

am 15. März 1957

L. HORNER, Mainz: Die Chemie der o-Chinone und ihre Beziehung zum Melanin-Problem.

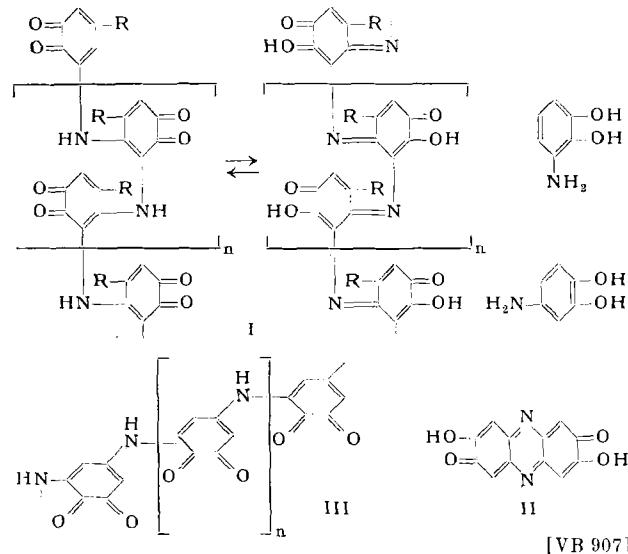
Zusammenfassend wurde über Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften der o-Chinone, ihre Dimerisierungsprodukte und o-chinon-analoge Verbindungen berichtet und der heutige Stand der Melanin-Forschung umrissen (G. R. Clemo und I. Harley-Mason). Wenn man aus dem Dehydrierungspolymerat des 5,6-Dihydroxyindols, (welches schematisch stark vereinfacht durch Verknüpfung der nucleophilen 3-Stellung einer Moleköl 5,6-Indol-o-chinon mit der elektrophilen 7-Stellung einer zweiten gleichen Moleköl usw. zustande kommen soll<sup>1)</sup>) jeweils die Indol-Doppelbindung herausnimmt, so erhält man die Formel des „Desvinylmelanins I<sup>2)</sup>.

Es wird versucht, dieses nochmals stark vereinfachte Modell durch dehydratisierende Polymerisation des 3- bzw. 4-Aminobrenzcatechins zu erhalten. 4-Aminobrenzcatechin liefert bei der Autoxidation — im Kurzschluß — 3,7-Dihydroxy-phenazin-chinon-2,6 (II); 3-Aminobrenzcatechin gibt ein Dehydrierungspolymerat der möglichen Struktur III bzw. dessen Tautomeren. Auf gleichartige elektronische Wechselbeziehungen bei der Oxydation von 4-Aminobrenzcatechin, 5,6-Dihydroxy-indol und Coniferylalkohol

<sup>1)</sup> I. D. Bu-Lock u. Harley-Mason, J. chem. Soc. 1957, 703.

<sup>2)</sup> Erscheint demnächst in Liebigs Ann. Chem.

wird hingewiesen und auf diesem Wege gemeinsame Merkmale der Melanin- und Lignin-Bildung herausgestellt.



[VB 907]

## Rundschau

Über eine schwere Silberperchlorat-Explosion berichtet F. Hein. Zur Darstellung wurde Silberoxyd — aus  $\text{AgNO}_3$  mit Natronlauge bereitet — in 70 proz.  $\text{HClO}_4$  gelöst und die Lösung eingedampft, ohne daß sich Zersetzungsscheinungen zeigten. Dann wurde die Kristallmasse über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und aus Äther umkristallisiert, der über Benzophenon-Natrium gereinigt war. Die  $\text{AgClO}_4$ -Krusten wurden auf einer Fritte mit einem Glasspatel zerkleinert, mit Äther gewaschen und trocken gesaugt. Anschließend wurde das äther-freie Produkt (17 g) in einer Reibschale zerdrückt, wobei es heftig explodierte. Der betreffende Student erlitt schwere Verletzungen an beiden Händen und Verätzungen an einem Auge. — Silberperchlorat ist als stabile Substanz bekannt (angeblich läßt es sich unzersetzt schmelzen) und wird heute in steigendem Maße bei chemischen Arbeiten verwendet. (Chem. Techn. 9, 97 [1957]). — Eb. (Rd 560)

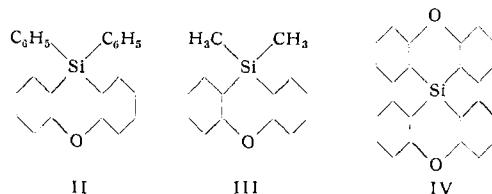
**Reinigung von Ozon.** Die Mischung von 2 % Ozon mit Sauerstoff, die für chemische Umsetzung meist verwendet wird, ist wegen des hohen, nicht genützten  $\text{O}_2$ -Gehaltes unrationell. Nach einer Methode von G. A. Cook (Linde Air Products) läßt sich das Ozon durch Adsorption an Kieselgel abtrennen. Durch Stickstoff, Argon sowie flüssige Lösungsmittel oder, um reines Ozon zu erhalten, im Vakuum, wird es wieder desorbiert. In adsorbierter Form läßt sich Ozon bequem handhaben und auch versenden. (Chem. Engng. News 34, 6173 [1956]). — Eb. (Rd 561)

Einen neuen Indikator zur komplexometrischen Titration von Calcium in Gegenwart von Magnesium, Calcon CI 202 (Eriochromblauschwarz-R; o,o'-Dihydroxy-azonaphthalin-sulfonsäure-Derivat), beschreiben G. P. Hildebrand und C. N. Reiley. Zunächst wird der Gesamtgehalt Ca + Mg durch Titration der Probe im Ammoniak-Puffer mit Äthylendiamin-tetraessigsäure und Eriochromschwarz T als Indikator ermittelt. Zur Ca-Bestimmung wird dann die Probe mit Diethylamin versetzt ( $\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ ), Indikator zugefügt und bei pH 12,5 mit Äthylendiamin-tetraessigsäure auf Farbumschlag von rot nach blau titriert. Bis zu Molverhältnissen von Ca:Mg = 1:10 ließ sich gut titrieren, danach behinderte der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag jedoch die Titration. Durch Verdünnen und gutes Rühren ließ sich der Endpunkt besser erkennen. (Analytic. Chem. 29, 258 [1957]). — GÄ. (Rd 550)

Die Darstellung von Monofluoroarsenaten(V) des Typs  $\text{M}_2\text{I}\text{-AsF}_5$  und  $\text{MII}\text{-AsF}_5$  gelang N. K. Dutt und A. K. Gupta.  $\text{K}_2\text{-AsF}_5$  wurde durch mehrstündigiges Erhitzen von  $\text{KAsO}_3$  mit KF auf 800 °C erhalten. Das farblose Salz bildet mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Mischkristalle. Doppelte Umsetzung mit geeigneten Salzen anderer Metalle gab aus wässriger Lösung:  $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{F} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoAsO}_3\text{F} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiAsO}_3\text{F} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdAsO}_3\text{F} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAsO}_3\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnAsO}_3\text{F} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaAsO}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAsO}_3\text{F}$ ,  $\text{PbAsO}_3\text{F}$ . Die Salze sind bezüglich Kristallwassergehalt und Löslichkeit in Wasser den entspr. Sulfaten analog. (Z. anorg. allg. Chem. 285, 921 [1956]). — Ma. (Rd 547)

Über Wasserstoff-Verbindungen des Indiums berichten E. Wiberg und Mitarbeiter. Indium(III)-halogenide reagieren in ätherischer Lösung bei -25 °C mit Lithiumhydrid zu ätherlöslichem Lithium-indanat  $\text{LiInH}_4$ , während in siedendem Äther ein festes, polymeres äther-unlösliches  $(\text{InH}_3)_x$  entsteht. Als Zwischenprodukte treten Verbindungen des Typs  $\text{LiInX}_3\text{H}$  auf, die isoliert werden konnten.  $(\text{InH}_3)_x$  ist instabil und geht im Lauf von Tagen unter Wasserstoff-Abspaltung in  $(\text{InH})_x$  über. Indiumboranat  $\text{In}(\text{BH}_4)_3$  wurde aus Indium(III)-methyl und Diboran in Äther/Tetrahydrofuran-Lösung als Tetrahydrofuranat erhalten. (Z. Naturforsch. 12b, 54 [1957]). — Eb. (Rd 519)

Die Synthese eines silicium-haltigen heterocyclischen Ringsystems, Phenoxyasilin, gelang K. Oila und H. Gilman. Die Autoren metallieren Diphenyläther mit n-Butyl-Li zu 2,2'-Dilithium-diphenyläther, I. I gab mit Diphenyl-dichlorsilan 10,10-Diphenyl-phenoxyasilin (II, 34 %, Fp 178 °C), mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  10,10-Dimethyl-phenoxyasilin (III, 25 %, Fp 79 °C) und mit  $\text{SiCl}_4$  10,10'-Spiro-triphenoxasilin (IV, 24 %, Fp 284 °C). II und III werden



durch Lithium (in Dioxan) zu o-Hydroxyphenyl-triphenylsilan bzw. zu Bis-(o-hydroxyphenyl)-diphenylsilan gespalten. Die IR-Spektren von II, III und IV zeigen bei 13,2  $\mu$  die o-disubstituierten Benzol-Banden, das von III sehr deutlich die aliphatischen CH-Schwingungen bei 3,4  $\mu$ . Die Phenoxyasiline stellen Xanthen-Analoga dar. (J. Amer. chem. Soc. 79, 339 [1957]). — GÄ. (Rd 540)

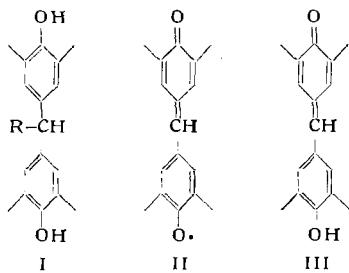
Zur Bestimmung von Bleispuren in Benzin und Erdölen, die als natürliche Verunreinigungen oder als Bleiteträthyl (Additive) vorliegen, haben L. J. Snyder und Mitarb. zwei Verfahren ausgearbeitet. 1.) Die Probelösung wird mit  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  behandelt, das entstehende  $\text{Pb}^{2+}$  wird mit 0,8 %  $\text{HNO}_3$  extrahiert; aus der wäßrigen Phase wird das Blei mit Dithizon/HCCl<sub>4</sub> bei pH 9,5–10,5 extrahiert und die (rote) Lösung gegen eine Standardlösung spektrophotometriert. 2.) Beim zweiten Verfahren wird aus der wie bei 1.) behandelten Lösung das Blei bei pH 10,9–11,0 extrahiert und die Blei-Konzentration durch Vergleich der Farbintensität der Probe mit Standardglasscheiben festgestellt. Die Genauigkeit beider Methoden hängt von der genauen pH-Kontrolle ab und beträgt ~ 1 ppm im Bereich 1–10 ppm. Die spektrophotometrische Analyse eignet sich für Reihenuntersuchungen, Verfahren 2.) für Einzelanalysen (Dauer 10 min). (Analytic. Chem. 29, 190 [1957]). — GÄ. (Rd 556)

**Silber-tetrafluorborat als Katalysator für elektrophile aromatische Substitutionen** empfehlen G. Oláh und Mitarbeiter. Das Reagens wurde als Katalysator folgender Reaktionen untersucht: Nitrierung mit  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , Halogenierung mit elementaren Halogenen, Alkylierung mit Alkylhalogeniden, Acylierung mit Acylhalogeniden, Mesylierung, Formylierung mit Formylfluorid, Sulfonierung mit Chlorsulfinsäure und Deuterierung mit Deuteriumchlorid. Die Reaktionen verlaufen heftig, rasch und meist fast quantitativ. Vermutlich bilden die aromatischen Verbindungen mit dem Reagens einen Intermediärkomplex, der bei Zusatz eines Halogenids unter Silberhalogenid-Abscheidung reagiert. (Chem. and Ind. 1957, 50). — Ma. (Rd 549)

**Asymmetrische Dialyse von Racematen mittels asymmetrischer Membranen** beschreiben V. O. G. Klingmüller und G. Gedenk. Als Membranmaterial verwenden sie Cellophane (W.Z.) oder Collodium, deren „natürliche“ Asymmetrie sie durch optisch aktive Substanzen, z. B. Alkaloide oder speziell mit 2-( $\alpha$ -Gluco- $\beta$ -gulo-heptahydroxyhexyl)-benzimidazol verstärken. Die Membranen wurden durch gemeinsames Lösen von Collodium oder Cellophane mit dem „Verstärker“ in Alkohol/Aether und Ausgießen der Lösung hergestellt. Bei der Dialyse von  $\alpha$ -Weinsäure z. B. wird nur das  $\alpha$ -Enantiomere durchgelassen, während die  $\beta$ -Form ein diastereomeres Salz bildet. In einem 15h-Experiment stieg die Drehung der äußeren Phase von  $0^\circ$  auf  $+0,18^\circ$ , in der Innenphase fiel sie von  $+0,45^\circ$  auf  $+0,11^\circ$ . Die Methode dürfte sich durch Anwendung des Multiplikator-Verfahrens<sup>1)</sup> verbessern lassen. (Nature [London] 179, 367 [1957]). — G.A. (Rd 555)

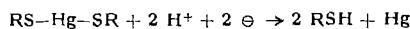
**Den Dampfdruck plastischer Materialien** untersuchte N. Jensen. Die Messung des Dampfdrucks (äquivalenter  $N_2$ -Dampfdruck) polymerer Stoffe bei Temperaturen von  $300$ – $450^\circ\text{K}$  ergab, daß die Dampfdruck-Temperatur-Beziehung empirisch durch  $\log P = A - B/T$  im Druckbereich  $< 1 \text{ mm Hg}$  erfaßt werden kann. Der Dampfdruck der Elastomeren war um mehrere Größenordnungen höher als derjenige der übrigen Polymeren. Die Konstanten wurden experimentell ermittelt. Mylar, A 3,0, B, 3000, P (25 °C),  $1.10^{-7}$ , Saran, 6,4, 4200,  $3.10^{-8}$ , Vinyl, 11,5, 5900,  $1.10^{-8}$ , Teflon, 4,3, 3400,  $1.10^{-7}$ , Nylongewebe, 10,0, 5600,  $1.10^{-9}$ , Hycar-Gummi, 19,4, 7400,  $4.10^{-6}$ , Butylgummi, 11,4, 4900,  $1.10^{-5}$ , Polyäthylen, 7,4, 4500,  $3.10^{-5}$ . (J. appl. Physics 27, 1460 [1956]). — Ma. (Rd 545)

**Ein gegen Sauerstoff stabiles Phenoxy-Radikal** beschreibt G. M. Coppinger. 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan (I, R = H) wird durch  $\text{PbO}_2$  (in Äther) zum stabilen, dunkelblauen, kristallisierten Radikal II, Fp  $153^\circ\text{C}$ , oxydiert, das in festem Zustand monatelang gegen Sauerstoff stabil ist. II enthält ein ungepaartes Elektron pro Moleköl (in festem Zustand), wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben. Das IR-Spektrum weist keine OH-Banden auf, dagegen bei  $6,35 \mu$  eine



intensive Bande, die auch von anderen (sterisch gehinderten) Phenoxy-Radikalen gezeigt wird. Durch Hydrochinon wird II zu III, durch  $\text{Pt}/\text{H}_2$  zu I und III reduziert. In methanolischer Lösung wird II durch Säurespuren in I ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ , Fp  $160^\circ\text{C}$ ) und 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenoxinon, Fp  $239^\circ\text{C}$ , umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. 79, 501 [1957]). — G.A. (Rd 538)

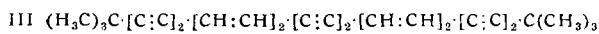
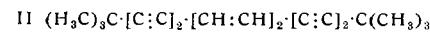
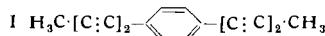
**Elektrolytische Reduktion von Mercaptiden als Methode zur Isolierung von Thiol-aminosäuren und -peptiden** beschreiben Reinhold und Ruth Benesch. Thiolpeptide würden bisher zur Isolierung als Cu- oder Hg-Verbindung gefällt, die mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerstört die freien Peptide liefern. Nachteile des Verfahrens waren u.a. Peptid-Adsorption am Sulfid-Niederschlag, Ausschluß von  $\text{O}_2$  usw. Diese werden umgangen durch elektrolytische Reduktion der (festen) Hg-Mercaptide in schwach saurer Lösung (Hg-Kathode, Stromstärke  $0,5 \text{ A}$ )



<sup>1)</sup> W. Kuhn und Mitarb., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 276, 145 [1942].

Vorteile des Verfahrens: Außer metallischem Hg keine Nebenprodukte; am Ende der Reduktion kein Überschub an Reduktionsmittel; Schutz der Thiol-Gruppe gegen Oxydation durch die  $\text{H}_2$ -Atmosphäre an der Kathode. Cu-mercaptide lassen sich so schlecht reduzieren, da die Reduktion sehr langsam verläuft und die Kathode durch metallisches Cu verunreinigt wird. Umfallen des Cu-Salzes mit  $\text{HgSO}_4$  liefert jedoch die geeignete Hg-Verbindung. (Biochim. Biophys. Acta 23, 659 [1957]). — G.A. (Rd 553)

**Polyacetylen-Verbindungen mit mittelständigen Doppelbindungen** synthetisierten F. Bohlmann und J. Politt. Es ist eine große Zahl von Polyinen mit endständigen Doppelbindungen bekannt, während solche mit mittelständigen nunmehr erstmals erhalten worden sind. 1,4-Di-[pentadien-(1,3)-yl]-benzol (I) wurde von Terephthalaldehyd und der Grignard-Verbindung aus Butin-(1)-ol-(3) ausgehend über ein Tetrol und ein Tetrachlorid als Zwischenstufen hergestellt;  $C_{16}\text{H}_{10}$ , Fp  $180^\circ\text{C}$  (Zers.), gelbliche Blättchen. Die Synthese von 2,2,15,15-Tetramethyl-hexadeca-tetraen-(3,5,11,13)-dien-(7,9) (II) gelang aus tert. Butylacetylen und Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) über den Alkohol  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}[\text{C}:\text{C}]_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  das Bromid, das Phosphoniumsalz  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}[\text{C}:\text{C}]_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_3 \text{Br}^\ominus$ , durch Umsetzung des hieraus erhaltenen Ylids

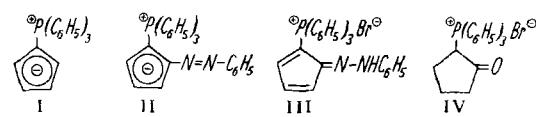


$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}[\text{C}:\text{C}]_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{P}(\text{Ph})_3$  mit dem Aldehyd  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}[\text{C}:\text{C}]_2\text{CHO}$ ;  $C_{20}\text{H}_{22}$ , Fp  $140$ – $141^\circ\text{C}$ , Blättchen. 2,2,23,23-Tetramethyl-tetrakosa-hexain-(3,5,11,13,19,21)-tetraen-(7,9,15,17) (III), das abwechselnd Diin- und Dien-Struktur zeigt, entstand durch Umsetzung vorstehenden Ylids mit Propargylaldehyd zu  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}[\text{C}:\text{C}]_2\text{CH}:\text{CH}_2\text{C}:\text{CH}$  und dessen Kupplung mittels Cu-Acetat-Pyridin;  $C_{28}\text{H}_{26}$ , Explosion bei  $250^\circ\text{C}$ , gelbe Flitter. (Chem. Ber. 90, 130 [1957]). — Ma. (Rd 542)

**Über die Herstellung von Ferrocen-monoaldehyd** berichtet M. Rosenblum. Die Verbindung wurde durch direkte Formylierung von Ferrocen mit N-Methylformanilid- $\text{POCl}_3$  in 70proz. Ausbeute erhalten. Die Reinigung gelang über das Bisulfit-Additionsprodukt. Der Aldehyd ist eine kristalline, rote Verbindung,  $C_{11}\text{H}_{16}\text{Fe}$ , Fp  $120$ – $122^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max}$  226,5, 269, 342, 465  $\mu\text{m}$  (Alkohol), IR-CO-Bande 5,95  $\mu$ ; Oxim, Fp  $138$ – $140^\circ\text{C}$ ,  $C_{11}\text{H}_{14}\text{ONFe}$ , orange Nadeln; 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon,  $C_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Fe}$ , schwarze Prismen, Zers.  $248^\circ\text{C}$ ; Semicarbazone, Zers.  $200^\circ\text{C}$ , orange Stäbchen. Es gelang nur die Einführung einer Aldehyd-Gruppe. (Chem. and Ind. 1957, 72). — Ma. (Rd 543)

**2-Aminopyridin-1-oxyd**, eine bisher schwer zugängliche Substanz, wurde von A. R. Katritzky durch Oxydation von 2-Carbäthoxy-aminopyridin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und anschließende Hydrolyse des Oxydes in 60proz. Ausbeute gewonnen. Vergleich seines UV-Spektrums mit 2-Methylamino- und 2-Dimethyl-amino-pyridin-1-oxyd und mit 2-Methylimino- und 2-Imino-1-methoxy-1,2-di-hydriopyridin zeigt, daß I nur zum geringen Teil in der tautomeren Imino-Form existiert. Acylierung tritt gewöhnlich an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf, jedoch läßt sich im Falle der Benzoylierung ein labiles O-Acyl-Derivat fassen, das in Lösung langsam in das stabile N-Derivat verwandelt wird. 2-Aminopyridin-1-oxyd ist diazotierbar und kann mit z. B.  $\beta$ -Naphthol gekupelt werden. (J. chem. Soc. [London] 1957, 191). — G.A. (Rd 539)

**Ein neuer Typ einer Azo-Verbindung** entsteht durch Kuppeln des Triphenyl-phosphinmethylen I (Triphenylphosphonium-cyclopentadienyliid; aus bromiertem Cyclopentadien und Triphenylphosphin) in wäßrig. Methylen-chlorid/Natriumacetat-Lösung. Triphenylphosphonium-(2-phenylazo)-cyclopentadienyliid (II) ist eine dunkel-orange-rote Substanz, Fp  $239^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max}$  220  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$  49700);

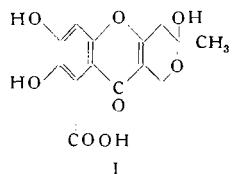


250  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$  17000); 452  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon$  23500). II bildet ein rotes Hydrobromid (III?), Fp  $232^\circ\text{C}$ . Katalytische Hydrierung führt III in (2-Phenylhydrazono-cyclopentyl)-triphenyl-phosphoniumbromid (IV, Fp  $204^\circ\text{C}$ , farblos) über. (F. Ramirez u. S. Levy, J. org. Chem. 21, 1333 [1956]). — G.A. (Rd 552)

**1,10-Dibrom-decan durch elektrochemische Synthese** erhielt H. Korschning. Bei der Elektrolyse von  $\epsilon$ -Brom-capronsäure mit 75 mA/cm<sup>2</sup> in Alkohol/Wasser schieden sich an der Anode ölige Tröpfchen ab, die sich als 1,10-Dibrom-decan, Fp 27,9 °C, erwiesen. Für die Molekellänge wurde aus röntgenographischen (Drehkristallmethode) Daten (Netzebenenabstand, Neigungswinkel) ein Wert von 14,5 Å errechnet, die theoretische Berechnung, C—C und C—Br-Abstand, ergab 14,6 Å. Die Elektrolyse niedriger Bromcarbonsäuren führte an der Anode zu Brom-Abscheidung. (Naturwissenschaften 44, 89 [1957]). —Gä. (Rd 557)

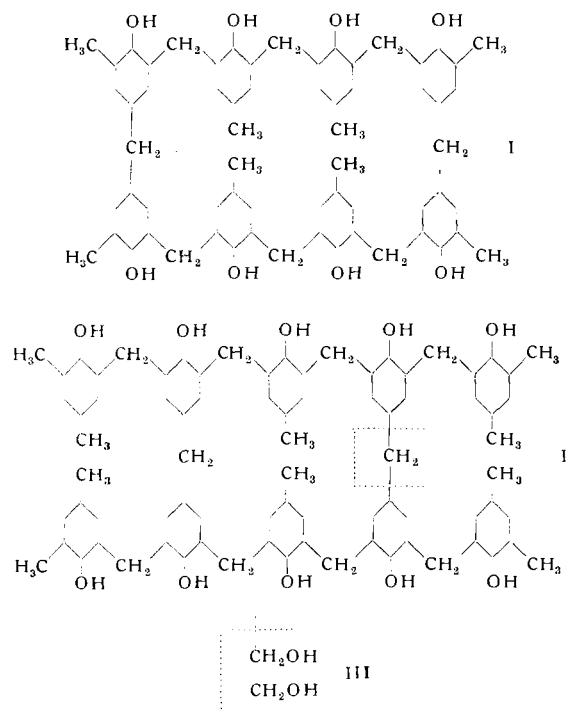
**Die Wirkung von Hydrazin auf Terylen untersuchten J. C. Atkinson und J. B. Speakman.** Während der Polyester Terylen gegen Alkalien sehr widerstandsfähig ist, wird er von Hydrazin leicht angegriffen. Eine 2 proz. butanolische Lösung zerstört bei 100 °C Terylen in 60 min, eine 10 proz. in 5 min restlos. Diese Eigenschaft läßt sich für die Trennung von Wolle-Terylen-Gemischen und zur Rückgewinnung von Wolle aus Lumpen verwerten. (Chem. and Ind. 1957, 74). —Ma. (Rd 544)

**Die Konstitution von Fulvinsäure, einem gelben Stoffwechselprodukt mehrerer Pilze, wie z. B. von *Carpenteles brefeldianum* Dodge, legten F. M. Dean, R. A. Eade, R. A. Moubasher und A.**



Robertson fest (I). I wird leicht zu Anhydrofulvinsäure dehydratisiert, die mit Citromycin identisch ist, und besitzt große Ähnlichkeit mit Fusarubin. (Nature [London] 179, 366 [1957]). —Ma. (Rd 541)

**Die Synthese eines cyclischen 8-kernigen und eines vernetzten 10-kernigen Novolaks** gelang R. F. Hunter und C. Turner. Die erste Verbindung (I) wurde durch Kondensation äquimolarer Mengen von Bis-[2-oxy-3-(2'-oxy-3'-methyl-5'-methylbenzyl)-5-methyl-phenyl]methan und Bis-[oxy-3-(2'-oxy-3'-methylbenzyl)-5-methyl-phenyl]methan in Gegenwart von p-Toluolsulfosäure als Katalysator hergestellt und durch Analyse, Molgewicht und IR-Spektrum charakterisiert. Die vernetzte Verbindung (II) entstand



durch Formaldehyd-Abspaltung aus dem 10-kernigen Alkohol III. Die Synthesen zeigen, daß die Bildung derartiger Verbindungen beim Härtungsprozeß von Formaldehyd-Phenolharzen sterisch möglich ist. (Chem. and Ind. 1957, 72). —Ma. (Rd 546)

**Die Theorie vom anaeroben Wachstum und Leben tierischer Zellen** ist als Irrtum anzusehen, wie O. Warburg auch durch in vitro-Versuche jetzt glaubt zeigen zu können. Er fand zunächst mit K. Gavehn und A. W. Geissler, bei Anwendung der neuesten Methoden (arteiges, homologes Serum an Stelle von Ringer-Lösung), daß die Unterschiede im Stoffwechsel von embryonalen und Krebs-Zellen doch vielmals größer sind, als früher angenommen. Trotz des niedrigen Meyerhof-Quotienten erwies sich die Atmung embryonaler Zellen (Häute der Fruchtblase, Amnion und Chorion junger Mäuse-Embryonen) als so groß, daß sie die Gärung auf Null bringt, während bei Ascites-Tumor-Zellen trotz sehr hohem Meyerhof-Quotienten (6 statt 1 . . . 2 für Krebszellen-Gewebe) bei O<sub>2</sub>-Sättigung eine erhebliche Gärung übrig bleibt. Besonders frappierend ist der Vergleich der beiden Zellarten bei geeigneter manometrischer Anordnung: „Bringt man in 2 gleiche Manometergefäße gleich viel Serum und gleich viel Krebszellen oder embryonale Zellen, sättigt mit 5 Vol.% CO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> und schüttelt bei 38 °C, so erzeugen die embryonalen Zellen negative Drucke“ (= O<sub>2</sub>-Verbrauch = Atmung), „die Krebszellen aber positive Drucke“ (= CO<sub>2</sub>-Entwicklung = Milchsäure), „weil die embryonalen Zellen nur atmen, die Krebszellen aber außerdem so stark gären, daß ihre Atmung durch die Gärung manometrisch überkomponiert wird.“

Ganz kürzlich konnten dieselben Autoren in Versuchen mit vielen anderen tierischen Geweben zeigen, daß es offenbar gar keine normalen Zellen gibt, die in der neuen Versuchsanordnung positive Drucke erzeugen. Dies gilt aber nur unter den neuerlich von Warburg einzig als natürlich anerkannten Bedingungen, d. i. Verwendung von Serum (evtl. unter Zusatz von Milchsäure als Atmungssubstrat), nicht bei derjenigen der „unphysiologischen“ Salzlösungen (z. B. Ringer), die durch „Entkopplung der Atmung die latente Gärung manifest werden lassen“. (Z. Naturforsch. 11b, 657 [1956]; 12b, 115 [1957]). —Mö. (Rd 565)

**Die Isolierung von Hesperitinsäure, Behensäure und von zwei unbekannten Säuren aus Baldrian (*Valeriana officinalis*) beschrieben A. Stoll und E. Sebeck.** Rhizome und Wurzeln der Pflanze wurden mit Äther extrahiert, die sauren Anteile wurden dem Extrakt mit Soda entzogen, dann angesäuert und mit Soda- und Bicarbonat-Lösung in schwach und stark saure Bestandteile getrennt. Aus dem Bicarbonat-Extrakt wurde Hesperitinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Fp 240 °C, isoliert. Aus dem Soda-Auszug ließ sich durch saure Extraktion, Filtration über eine Silicagel-Säule und fraktionierte Extraktion der Äther-Lösung mit Soda Behensäure, C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>, Fp 80 °C, isolieren. Weiterhin wurde die noch unbekannte „Acetyl-valerenolsäure“, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, (Methylester: Kp 118–120 °C/0,005 mm; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-61,1 °) erhalten. Eine weitere Soda-Fraktion ergab die bisher unbekannte Valerenensäure, C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Fp 140 °C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-120 °. Es handelt sich wahrscheinlich um eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure. Die Valerenensäure wirkt auf den isolierten Kaninchendünndarm ausgesprochen spasmolytisch, sedativ wirkt sie nur beim Frosch, nicht jedoch beim Warmblüter. (Liebigs Ann. Chem. 603, 158 [1957]). —Gä. (Rd 558)

**Aminosäure-Synthese durch elektrische Entladungen.** S. L. Miller fand in neuen Untersuchungen über die Einwirkung von Funkenentladungen auf CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>-Gemische folgende Produkte: N-Methylalanin, Bernsteinsäure, Harnstoff, Imino-diessigsäure. Papierchromatographisch ließen sich u. a. Methylharnstoff, Asparagin- und Glutamin- und  $\alpha$ -Hydroxybuttersäure nachweisen. Purine und Pyrimidine wurden nicht gefunden. HCN und Aldehyde, Primärprodukte der Entladungen im Gasgemisch, reagieren zu Amino- und Hydroxy-nitrilen (Strecker-Synthese), die sich durch kochende NH<sub>4</sub>OH-Lösung hydrolyseren lassen.  $\beta$ -Alanin und Bernsteinsäure dürften wohl durch eine (Michael-)Addition von NH<sub>3</sub> bzw. HCN an Acrylnitril, Acrylamid oder Acrylsäure entstanden sein. Fe(II)-Ionen besaßen keinen katalytischen Einfluß auf die Bildung oder Zersetzung der gefundenen Substanzen. Der Ersatz von NH<sub>3</sub> durch N<sub>2</sub> führte zu den gleichen Verbindungen, jedoch in geringerer Ausbeute. (Biochim. Biophys. Acta 23, 480 [1957]). —Gä. (Rd 551)

**Tabakmosaik-Virus-Infektionen.** Wie H. Fraenkel-Conrat bei Untersuchungen am Tabakmosaik-Virus fand, ist es nicht notwendig, daß die Nucleinsäure-Ketten die gesamte Länge des Virusstäbchens durchziehen. Er konnte Infektionen hervorrufen einmal mit Nucleinsäure-Molekülen vom Mol.-Gew. von 200000, und weiter mit Nucleinsäuren aus kurzen Virus-Fragmenten, die durch Ultrasonschall entstanden waren. Fragmente von  $1/2$  bis  $2/3$  Länge erwiesen sich an wirksamstem. Durch die Untersuchungen läßt sich vielleicht die untere Grenze der aktiven Nucleinsäure-Struktur bestimmen. (Chem. Engng. News 35, H. 5, 30 [1957]). —Eb. (Rd 559)

**Die Aminosäure-Zusammensetzung von kristallisierter Desoxyribonuclease** klärten G. Gehrmann und S. Okada auf. Auf Grund des Molgewichtes von 63000, das sich auf rd. 540 Aminosäuren verteilt und chromatographischer Fraktionierung (Dowex 50-Säule) des sauren Hydrolysates des Enzyms ergab sich folgende Zusammensetzung (Aminosäure-Reste): Asp<sub>65</sub>, Thr<sub>38</sub>, Ser<sub>62</sub>, Prol<sub>19</sub>, Glu<sub>43</sub>, Gly<sub>26</sub>, Ala<sub>45</sub>, Val<sub>42</sub>, Cyst.-Cyste<sub>3</sub>, Meth<sub>12</sub>, i-Leu<sub>21</sub>, Leu<sub>41</sub>, Tyr<sub>29</sub>, Phe<sub>20</sub>, Lys<sub>33</sub>, His<sub>22</sub>, Tryp<sub>5</sub>, Arg<sub>26</sub>, (-CONH<sub>2</sub>)<sub>83</sub>. (Biochim. Biophys. Acta 23, 621 [1957]). —Gä. (Rd 554)

**Ein für Tuberkelbakterien spezifischer Wuchsstoff** wurde von I. Yamane aus Eigelb kristallin erhalten, und zwar durch Extraktion der Bakterien mit 6 proz. wäßriger Tween 80-Lösung bei 120 °C während 15 min, 2-malige Ausfällung mit Äthanol (dazwischen Abscheiden eines inaktiven Niederschlags durch Äther) und Kristallisation aus siedendem Aceton. Die nach nochmaliger Kristallisation erhaltenen, bei 35—36 °C schmelzenden, weder N noch P enthaltenden, Rosetten-förmigen Kristalle ermöglichen mit max. 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> bereits rascheres Angehen von noch kleineren Impfmengen (z. B. 10<sup>-8</sup> mg Zellen des Stammes H 37 R v) in einem geeigneten Agar-Medium, als mit den üblichen Eigelb-Medien (z. B. Hohnsches Medium) bisher erreicht werden konnte. (Nature [London] 179, 45 [1957]). —Mö. (Rd 563)

**Die Ursache für eine schlechte Lichtausbeute bei der Assimilation von Algen** (Quantenbedarf der O<sub>2</sub>-Entwicklung) sieht O. Warburg jetzt in der Art und Weise der Beleuchtung bei der Züchtung der Zellen (*Chlorella*). Während die meisten Forscher unter konstanter künstlicher Beleuchtung (Metallfadenlicht) züchten und dabei Zellen mit hohem Quantenbedarf erhielten, hatte Warburg schon lange erkannt, daß die beste Lichtausnutzung mit Kulturen bei Tageslicht, und zwar an Südfenstern im Sommer, erreicht werden kann. Er hatte als Grund hierfür die andersartige spektrale Zusammensetzung des Tageslichts vermutet. — Mit W. Schröder und

H.-W. Galtung konnte er aber jetzt zeigen, daß in der Hauptsache die fluktuierende Lichtintensität des Tageslichts dafür verantwortlich zu machen ist. Züchtet man nämlich bei fluktuierendem Metallfadenlicht (indem man z. B. die Spannung an einer 220V, 300 W-Lampe im Laufe von 24 h automatisch allmählich von 50 auf 220 V ansteigen und dann wieder abfallen läßt), dann ist der Quantenbedarf der O<sub>2</sub>-Entwicklung tatsächlich 2<sup>1/2</sup> bis 3 mal kleiner (4—4,5 Quanten) als bei konstanter künstlicher Beleuchtung. Warburg nimmt an, daß man denselben — bei genauerer Ausarbeitung der Fluktuierungsbedingungen — sogar noch weiter senken kann. (Z. Naturforschg. 11b, 654 [1956]). —Mö. (Rd 566)

**Methyl-thioadenosin (Adenyl-thiomethylpentose) als Wuchsstoff für Endamoeba histolytica** fand M. Nakamura. Die Verbindung ist als Stoffwechselprodukt des Methionins bei Hefe bekannt<sup>1)</sup>. Es ist mit 1 mg/cm<sup>3</sup> (!) wirksamer als Adenosintriphosphat + Ribose-5-phosphat<sup>2)</sup>. Ihm scheint eine Eigenwirkung zuzukommen, denn das durch Hydrolyse möglicherweise entstehende Adenosin ist weit inaktiver. (Exper. Cell. Res. 12, 201 [1957]). —Mö. (Rd 567)

**6-O-Acetylglucose ist jetzt erstmals in der Natur angetroffen worden.** Von R. Duff, D. M. Webley und V. C. Farmer konnte sie aus *Bacterium megaterium* in sehr kleinen prismatischen Stäbchen durch Chromatographie an Cellulose-Kolonnen isoliert werden: Fp 133 °C,  $[\alpha]_D^{20} = 48^\circ$  (Gleichgewichtsform; c = 4,0, H<sub>2</sub>O). Die Konstitution wurde durch IR-Spektrum (Acetylglucose von Pyranose-Struktur) und durch Perjodsäure-Oxydation (Stellung des Acetyl-Restes) bewiesen. Auch ruhende Zellen synthetisieren den neuen Zucker, wobei Brenztraubensäure — offenbar als Acetyl-Donator — stark fördernd wirkt. (Nature [London] 179, 103 [1957]). —Mö. (Rd 564)

<sup>1)</sup> S. z. B. F. Schlenck u. J. A. Tillotson, J. biol. Chemistry 206, 687 [1954].

<sup>2)</sup> M. Nakamura u. E. E. Baker, Amer. J. Hyg. 64, 12 [1956].

## Literatur

**An illustrated history of science**, von F. S. Taylor. Illustriert von A. R. Thomson. Verlag William Heinemann, London 1956. 1. Aufl., XII, 178 S., 120 Abb., geb. £ 0.25.0.

F. Sherwood Taylor, der unlängst verstorbene Direktor des Science Museums in London, hielt 1952 die „Christmas lectures“ vor der Royal Institution über historische Experimente in der Naturwissenschaft. Seine Vorlesungen verarbeitete er zu diesem Buch; die historischen Experimente sind darin durch Abbildungen von Museumsstücken und durch moderne Bilder historischer Szenen ersetzt. Die Bilder entstammen dem zarten Pinsel von A. R. Thomson; sie sind möglichst portrait-ähnlich und zeigen die zeitgenössischen Einzelheiten, die vielfach durch Angabe der benutzten Literatur belegt sind. Im knappen, klaren Text vermisst der deutsche Leser Namen wie Carl v. Linde (S. 142) und Otto Hahn (S. 162); er ist wie auch die Bilder „quite english“; ansonsten eine hübsche Methode, wissenschafts-historische Kenntnis zu verbreiten.

R. Sachtleben [NB 264]

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie**, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

Wieder kann der Referent über vier neue Lieferungen (Kupfer A 1, Kupfer A 2, Thorium, Calcium B 1) mit insgesamt 2135 Seiten und 488 Abbildungen (Gesamtpreis: DM 1182.—!) berichten<sup>1)</sup>.

**System-Nr. 60: Kupfer.** Teil A, Lieferung 1 (Geschichtliches, Vorkommen, Metallurgie, Darstellung von Verbindungen), 1955, XVI, 710 S., 190 Abb., kart. DM 387.—. Bearbeitet von B. Apel, E. Franke, W. Ganzenmüller, Isa Kubach, A. Kunze, A. Mirtsching, Wolfgang Müller, Gertrud Pietsch-Wilcke, N. Polutoff, H.-J. Rothe.

Die 710-seitige Lieferung A 1, die sich hauptsächlich mit der Technologie des Kupfers und seiner Verbindungen befaßt, beginnt mit einem 34-seitigen geschichtlichen Überblick über das Kupfer im Wandel von sechs Jahrtausenden (Urgeschichte, Altertum, Mittelalter, Neuzeit), wobei nicht nur das elementare Kupfer,

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 67, 238 [1955].

sondern auch seine Verbindungen und Legierungen mit in die Betrachtung einbezogen werden. Das Kapitel Vorkommen (143 S.) behandelt das Vorkommen des Kupfers in der Lithosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre und gliedert sich in Abschnitte über Geochemie, Topographie, Produktionsstatistik und Mineralien. Wie daraus hervorgeht, decken derzeitig verhältnismäßig wenige Lagerstätten in Belgisch-Kongo, Chile, Kanada, Nord-Rhodesien, Sowjetrußland und USA nahezu 85 % der Weltproduktion an Kupfer. Das anschließende Kapitel über die Aufbereitung von Kupfererzen (21 S.) beschäftigt sich nach einem allgemeinen Überblick über die Grundlagen der Flotation mit den speziellen Anreicherungsmethoden im Falle gediegenen Kupfers sowie oxydischer und sulfidischer Kupfererze.

Den Hauptteil der Lieferung bildet das Kapitel über die technische Gewinnung von Kupfer (484 S.). Es umfaßt nach einem Überblick über die einschlägige allgemeine und zusammenfassende Literatur (3 S.) Abschnitte über die Pyrometallurgie (210 S.), Naßmetallurgie (104 S.), Elektrolyse (82 S.), Gewinnung aus komplexen Erzen und kupferhaltigen Hüttenprodukten (35 S.), Wiedergewinnung aus Altkupfer, Legierungen, Plattierungen und Abwässern (38 S.) und über Wirtschaftsstatistik (12 S.). Im Rahmen der Pyrometallurgie werden entsprechend den vier Verfahrensstufen dieser Gewinnungsart eingehend besprochen: das Abrösten (theoretische Grundlagen, Durchführung der Röstung, Rösteinrichtungen unter besonderer Berücksichtigung der Schweberöstöfen), das Steinschmelzen (Theoretische Grundlagen, Schmelzverfahren), das Rohkupferschmelzen (Röstreaktionsverfahren, Röstreduktionsverfahren, Sonderverfahren) und die Raffination im Schmelzfluß (Grundsätzliche Angaben, Öfen, Vergießen, Ausführungsformen, Herstellung von desoxydiertem und sauerstoff-freiem Kupfer, Erzeugnisse). Die Naßmetallurgie enthält Abschnitte über die Vorbehandlung der Erze (Oxydierende, reduzierende, sulfatisierende und chlorierende Röstung, Zerkleinern), das Laugen (Allgemeines, Lösungsmittel, Verhalten der verschiedenen Erze gegenüber den Lösungsmitteln, Arten der Laugung, Ausführung der Laugung), die Kupferfällung (Fällen von metallischem Kupfer, Fällen von Kupferverbindungen, Ausführung der Fällung), die Weiterbehandlung des Zementkupfers und Beispiele aus der Praxis. Bei der Beschreibung der Elektrolyse wird nach grundsätzlichen Bemerkungen über die Potentiale, die Polarisation, den spezifischen