

W. E. S. TURNER und H. P. ROOKSBY, Sheffield und Wembley (England): Überblick über die Trübungsmittel in alten Opalgläsern aus drei Jahrtausenden.

Unter Heranziehung von Röntgenbeugung und chemischen Analysen wurden die zur Herstellung von Opalglas benutzten Trübungsmittel (außer Gasblasen) untersucht. Antimon fand sich als $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, gelegentlich als analoge Pb^{2+} -Verbindung, in ägyptischen und assyrischen, türkisfarbenen und weißen Alkali-kalk-kiesel-säure-Opalgläsern, aus der Zeit von 1400 v. Chr. bis um Chr. Geburt (besonders zur Zeit der Portlandvase). Zinn läßt sich erst in Gläsern aus der Zeit um Chr. Geburt und des Mittelalters feststellen, so im Opalschmuck einer venezianischen Flasche (Mitte des 15. Jahrh.), in einem englischen Opal-Becher (spätes 17. Jahrh.). Bleiarsenat war das Trübungsmittel einer venezianischen Schale (1741); von diesem Zeitpunkt an wird Arsen häufig angewandt. Das siegellack-rote Glas, das eine lange und kontinuierliche Geschichte wenigstens seit 1400 v. Chr. hat, ist kein echtes Opalglas, sondern enthält Kupferoxyd.

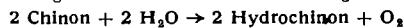
[VB 231]

Gesellschaft für Physiologische Chemie

am 24. September 1959 in Berlin

O. WARBURG, G. KRIPPAHL, H.-S. GEWITZ und W. VÖLKER, Berlin: Über den chemischen Mechanismus der Photosynthese.

Gibt man zu grünen Grana¹⁾ Chinon (Benzochinon oder β -Naphthochinonsulfosäure), so wird das Chinon im Licht unter Sauerstoff-Entwicklung reduziert nach der Gleichung



In der Bilanz ist diese Reaktion, die so schnell wie die Photosynthese in lebenden Zellen verlaufen kann, eine Zersetzung des Wassers durch Chinon.

¹⁾ O. Warburg: Heavy Metals and Enzym Action, Clarendon Press, Oxford 1949.

Rundschau

Cyan-Silicon-Elastomere besitzen nach T. C. Williams, R. A. Pike und F. Fekete ausgezeichnete Oxydationsstabilität bis zu 250 °C, hohe Lösungsmittelbeständigkeit und eine gegenüber Dimethylsilicon-Kautschuk verbesserte Flexibilität bei tiefen Temperaturen. Zur Darstellung der monomeren Cyanalkyl-chlorsilane wird beispielsweise Trichlorsilan an Acrylnitril addiert. Durch Hydrolyse, eventuell im Gemisch mit anderen Organochlorsilanen, und Weiterkondensation entsteht in üblicher Weise das Polymere. Die beste Oxydationsbeständigkeit wird bei β - und γ -Cyanalkyl-Seitenketten beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften der Cyan-Silicon-Polymeren sind denen der normalen Dimethyl-Produkte sehr ähnlich. (Ind. Engng. Chem. 51, 939 [1959]). —Se. (Rd 883)

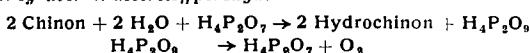
Triäthylboran zur Alkylierung von Metallverbindungen kann auch in Wasser benutzt werden, fanden J. B. Honeycutt jr. und J. B. Riddle. Beispielsweise wurde HgO in Wasser mit einem dreifachen Überschuß von NaOH bei 75 °C in 10 min mit Triäthylboran (1:1) zu Diäthylquecksilber umgesetzt, das sich als schweres Öl absetzte; Destillation gab ein Reinprodukt in 95 % Ausbeute. In Glykoldimethyläther wurde eine Ausbeute von 66 % erzielt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2593 [1959]). —Se. (Rd 881)

TiCl_4 -Metall-Gemische polymerisieren nach K. Fukui und Mitarb. wirksam Äthylen und Propylen. Al-Pulver oder Späne sowie Mg und Zn wurden im Gemisch mit Titanhalogeniden untersucht. $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3$ -Gemische mit Al-Pulver geben die relativ wirksamsten Katalysatoren (max. bei 180 °C, 50–200 atm). TiCl_3 ist mit Al unwirksam und liefert nur ölige Produkte. Dichte und Schmelzpunkte der Äthylen-Polymeren liegen höher als bei Hochdruck-polyäthylen. Bei Mol-Gewichten bis zu 400 000 werden Reißfestigkeiten von 100 bis 250 kg/cm² bei Bruchdehnungen bis zu 900 % beobachtet. Für die Polymerisation wird ein kationischer Mechanismus vorgeschlagen. (J. Polymer Sci. 37, 341, 353 [1959]). —Se. (Rd 884)

Terephthalsäure direkt aus Benzol erhält man nach B. Blaser, H. Schirp und W. Stein, wenn man dieses mit CO_2 unter Druck (z. B. 1400 at) in Gegenwart wasser- und säurebindender Mittel (Al_2C_2 und K_2CO_3) sowie eines Cd- oder Zn-haltigen Katalysators (z. B. Cadmiumfluorid) 16 h auf 410 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Benzol abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und aus der heißen wässrigen Lösung durch Ansäuern mit HCl die Terephthalsäure ausgefällt.

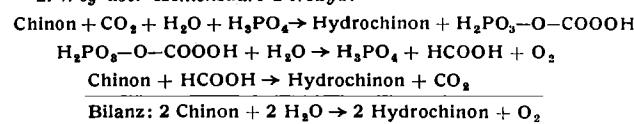
Was den Mechanismus anbetrifft, so ist ein gewisser niedriger Kohlensäure-Druck²⁾ notwendig (Halbwertsdruck etwa 10 mm Wasser), was nahelegt, daß hier Kohlensäure durch Zwischenreaktionen katalytisch wirkt. Andererseits ist auch Phosphorsäure notwendig, was nahelegt, daß hier auch Phosphorsäure durch Zwischenreaktionen katalytisch wirkt. Bedenkt man noch, daß sich der Sauerstoff, welcher Art auch die Zwischenreaktionen sein mögen, immer aus einem Peroxyd entwickeln muß, da die Entwicklung atomaren Sauerstoffs energetisch und chemisch auszuschließen ist, so ergeben sich zwei mögliche Wege für den Mechanismus der Chinonreaktionen: Entweder das Chinon oxydiert im Licht Wasser zu Wasserstoffperoxyd und der Sauerstoff entwickelt sich aus einem phosphorierten Wasserstoffperoxyd, oder das Chinon oxydiert im Licht die Kohlensäure zu einem Kohlensäureperoxyd und der Sauerstoff entwickelt sich aus einem phosphorierten Kohlensäureperoxyd. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die beiden folgenden Wege:

1. Weg über Wasserstoffperoxyd:



Bilanz: 2 Chinon + 2 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Hydrochinon} + \text{O}_2$

2. Weg über Kohlensäure-Peroxyd:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Wegen – die eine Entscheidung wäre, ob die Photosynthese eine Photolyse des Wassers oder eine Photolyse der Kohlensäure ist – ist heute noch nicht möglich. Aber für andere Wege ist nunmehr kaum mehr Raum. [VB 240]

²⁾ O. Warburg u. G. Krippahl, Z. Naturforsch. 13b, 500 [1958].

Ausbeute: 7,15 g Terephthalsäure aus 300 ml Benzol. Mit Äther lassen sich aus der Mutterlauge weitere 2,1 g wasserlöslicher aromatischer Carbonsäuren extrahieren. (DAS 1048905). —Hg. (Rd 830)

Poly-1,4-cis-butadiene, die beim Strecken kristallisieren und die daher ein dem Naturkautschuk analoges Verhalten zeigen, sind zum erstenmal mit Hilfe des Katalysator-Systems $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ erhalten worden. Auch wenn heute bessere Katalysatoren für diese Polymerisation bekannt sind, hat das obige System hier für den Reaktionsmechanismus der stereospezifischen Polymerisationen aufschlußreiche Ergebnisse geliefert. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist das Molverhältnis $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$. Variiert man dieses von 0,5 nach 1 bzw. 2, so findet eine fortschreitende Alkylierung des noch beim Verhältnis 0,5 fast reinen TiCl_4 statt, und auch der Al-Gehalt, in Form von Al-Ti-Komplexen, nimmt im unlöslichen Anteil zu. Beim mit dem Molverhältnis 2 hergestellten Katalysator ist der unlösliche Teil allein bereits katalytisch wirksam, während bei niedrigeren Molverhältnissen nur die Kombination der löslichen mit der unlöslichen Phase die Polymerisation des Butadiens katalysiert. Die Zusammensetzung der Polymerisationsprodukte hängt ebenfalls vom Molverhältnis Al/Ti ab. Beim Verhältnis 0,5 erhält man fast nur z.T. vernetztes Poly-1,4-trans-butadien. Beim Verhältnis 1 entstehen mit hoher Ausbeute amorphe Polymeren mit gemischter 1,4-trans- und 1,4-cis-Struktur, während beim Molverhältnis 2 mechanische Gemische von kristallinem Poly-1,4-trans-butadien mit amorphem, unter Strecken kristallisiertem Poly-1,4-cis-butadien erhalten werden. Bei höheren Molverhältnissen (etwa 4) entstehen fast nur ölige Produkte, die reich an Poly-1,2-butadien-Einheiten sind. (G. Natta, C. Porri, A. Mazzei u. D. Morero, Chim. e l'Ind. 41, 398 [1959]). —D'A. (Rd 862)

Die Darstellung und Eigenschaften hochfluorierter Alkohole beschreibt D. R. Baer. Man erhält diese als Ausgangsmaterial für oberflächenaktive Stoffe, Hochtemperatur-Schmieröle usw. interessanten Verbindungen der Formel $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ durch Radikal-Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Methanol bei erhöhtem Druck und Temperatur. Der Polymerisationsgrad n läßt sich entsprechend den für Kettenreaktionen gültigen Gesetzen regeln; bei großem Methanol-Überschuß und relativ hoher Initiator-Konzentration erhält man daher überwiegend kurzkettige Polyfluor-alkohole. Die Verbindungen mit $n = 1$ bis 6 lassen sich durch fraktionierte Destillation, die mit $n = 7$ und 8 aus den Rückständen durch Extraktion abtrennen. Die nie-

deren Glieder der Reihe sind flüssig, die höheren fest; sie besitzen eine hohe Dielektrizitätskonstante und lösen sich gut in polaren, weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln. Die Verbindungen sind chemisch sehr stabil; sie geben die üblichen Alkohol-Reaktionen, lassen sich z. B. verestern, kondensieren mit Isocyanaten, bilden mit reaktionsfähigen Metallen Salze und können zu Aldehyden und Säuren oxydiert werden. (Ind. Engng. Chem. 51, 829 [1959]).
— Ko. (Rd 866)

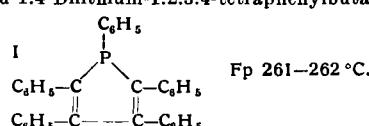
„N-Phenyl-Nylon 1“ gewann V. E. Shashoua durch lineare Polymerisation von Phenylisocyanat. Dieses geht bei -20 bis -100°C in polaren Solventien wie Dimethylformamid in Gegenwart von Triethylamin und einem anionischen Initiator, wie Natrium, momentan in ein weißes faserförmiges Polymer über (86 %); Fp 197°C (Zers.). Es ist löslich in konz. Schwefelsäure und kann durch diese oder Hitzeeinwirkung in das cyclische Trimere, 1,3,5-Triphenyl-isocyanurat, übergeführt werden. Äthylisocyanat liefert ein Polymer (39 %) vom Fp 250°C (Zers.), aus dessen Filtrat das bekannte Trimere (Fp 94°C) isoliert werden kann. Das in Trifluoressigsäure und konz. Schwefelsäure lösliche Polymere hat nach Lichtstreuungsmessungen ein Molgewicht von 1600 – 3000 . Bei längerem Stehen in Trifluoressigsäure-Lösung wird es abgebaut. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3156 [1959]). – Se. (Rd 856)

Chromatographie an Säulen aus Pappsscheiben. Nach L. Roth kann man zur präparativen Papierchromatographie Säulen verwenden, die aus aufeinander gelegten Pappsscheiben bestehen. Man chromatographiert aufsteigend, das Lösungsmittel gelangt durch eine Siebplatte von unten in die Säule, die ein Stempel von oben her mit mäßigem Druck zusammenhält und über die einen Glaszyylinder geschoben wird, um die Verdunstung des Lösungsmittels möglichst klein zu halten. Besonders vorteilhaft ist, daß man während des Betriebes die Säule verlängern kann, um ihre Trennwirkung zu erhöhen. Ungenügend getrennte Stoffe lassen sich erneut mit einem zweiten Lösungsmittel chromatographieren, indem man die Pappsscheiben, welche die Stoffe enthalten, aus der ersten Säule entnimmt und zur Grundlage einer zweiten Säule macht. (Mikrochim. Acta 1959, 582). — Hg. (Rd 834)

Tritium-Markierung organischer Verbindungen unter dem Einfluß elektrischer Entladungen. R. M. Lemmon und Mitarb. fanden, daß sich organische Verbindungen durch Inkubation mit Tritium-Gas in wesentlich kürzerer Zeit mit Tritium markieren lassen, wenn man gleichzeitig eine stille elektrische Entladung einwirken läßt. 500 µl Benzol inkorporierten in einstündiger Reaktion mit einem 40 mc T enthaltenden H₂/HT-Gemisch (Partialdruck 210 mm Hg) und unter einer Entladung von 20 kV/1 mA 0,67 mc Tritium. Ohne gleichzeitige elektrische Entladung betrug der Einbau nur 0,04 µc, war also etwa um den Faktor 10⁴ kleiner. Fünfstündige Inkubation mit Entladung ergab 200 ml Benzol mit 5,56 mc T, doch wurden hier bereits mindestens 50 % des eingesetzten Benzols zerstört. Bestrahlung des Benzol/H₂-HT-Gemisches mit ⁶⁰Co-γ-Strahlen ergab nur einen um den Faktor 6,8 erhöhten T-Einbau. Vermutlich rufen γ-Strahlen eine viel stärkere Zersetzung der organischen Substanz hervor als elektrische Entladungen. (Science [Washington] 129, 1740 [1959]). — Hg. (Rd 831)

Solvatfreie Thioschwefelsäure konnten Max Schmidt und G. Talsky durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Chlorsulfinsäure bei -78°C gewinnen. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist bei dieser Temperatur eine ölige Flüssigkeit, die in flüssiger Luft glasig erstarrt. Aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ läßt sich die Säure mit HCl bei -78°C freisetzen, wenn man Methylbromid oder Aceton als Lösungsmittel verwendet. Dabei ist ein genügender HCl-Überschuß erforderlich. Allerdings bildet sich in Aceton stets etwas Thioaceton, was dadurch zu erklären ist, daß $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ schon bei -78°C in H_2S und SO_3 zu zerfallen beginnt. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff reagiert dann mit dem Aceton. (Chem. Ber. 92, 1526 [1959]). — Hg. (Rd 833)

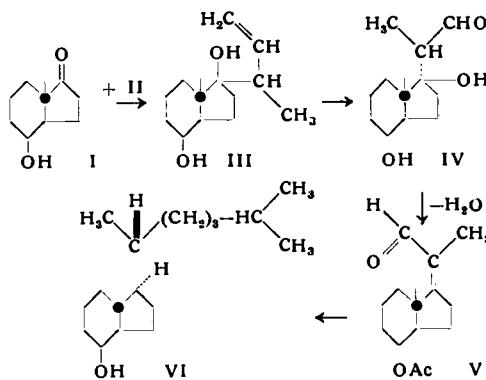
Heterocyclische Pentadiene mit S, P, Sn, As, Sb und Ge stellten F. C. Leavitt, T. A. Manuel und F. Johnson dar. Die offenbar allgemein anwendbare Methode zu ihrer Gewinnung geht aus von der Reaktion aktiver Metall- oder Metalloidhalogenide mit Dilithiumbutadienen. Beispielsweise erhält man aus Phenyl-phosphordichlorid und 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbutadien I.



Bei vier- oder mehrwertigen Hetero-atomen lassen sich Spiro-verbindungen mit zwei Ringsystemen gewinnen. (J. Amer. chem. Soc., 81, 3161 [1959]). —Se. (Rd 855)

Thermodynamische Daten von Hexammin-kobalt(III)-Komplexen bestimmten *M. Mori, R. Tsuchiya und Y. Okano*. Aus der Löslichkeit von Hexammin-kobalt(III)-chlorid, -bromid, -nitrat und -perchlorat in Wasser zwischen 10 und 35 °C berechneten sie die Lösungswärmen (8,5; 10,026; 15,558 bzw. 18,533 kcal) sowie die freie Lösungsenergie (6,003; 7,772; 7,918; 9,080 kcal). Die freie Bildungsenergie der festen Komplexsalze wurde zu -154,55; -136,12; -141,68 und -71,40 kcal berechnet. Daraus folgt, daß die Beständigkeit der Salze in der Reihenfolge Chlorid > Nitrat > Bromid > Perchlorat abnehmen muß. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 462 [1959]). -Hg. (Rd 832)

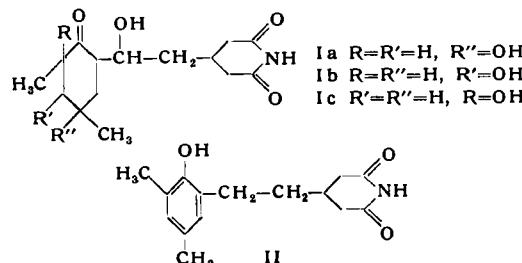
Die Totalsynthese des Vitamins D₃ konnten jetzt H. H. Inhoffen, H. Burkhardt und G. Quinkert mit dem Aufbau der Seitenkette des Vitamins abschließen. (+)-8-Methyl-trans-hydridanol-(4)-on-(1) (I) wurde mit Buten-(2)-yl-(1)-magnesium-bromid (II) umgesetzt, wobei in anomaler Grignard-Reaktion ausschließlich III entsteht, das mit OsO₄ zum Glykol und mit Blci-tetraacetat zum Aldehyd IV abgebaut werden konnte. Durch Wasser-Abspaltung entstehenden daraus die cis-trans-isomeren ungesättigten Aldehyde, die sich



(als Acetate) an Al_2O_3 chromatographisch trennen ließen. Der *cis*-Acetoxy-aldehyd V wurde nach Wittig mit Triphenyl-phos-phin-isoamyliden umgesetzt, das erhaltene Dien-acetat katalytisch (Pt/H_2) hydriert und zu VI verseift, dessen Dinitro-benzoe-säure-ester mit dem des C_{18} -Alkohols aus Vitamin D_3 identisch war. Da die von VI zum vollständigen Vitamin führenden Reak-tionen bereits vorher durchgeführt worden waren, ist damit die Totalsynthese des Vitamins D_3 abgeschlossen. (Chem. Ber. 92, 1564 [1959]). — Hg. (Rd 848)

Die Beteiligung des Alanins an biosynthetischen Prozessen in Pflanzen untersuchten J. A. Schilow und A. A. Jasnikow. Wird radioaktiv markiertes Alanin über Wurzeln oder Blätter in Kok-saghs-Pflanzen eingebracht, so findet man im Kautschuk und Carotin der Pflanze starke Radioaktivität, wenn C¹ und C² markiert waren, keine Radioaktivität, wenn der Carboxyl-Kohlenstoff markiert war. Dabei wird Alanin schneller eingebaut als z. B. Essigsäure. Auch an der Fettsynthese nimmt Alanin teil. Wahrscheinlich bildet Alanin nach Decarboxylierung ein biosynthetisch wichtiges, aktives C₂-Bruchstück. (Dokl. Akad. nauk SSSR [Moskau] 124, 459 [1959].) — GÄ. (Rd 859)

Streptovitacine, eine Gruppe von Streptomyces griseus-Stoffwechselprodukten mit breiter Antitumor-Aktivität, wurden von R. R. Herr in der Konstitution aufgeklärt. Streptovitacin A und B enthalten auf Grund der Spektren, des Vorliegens eines Imid-Systems, der säurekatalysierten Dehydratisierung zu II und des alkalikatalysierten Retroaldol-Abbaus zu 6-gliedrigen Ringketonen eine Cycloheximid-Gruppierung (I, $R = R' = R'' = H$). Streptovitacin A gibt bei alkalischem Abbau 4-Hydroxy-2,4-dimethylcyclohexanon und hat demnach Konstitution Ia, während Strep-



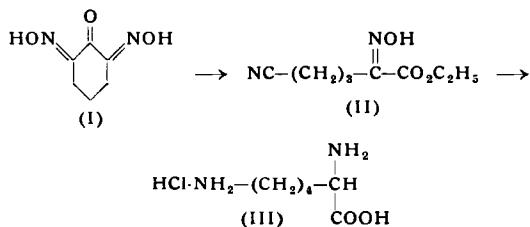
tovitacin B Konstitution Ib zukommt. Streptovitacin C₂ verbraucht bei der Perjodat-Oxydation 1 Mol Perjodat und hat hiernach Konstitution Ic. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2595 [1959]). - Ma. (Rd 805)

Die Wirkungen geringer Strahlendosen auf isolierte Froschnerven untersuchten *W. Krobel* und *H. Krohm*. Als Strahlenquelle diente ein α -Strahler; die Dosen betrugen 2 bis 6 Röntgen. Bereits diese geringen Strahlungsmengen genügen, um deutliche Veränderungen in der Funktionstüchtigkeit der Nerven hervorzurufen: die Amplitude des Aktionspotentials nimmt ab, der Schwellenwert für lange Impulsdauern wächst auf mehr als das Doppelte, die Signal-Laufzeiten werden länger. Alle diese Veränderungen liegen im Sinne eines schnelleren bzw. vorzeitigen Alterns der Nerven. Nach dem Aufhören der Bestrahlung erholen sich die Nerven zunächst, altern dann aber schneller als unbestrahlte Präparate. (Atomkernergie 4, 280 [1959]). — Hg. (Rd 835)

1-Cyanoformamid in hohen Ausbeuten (99 %) stellten R. P. Weller, M. E. Castellion und V. P. Wystrach aus Dieyan durch Wasseranlagerung in Gegenwart von Ameisensäure dar. Bei Verwendung eines H_2O -Überschusses von mehr als 4:1 (bis 16:1) bei 55–75 °C (3–15 h) entsteht nie mehr als 1 % Oxamid, HCOOH wie auch CH_3COOH , H_3PO_4 usw. katalysieren die Darstellung von $\text{NC}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ und stabilisieren das Reaktionsprodukt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2541 [1959]). —Se. (Rd 879)

Die Polymerisation von Aminoacetonitril untersuchten H. Hanafusa und S. Akabori. Das Monomere wurde 4 bis 5 h mit Kaolin und/bzw. Kieselsäure auf 120–140 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O extrahiert und zeigte positive Biuret-Reaktion. Papierchromatographisch und mittels Säulenchromatographie konnten Glycyl-glycin und Glyeyl-diglycin nachgewiesen werden. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 626 [1959]). — Ost. (Rd 875)

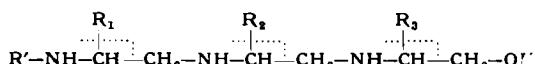
Eine neue Synthese von Lysin beschreiben A. F. Ferris, F. E. Gould, G. S. Johnson, H. K. Latourette und H. Stange. Als Ausgangsmaterial diente das von Borsche erstmals dargestellte 2,6-Dioximino-cyclohexanon (I), das mit C_2H_5ONa in Äthanol und anschließend mit Essigsäureanhydrid behandelt wurde. Hierbei entsteht in 92% Ausbeute 5-Cyano-2-oximinoverat (II), das mit Raney-Nickel in Essigsäureanhydrid reduziert wurde. An-



schließende Hydrolyse mit Salzsäure liefert in 92-proz. Ausbeute D,L-Lysinechlorhydrat (III). Die Gesamtausbeute, bezogen auf Cyclohexanon, betrug 63 %. (Chem. and Ind. 1959, 996). — Ost.
(R 872)

Aryl-dichlorborane, ArBCl_2 , stellte E. L. Muellert aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (100 g), Al-Pulver (2–30 g), geringen Mengen von Al-Halogenid (0,1 g) und Bortrichlorid (60 g) bei 120–150 °C in 5 bis 60 min Reaktionszeit dar. Für Benzol und Toluol lagen die Ausbeuten bei 60–72 % d. Th. Mit Toluol bilden sich bei 140 °C para- und meta-Derivat im Verhältnis 3:2, bei 35 °C (48 h) im Verhältnis 4,6:1. Polysubstitution am aromatischen Ring beeinträchtigt die Ausbeute wegen des deaktivierenden Einflusses der stark elektronegativen BCl_3 -Gruppe. Mesitylen gibt nur 15 % Ausbeute, während Durrol bei 140 °C nicht reagiert. Die Isomeren-Verteilung in dieser Synthese ist der in Friedel-Crafts-Reaktionen in Gegenwart von AlCl_3 vergleichbar. (J. Amer. chem. Soc., 81, 2597 [1959]). —Se. (Rd 880)

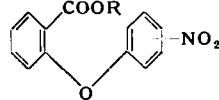
Aminosäure-sequenzen in Peptiden bestimmten K. Biemann, F. Gapp und J. Seibl massenspektrometrisch. Man benutzt dazu wegen ihrer größeren Flüchtigkeit die Aminoalkohole, die sich aus den Peptiden durch Reduktion mit LiAlH₄ gewinnen lassen. Alle bisher untersuchten N-Acetyl-äthylester von Di- und Tripeptiden zeigen charakteristische Spaltpunkte:



Die Bruchstücke lassen sich verschiedenen Maxima zuordnen. Das Molgewicht M gibt zu keiner Bande Anlaß, jedoch $M + 1$ aus Ion-Moleköl-Zusammenstößen. Daraus ist die Größe der Seitenkettenreste R erreichbar. Die vorgeschlagene Natur der Spaltstücke wurde durch Vergleiche mit Tripeptiden erhärtet, die mit LiAlD₄ reduziert worden waren. Die Geschwindigkeit und Exaktheit der massenspektrometrischen Bestimmung sollte die Methode

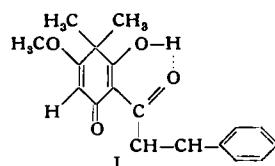
für die Untersuchung von Partialhydrolysaten natürlich vorkommender Peptide geeignet machen. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2274 [1959]). —Se. (Rd 882)

Monoflnor-xanthone haben *F. L. Allen*, *P. Koch* und *H. Suschitzky* dargestellt. 1. Cyclisierung von Carboxy-fluoridiphenyläthern durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad. 2. Balz-Schiemann-Reaktion mit den entspr. Amino-xanthonen, wobei die erforderlichen Nitro-xanthone durch Cyclisierung von Nitrophenyläthern des Typs



erhalten werden. Es gelang, substituierte Monofluor-xanthone mit Fluor in Stellung 1.2.3 und 4 zu erhalten. (Tetrahedron 6, 315 [1959]). — Ost. (Rd 877)

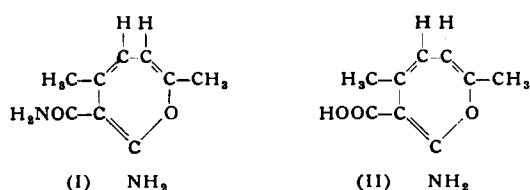
Die Struktur von Ceropten, des prächtig goldgelben Farbstoffes des Goldfarns (*Pityrogramma triangularis*, Kaulf.) konnte M. Nilsson aufklären. Die Verbindung (Mol.-Gew. = 298, $F_p = 137-140^\circ\text{C}$ $C_{18}H_{18}O_4$) enthält eine Methoxyl-Gruppe, ein aktives H-Atom und zwei Carbonyl-Gruppen. Die C-Methyl-Bestimmung lässt auf eine gem. Dimethyl-Gruppe schließen, FeCl_3 -Reaktion und UV-Spektrum des Cu-Salzes ergeben die Struktur eines β -Diketonenols. Die Ergebnisse von Hydrierung, Ozonolyse, alkalischer



Spaltung und Vergleich der UV- und UR-Spektren mit denen bekannter Verbindungen stimmen mit der Struktur eines Methyl-enoläthers des 2-Cinnamoyl-6,6-dimethyl-cyclohexan-1,3,5-trions (I) überein. Wahrscheinlich befindet sich die CH_3O -Gruppe am Ring-C-Atom 5, möglich wäre auch Stellung am C-Atom 3. β -Triketone sind als Bakterizide und gelegentlich Insektizide bekannt. Da insbesondere die jungen Triebe des Goldfarns mit dem Farbstoff völlig bedeckt sind, ist es wahrscheinlich, daß dieser eine Schutzfunktion zu erfüllen hat. (Acta chem. scand. 13, 750 [1959]). — Hg. (Rd 849)

Die Entgiftungsfunktion des im Körper gespeicherten Eisens untersuchten L. Heilmeyer und F. Wöhler. Bei einer Infektion vermindert sich der Eisen-Gehalt des Serums, die Eisen-Resorption aus dem Darm ist erhöht und in den Zellen des reticulo-endothelialen Systems (z. B. in der Milz) wird Eisen als Hämosiderin gespeichert. Es wurde nun gefunden, daß Hämosiderin die Fähigkeit hat, Botulinus-A-, Tetanus- und Diphtherie-Toxin vollkommen zu entgiften, wenn man es mit den Giften vor der Injektion 6 h bei 37 °C und $pH = 5,5$ inkubiert. Dieser Effekt ist auf das im Hämosiderin enthaltene Eisen zurückzuführen, denn Inkubation der Gifte mit $FeSO_4$ für mindestens 10 min wirkt ebenfalls entgiftend. Offenbar werden die Toxine dabei reduzierend verändert, da auch Inkubation mit Cystein oder Ascorbinsäure ihre Wirkung zerstört. Hämosiderin dient also in den Zellen des reticulo-endothelialen Systems (RES), welche die Aufgabe haben, Toxine aus der Blutbahn aufzunehmen, offenbar zur Entgiftung dieser Toxine. Damit stimmt überein, daß Tiere, bei denen die Eisenspeicherung im RES künstlich angeregt wurde, gegen die genannten Gifte resistenter sind. (Klin. Wschr. 37, 785 [1959]). - Hg. (Rd 850)

Ein Oxacycloheptatrien erhielt G. Westöö. 5 g Acetylaceton und 3,75 g Cyanoacetamid wurden in 20 ml Äthanol und 5 ml 2,4 n NaOH gelöst. Am nächsten Morgen filtrierte man 2,3 g 2-Amino-4,7-dimethoxyepin-3-carboxamid (I) ab (hellgelbe Kristalle). 5 g I wurden schließlich in 75 ml konz. Salzsäure 30 min gekocht und die Säure sodann im Vakuum abdestilliert. Zum



trockenen Rückstand gab man 75 ml H₂O und anschließend bis pH 3 Natriumacetat. Es wurden 0,8 g 2-Amino-4,7-dimethoxy-
pin-3-carbonsäure (Fp 149 °C, Zers.) gewonnen. (Acta chem.
scand. 13, 604 [1959].) — Ost. (Rd 874)