹⁾ M. van Eekelen u. A. Emmerie, Biochemic. J. 30, 25 [1936].

²⁾ s. z. B. G. Madans: Lehrbuch der biolog. Heilmittel, Abt. I, Heilpflanzen 1938, S. 2084.

³⁾ K. Bucher, Arch. exper. Path. Pharmacol. 273, 69 [1951].

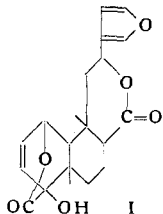
⁴⁾ Petasin wurde fast gleichzeitig auch von A. Aebi, J. Büchi, E. Eichenberger u. J. Schmutz (Pharm. Acta Helv. 30, 277 [1955]) isoliert und auf seine Konstitution untersucht.

⁵⁾ Science [Washington] 115, 627, 675 [1952].

⁶⁾ Über Uridindiphosphat und verschiedene seiner „Konjugate“, siehe diese Ztschr. 62, 488 [1950], 64, 433 [1952], 66, 237 [1954], 67, 127 [1955].

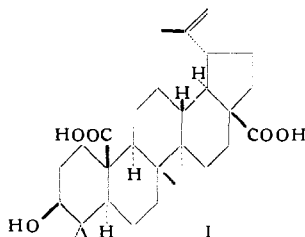
liche der beiden letzteren ließ sich jetzt durch Perchlorsäure-Fällung, Ba²⁺-Äthanol-Fällung, saure Äthanol-Fällung, Adsorption an Kohle und Elution mit Ammoniak-Äthanol-Wasser weitgehend anreichern. Der neue Wuchsstoff konnte als ein Uridin-diphosphat-hexosamin mit noch unbekanntem Aminosucker identifiziert werden. Er scheint nicht Glucosamin zu sein, da sich Uridin-diphosphat-acetylglucosamin (wie übrigens auch die Glucose-Verbindung) als nur schwach Wachstums-fördernd erwies. (Federation Proc. 15, 390 [1956]). —Mö. (Rd 371)

Die Konstitution von Columbin, dem wichtigsten Bitterstoff der Colombowurzel klärten D. H. R. Barton und Dov Elad auf. De-



hydrogenierung verschiedener Columbin-Derivate gibt 1,2,5-Trimethyl-naphthalin, 1-Methyl-2-naphthoesäure und 1,5-Dimethyl-2-naphthoesäure. Die Zahl der C-CH₃-Gruppen ist 2. Zusammen mit den Ergebnissen der zahlreichen früheren Untersuchungen läßt sich hieraus die Konstitution I ableiten, die auch die verschiedenen Derivate wiederzugeben erlaubt. Biogenetisch gesehen, kann man I von einer normalen diterpenoiden Struktur durch Methyl-Wanderung abgeleitet denken. (J. chem. Soc. [London] 1956, 2090). —Ma. (Rd 351)

Die Isolierung und Konstitutionsaufklärung einer neuen Tri-terpensäure, Melaleucinsäure, teilen H. R. Arthur, A. R. H. Cole, K. J. L. Thieberg und D. E. White mit. Aus der Rinde von 3 Melaleuca-Arten (Myrten) wurden neben Betulinsäure Melaleucinsäure (I), C₃₀H₄₈O₆, Fp. 363–364 °C, isoliert. Sie bildet ein Acetat, C₃₂H₄₈O₆, ein Benzoat, C₃₇H₅₀O₆, enthält 2 sterisch behinderte Carboxyl-Gruppen, die mit CH₂N₂ einen Dimethylester, C₃₂H₄₈O₅, Fp 204 °C geben, und eine Isopropenyl-Gruppe, die



mit einem 5-Ring verknüpft ist. Auf Grund einer Reihe von Abbaureaktionen und der IR-Spektren hat I die Konstitution einer 3 β-Oxylupen-(20[29])-25,28-disäure. (Chem. and Ind. 1956, 926). —Ma. (Rd 383)

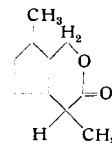
Selektive insektizide Wirkung von Butazolidin, dem bekannten Antirheumaticum, wurde zufällig von H. Mooser erkannt. Einem Laboranten, der jahrelang erfolgreich mit der Züchtung von Läusen beschäftigt war, starben schlagartig 600 Läuse (*Pediculus hominis v. corporis*), als er sie zum Füttern angesetzt hatte. Es stellte sich heraus, daß er am gleichen und zwei vorangehenden Tagen je 600 mg Butazolidin intramuskulär injiziert erhielt. Genauere Versuche mit Läusen, denen das Blut eines mit reinem Butazolidin behandelten Kaninchens appliziert wurde, ergaben tatsächlich, daß der Effekt auf Butazolidin selbst (nicht etwa auf ein der Injektionslösung beigefügtes Anästhetikum) zurückgeführt werden mußte. Der DL₅₀-Wert für die Laus wurde zu 0,02 bis 0,04 γ bestimmt! Bei anderen Insekten, z. B. Laufzecken, erwies sich Butazolidin als weit weniger giftig; so verhielten sich Nymphen von *Ornithodoros moubata* bei Fütterung auf einem Kaninchen, dem kurz vorher 70 mg Butazolidin/kg intravenös injiziert worden waren, einige Tage normal und starben erst nach etwa 3 Wochen; bei ihren Imagines konnte sogar in 3 Wochen kaum eine Wirkung festgestellt werden. (Experientia 12, 352 [1956]). —Mö. (Rd 376)

Die enzymatische Reduktion eines Proteins mit SS-Gruppen, des (oxydierten) Mannan-Proteins aus den Zellwänden von Bäckerhefe, das kürzlich¹⁾ aus reindargestellten Zellwänden isoliert wurde und die Hauptkomponente derselben darstellt, konnte von W. J. Nickerson und G. Falcone gezeigt werden. Sie erfolgt durch Hefe-Mitochondrien und ein Coferment-Konzentrat aus Leber in Anwesenheit von Äthanol und Bernsteinsäure als Wasserstoff-Donatoren. In einem solchen System ließ sich nach 2-stündiger Bebrütung bei 37 °C und bei p_H = 7 die Bildung von 2·10⁻⁵ SH-Äquivalenten (= Molen verbrauchten Hg(II)-benzoats) aus etwa 10,8·10⁻⁵ Molen des SS-Proteins nachweisen. Bisher

¹⁾ G. Falcone u. W. J. Nickerson, Science [Washington] 124, 272 [1956].

waren Disulfid-Reduktase-Systeme nur für niedermolekulare Substrate (SS-Cystein, SS-Glutathion) bekannt. (Science [Washington] 124, 318 [1956]). —Mö. (Rd 372)

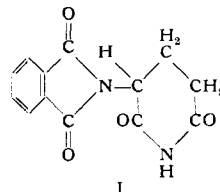
Über Inhaltsstoffe einiger australischer Ameisenarten berichtet G. W. K. Cavill, D. L. Ford und H. D. Locksley. Durch Wasserdampf-Destillation oder Petrolätherextraktion von *Iridomyrmex detectus* (I), *I. conifer* (II), *I. nitidus* (III) und *I. humilis* (IV) wurden gefunden: 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6), charakterisiert als Semicarbazon oder 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, aus (I). (I) und (II) lieferten ferner einen neuen DIALDEHYD, Iridodial, C₁₀H₁₆O₂, als farbloses, optisch aktives Öl vom Kp 90–92 °C/1 mm, n_D²⁰ 1,4782. Durch KMnO₄ wird Iridodial zu einer Dicarbonsäure oxydiert, C₁₀H₁₆O₄, isoliert als Bis-p-brom-phenacylester, Fp 125 °C, [α]_D²⁵ –15°. Aus (III) ließ sich ein kristallines, optisch aktives Lacton isolieren, C₁₀H₁₆O₂, Iridolacton (Kp 97 °C/0,6 mm; Fp 58 °C; [α]_D²⁵ –62°). Es bildet das Hydrazid der entspr. Hydroxysäure, Fp 118 °C. (IV) liefert das kristalline optisch aktive Iridomyrmecin, C₁₀H₁₆O₂ (M. Pavan 1949), Fp 59 °C; [α]_D²⁵ +205°, mit nebenstehender Konstitution (R. Fusco 1955): (Austral. J. Chem. 9, 288 [1956]). —Gä. (Rd 345)



Die Synthese von Indigo durch einen Pilz, den parasitären Basidiomyceten *Schizophyllum commune*, mit Ammoniumsalzen als einziger N-Quelle wurde erstmals von Ph. G. Miles, H. Lund und J. R. Raper beobachtet. Dieser normalerweise farblose Pilz mutiert in Kulturlösungen leicht zu einem Farbstoff-Bildner. Die Hauptmenge des Farbstoffs wird in die Nährlösung ausgeschieden und kann daraus an Celit adsorbiert werden. Nach Entfernen eines roten Begleiters durch Extraktion mit Äther und Alkohol, läßt sich der blaue Farbstoff größtenteils durch 2-malige Behandlung mit Chloroform, restlich durch Tetrahydrofuran, eluieren. Seine Identifizierung als Indigo gelang durch Elementaranalyse und Aufnahme der Spektren im UV, Sichtbaren und IR. — Unter den Mikroorganismen wurden Indigo-bildende bisher nur bei einigen Bakterien gefunden, z. B. *Pseudomonas indoloxylans*, *Mycobacterium globetrum* und *Micrococcus pilonensis*¹⁾. Im Gegensatz zu *Schizophyllum* benötigen sie jedoch dazu eine spezifische organische N-Quelle, nämlich Indol (nicht z. B. Tryptophan). (Arch. Biochem. Biophys. 62, 1 [1956]). —Mö. (Rd 374)

5-Phenyl-2-imino-4-oxo-oxazolidin ist ein Weckmittel, fand Ludwig Schmidt, das bei geringer Toxizität eine starke zentralerregende Wirkung besitzt, ohne den Kreislauf zu beeinflussen. Das Oxazolidin ist sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die pharmakologische Prüfung ergab, daß es fünfmal so stark wirksam ist wie Coffein und steht wirkungsmäßig zwischen 1-Phenyl-2-methylaminopropan-hydrochlorid (Pervitin (WZ)), Isophen (WZ) und α-Phenyl-α-piperidyl-(2)-essigsäure-methylester-hydrochlorid (Ritalin (WZ)) sowie 2-Phenyl-3-methyl-tetrahydro-1,4-oxazin-hydrochlorid (Preludin (WZ)). Im Gegensatz zu diesen Weckmitteln wird der Appetit durch Phenyl-imino-oxo-oxazolidin nicht vermindert. Im Selbstversuch wurden keine unangenehmen Nebenwirkungen beobachtet. Die Wirkung hielt je nach Dosis 2–5 h an. (Arzneimittel-Forschg. 6, 423 [1956]). —Wi. (Rd 392)

N-Phthalyl-glutaminsäure-imid als Beruhigungs- und Schlafmittel. W. Kunz, H. Keller und H. Mückler ermittelten beim N-Phthalyl-glutaminsäure-imid (I) eine schnell einsetzende und langanhaltende sedative Wirkung bei auffallend geringer Toxizität. Die kleinste Effektivdosis ist etwa doppelt so groß wie die der



Barbitursäure-Derivate. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, gut löslich in Dioxan, Dimethylformamid und Pyridin, Fp 271 °C. Gegenüber den üblichen Barbituraten fällt das Fehlen jeglicher narkotischer Wirkung auf, auch ein zentralanalgetischer und antikonvulsiver Effekt fehlt. In der klinischen Prüfung wurden keine Schädigungen der Leber beobachtet. Die Substanz soll unter dem Namen „Contergan“ von Chemie Grünenthal GmbH in den Handel gebracht werden. (Arzneimittel-Forschg. 6, 426 [1956]). —Wi. (Rd 393)

¹⁾ P. H. H. Gray, Proc. Royal Soc. [London] B 102, 263 [1927].