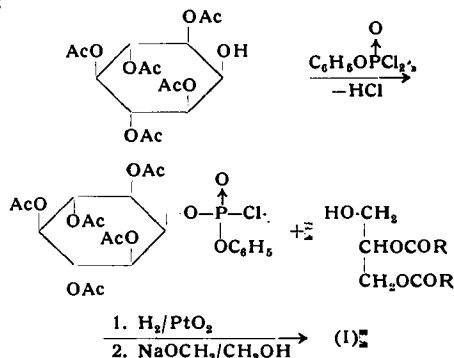


Die säurekatalysierte Abspaltung des Aceton-Restes liefert 3.4.5.6-Tetraacetyl-inositol, der partiell zum 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-Derivat acetyliert wird. Die selektive Acylierung des Tetraacetats wird durch die relativ große Reaktionsfähigkeit der axialen OH-Gruppe in 2-Stellung gegenüber dem äquatorialen 1-Hydroxyl ermöglicht. Der weitere Verlauf der Synthese sei wie folgt wiedergegeben:



Biochemie

Einen breiten Raum nahmen die Beiträge zur Biochemie der Fette ein. R. Marcuse, Göteborg, untersuchte die Wirkung von Aminosäuren bei der Fettoxydation, wobei ein Synergismus mit Tocopherol nachgewiesen werden konnte. Der Oxydationsverlauf wurde durch Bestimmung des Sauerstoff-Verbrauchs mittels Warburg-Apparat verfolgt. Mit fallender Konzentration nimmt die anti-oxydative Wirkung ungefähr linear mit dem Logarithmus der Konzentration ab. Die untersuchten Aminosäuren zeigten unterschiedliche Effekte, und zwar erwies sich Histidin als am wirksamsten.

E. Schauenstein und G. Schatz, Graz, berichteten über die biologische Bedeutung der Reaktion mehrfach ungesättigter Fettsäuren in Wasser. Dispergiert man solche Fettsäuren oder deren Ester ohne Zusatz weiterer Stoffe in reinem Wasser, so erhält man aus der wässrigen Phase bereits nach einstündiger Reaktion wasserlösliche Produkte (bis zu 1 %), in denen konjugierte Doppelbindungen und OH-Gruppen nachweisbar sind. Der hydroxylierte Anteil läßt sich chromatographisch abtrennen. Da die Reaktion unter Sauerstoff-Ausschluß nicht abläuft, müssen oxydative Vorgänge eine Rolle spielen. Bemerkenswert an der Reaktion ist, daß sie außerordentlich leicht und unter absolut physiologischen Be-

dingungen abläuft. Biologische Versuche zeigen, daß die wasserlöslichen Reaktionsprodukte die Atmung und den aeroben Glykogen-Abbau der Rattenleber um 60 bzw. 30 % hemmen. Diese Befunde könnte man durch die Annahme einer Glykolyse-Hemmung plausibel machen. Tatsächlich konnte auch bei Hefezellen eine Hemmung der anaeroben Glykolyse nachgewiesen werden, die bis zu 100 % betragen kann. Dieser Effekt setzt bei Konzentrationen von 0,007 % ein und ist bei 0,05 % bereits vollständig. Die Dosis entspricht einer molaren Konzentration von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, liegt also in einem Konzentrationsbereich, in dem von einer spezifischen Wirkung gesprochen werden kann. Die weitere Zerlegung des chromatographisch abgetrennten hydroxylierten Anteils ergab eine Zusammensetzung aus drei Komponenten, und zwar aus einer carboxyl-haltigen und zwei nicht sauren Fraktionen. Die saure Fraktion konnte als Estersäure identifiziert werden. Sie bewirkt die Wasserlöslichkeit und Glykolyse-Hemmung bei Hefezellen. Die beiden anderen Komponenten oxydieren KJ und Fe^{2+} und sind allein kaum wasserlöslich. Sie besitzen ebenfalls glykolysehemmende Wirkung, besonders bei Ascites-Tumorzellen der Maus. [VB 241]

Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik e. V.

Bamberg, am 22. September 1959

WOLFGANG SCHNEIDER, Braunschweig: Pharmazeutische Chemie im späten Mittelalter.

Die Frage, ob chemische Arzneistoffe praktische Bedeutung erlangt haben oder nicht, läßt sich durch eine Analyse des Arzneischatzes, beruhend auf der Auswertung von Pharmakopöen, Arzneitaxen, Listen und Inventuren, beantworten. Für das späte Mittelalter stehen als Quellen einige handschriftliche Taxen, Listen und Inventuren zur Verfügung, außerdem können die Pharmakopöen des 16. Jahrhunderts, besonders die erste des Valerius Cordus (1546), bei entsprechender Interpretation hinzugezogen werden.

Die in diesen Quellen genannten Chemikalien sind entweder Handelsprodukte, wie Mineralien, Hüttenerzeugnisse u. dgl., oder Präparate aus den Apothekenlaboratorien. Dagegen ist die Wirkung mittelalterlicher Autoren auf die Gestaltung des chemischen Arzneischatzes bis zum Beginn der Neuzeit offenbar gering geblieben; neuartige Vorschläge haben nur selten praktische Bedeutung erlangt.

Pharmazeutische Chemie im späten Mittelalter, soweit sie die breitere Praxis betrifft, beruht demnach weitgehend auf antiker Tradition. Die wichtigsten technischen Neuerungen sind durch die Alchemie ermöglicht worden (Destillation, Sublimation). Daneben ist ein gewisser, hauptsächlich auf den Arbeitsmethoden der Alchemie basierender Kenntniszuwachs erst im Laufe des 16. Jahrhunderts und später zum Tragen gekommen. [VB 247]

Rundschau

Eine Apparatur zur Messung sehr kurzlebiger Absorptions- und Fluoreszenzänderungen bei Blitzlichtreaktionen wurde von H. T. Witt und Mitarb. konstruiert. Als Lichtquelle wird eine mit einem Akkumulator stromkonstant versorgte Wolframlampe verwendet; das Meßlicht wird über Präzisionsinterferenzfilter mit einer Bandbreite von 10 m μ durch die Küvette auf einen Sekundärelektronenvervielfacher geleitet, der über einen Differentialverstärker mit einem Oszillographen verbunden ist. Die Apparatur gestattet die gleichzeitige Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen oder aber auch die Untersuchung der Änderung der Fluoreszenz bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Photoreaktion wird durch Belichtung mit Blitzen von 10^{-5} sec. aufwärts eingeleitet, die Blitze können einmalig oder periodisch (0,1–300 Hz) gezündet werden. Bei einer Anstiegszeit von $3 \cdot 10^{-5}$ sec sind noch Absorptionsänderungen von 0,1 % meßbar. (Z. physik. Chem. N. F. 20, 193 [1959]). – Wo. (Rd 864)

„Metall-fluorochrom“-Indikatoren sind eine neue Klasse fluoreszenzfähiger Metallochrom-Indikatoren, die D. H. Wilkins entwickelte. Sie entstehen durch Umsetzung eines visuellen pH-Indikators mit einem chelatbildenden Reagenz. Die intensive Färbung vieler Metall-Komplexe mit den Chelat-Gruppen der Metallochrom-Indikatoren machte ihre Anwendung bisher oft unmöglich. Ein typisches Beispiel für die neue Klasse ist Calcein-Blau, ein Kondensationsprodukt von 4-Methyl-umbelliferon-imino-diessigsäure mit Formaldehyd. Zwei verschiedene Arten von Reaktionen werden beobachtet. Im „normalen“ Komplex wird die Fluoreszenz des freien Indikators durch Bildung des Metall-Indikator-Kom-

plexes unterdrückt, während im zweiten Falle ein Metall-Indikator-Komplex entsteht, der bei hohem pH fluoresziert, wo der freie Indikator diese Erscheinung nicht zeigt („Indikator-Umkehr-Komplex“). Die chelatometrische Bestimmung größerer Mengen von Cu, Ni, Co(II), Co(III) oder Cr, die stark gefärbte Komplexe ergeben, ist mit Metall-fluorochrom-Indikatoren ohne Schwierigkeit möglich. Da die Titration im Dunkeln bei UV-Licht ausgeführt wird, stören die Färbungen von Äthylen-diamino-tetraessigsäure- oder Polyamin-Komplexen nicht. (Analytic. Chem. 31, No. 8, 39 A [1959]). – Se. (Rd 853)

Eine kolorimetrische Antimon-Bestimmung beschreiben H. Fukamachi und Mitarb. Setzt man Sb^{5+} -Ionen bei Raumtemperatur mit einer Mischung von H_2TiF_6 und H_2O_2 um, so entsteht die stabilere HSbF_6 und eine äquivalente Menge Ti^{4+} -Ionen, die mit H_2O_2 die bekannte Farbreaktion geben, wird in Freiheit gesetzt. Von 0,1 bis 1 mg Sb/ml besteht eine lineare Beziehung zwischen der Sb-Konzentration und der Extinktion bei 450 m μ . Das Reagens erhält man durch Auflösen von 2,08 g Na_2TiF_6 , 1,68 g NaF und 1,1 ml 30-proz. H_2O_2 in 100 ml 2,5 N HCl. Als Gefäßmaterial (auch für die Küvette des Spektrometers) ist Kunststoff zu verwenden. (Japan Analyst 6, 353 [1959]). – Hg. (Rd 843)

Die Addition von Te-Verbindungen an C=C-Doppelbindungen untersuchten M. de Moura Campos und N. Petragiani. TeCl_4 reagiert mit Cyclohexen heftig unter Bildung der kristallisierten Verbindung 2-Chlor-cyclohexyl-tellur-trichlorid (Fp 111–114 °C). In CCl_4 verläuft die Reaktion weniger stürmisch und mit höherer

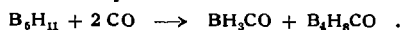
Ausbeute. Ebenso reagiert p-Äthoxyphenyl-tellur-trichlorid mit siedendem Cyclohexen zu 2-Chlor-cyclohexyl-p-äthoxyphenyl-tellur-dichlorid (Fp 97–98 °C). Die Reaktionen beginnen mit einem elektrophilen Angriff des R_3Te^+ -Ions auf die Doppelbindung. Entsprechende Se- oder S-Verbindungen reagieren ähnlich. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 6, 11). – Hg. (Rd 841)

Über die katalytische Kristallisation von Glas, die bekanntlich zu den sog. „Pyroceram“-Materialien führt, berichtet S. D. Stookey. Zur Kristallisationsanregung werden u. a. Metallatome wie Au, Ag, Cu sowie auch TiO_2 ($\sim 10^9$ – 10^{16} Kristallkerne/mm³) verwendet. Die Fähigkeit, die Glaskristallisation auszulösen, ist u. a. an eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Kristallstrukturen Katalysator/Glas gebunden. Zur Herstellung wird der Katalysator mit Glasmasse verschmolzen und diese wie üblich verformt und abgekühlt. Dabei wird zunächst die Kristallisation des Katalysators angeregt, der sodann — nachdem das Werkstück wieder auf eine, für jede Glassorte genau einzuhaltende, Temperatur gebracht worden ist — seinerseits die Glaskristallisation induziert. Die so erhältlichen glaskeramischen Artikel (opak, weiß oder gefärbt) sind in ihren mechanischen und thermischen Eigenschaften sowohl dem Glas als auch keramischem Material überlegen. (Anwendung als Laborgeräte, Isoliermaterial, Kugellager, Raketennasen usw.). (Ind. Engng. Chem. 51, 805 [1959]). – Ga. (Rd 893)

Bis-(trifluormethylthio)-quecksilber $Hg(SCF_3)_2$ (I), entsteht nach E. H. Man, D. D. Coffman und E. L. Muettterties aus CS_2 und HgF_2 bei 250 °C (72%, Fp 40 °C, $\lambda_{max} = 240 m\mu$). Bei über 300 °C wird vornehmlich $(SCF_3)_2$ gebildet. I reagiert nicht mit den meisten anorganischen und metallorganischen Halogeniden, hingegen leicht mit Alkyl- oder Aryl-halogeniden unter Bildung neuartiger Trifluormethyl-alkylsulfide und anderer Schwefelverbindungen. Ungleich vielen einfachen Quecksilber-Verbindungen mercuriert I Benzol oder Thiophen nicht. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3575 [1959]). – Se. (Rd 886)

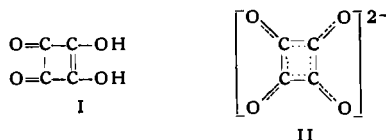
Eine systematische Untersuchung über die Korrosionsinhibition durch Propargylalkohol und dessen Derivaten in saurer Lösung veröffentlichten G. L. Foster, B. D. Oakes und C. H. Kucera. Verantwortlich für die Inhibitorwirkung ist die Dreifach-Bindung, die als anodischer Inhibitor wirkt, d. h. zwischen anodischen Stellen der Metalloberfläche und der Acetylen-Bindung tritt elektronische Wechselwirkung ein, wobei die Dreifach-Bindung als Elektronendonator funktioniert. Damit vermittelt der Inhibitor dem Metall einen Schutzfilm. Diese These konnte durch Substitutionen am Propargylalkohol-Molekül, die die Aktivität der Dreifach-Bindung schwächen, erhärtet werden. Auch die Reduktion der Dreifach-Bindung hebt die Inhibitorwirkung auf. (Ind. Engng. Chem. 51, 825 [1959]). – Ga. (Rd 892)

Ein Polyboran-carbonyl, B_4H_8CO , gewannen A. B. Burg und J. R. Spielman nahezu quantitativ aus der Reaktion



Seine Bildung (bei Raumtemperatur) geht vermutlich auf die Spaltung von B_4H_{10} in B_4H_8 - und BH_3 -Bruchstücke zurück. B_4H_8CO schmilzt bei –114 °C und siedet bei 59,6 °C. Es reagiert mit Wasser und Trimethylamin ohne CO-Abspaltung. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3479 [1959]). – Se. (Rd 851)

Diketo-cyclobuten-diol (I) gewannen S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park durch Hydrolyse von 1.3.3-Triäthoxy-2-chlor-4.4-difluorocyclobuten oder 1.2-Diäthoxy-3.3.4.4-tetrafluorocyclobuten. I ist eine dibasische Säure (Zersetzungspunkt 293 °C, $pK_2 = 2,2$), die nur wenig schwächer ist als Schwefelsäure. Nach dem IR-Spektrum (breite Bande bei 6,5 bis 7,5 μ , Verschwinden des C=C-Absorption) wird für das Anion die Struktur (II) angenommen.



Die wäßrige Lösung der Säure gibt eine intensive Purpurfärbung mit $FeCl_3$ und entfärbt Bromwasser und Kaliumpermanganat, reagiert jedoch nicht mit Phenylhydrazin. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3480 [1959]). – Se. (Rd 852)

Die Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan haben M. Newman, M. C. Caserio, J. D. Roberts und W. S. Johnson untersucht. In guten Ausbeuten soll die Methylierung bei Gegenwart katalytischer Mengen Fluoborsäure verlaufen. Prim. Alkohole sowie sek. Alkohole mit unbehinderter Hydroxyl-Gruppe geben mit Ausbeuten von 84–96 % Methyläther; bei tert. Alkoholen sowie bei sek.

Alkoholen mit mäßig behinderter Hydroxylgruppe lagen die Ausbeuten tiefer. Methyliert wurde bei 0–25 °C, indem eine Lösung von Diazomethan in Äther oder Methylenchlorid langsam zur Lösung des Alkohols in Äther oder Methylenchlorid mit 0,6–8,5 Mol% Fluoborsäure zugetropft wurde. (Tetrahedron 6, 36 [1959]). – Ost. (Rd 878)

Gesättigte Kohlenwasserstoffe aus Olefinen erhält man nach H. C. Brown und K. Murray durch Umsetzung mit $NaBH_4$ und BF_3 -Ätherat unter Stickstoff in Diäthylenglykol-dimethyläther. Das entstehende Gemisch kocht man nach Zusatz von Propionsäure 2 bis 3 h, während Äthyläther und der gesättigte Kohlenwasserstoff abdestillieren. n-Hexan erhält man so aus 1-Hexen in 91-proz. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4108 [1959]). – Hg. (Rd 914)

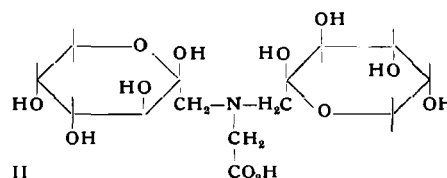
Aldehyde aus Nitrilen erhält man nach H. C. Brown, C. J. Shoaib und C. P. Garg durch Reduktion mit Lithium-triäthoxy-aluminiumhydrid, das aus 3 Mol Äthanol oder 1,5 Mol Äthylacetat und 1 Mol $LiAlH_4$ in Äther bei 0 °C dargestellt wird. Zu dieser ätherischen Lösung gibt man bei 0 °C das Nitril, läßt eine Stunde bei 0 °C stehen und zerstört überschüssiges Reduktionsmittel mit Methanol. Aliphatische Aldehyde entstehen in 70- bis 80-proz. Ausbeute, bei aromatischen Aldehyden betragen die Ausbeuten 80 bis 90 %. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 3, 9). – Hg. (Rd 836)

Die Darstellung N,N-disubstituierter Formamide gelingt nach M. B. Frankel, H. Feuer und J. Bank leicht, wenn man — nach Art der bekannten Isonitril-Reaktion primärer Amine — Chloroform mit einem sek. Amin in wäßrig-methanolischer Natronlauge 24 h unter Rückfluß kocht. Aus Dibutylamin, Diisobutylamin und Diäthylamin erhält man die entspr. Formamide in Ausbeuten von 65, 35 bzw. 40 %. (Tetrahedron Letters 1959, Nr. 7, 5). – Hg. (Rd 842)

Bestrahlung von Acetylen in wäßriger Lösung mit ^{60}Co - γ -Strahlen. J. Weiss und Mitarb. haben die Versuche in Anwesenheit und unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen. Das Wasser war nach Entgasung im Hochvakuum mit 1 atm Acetylen gesättigt worden; in Abwesenheit von Sauerstoff entstanden Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Glykolaldehyd mit G-Werten (gebildete Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie) um 0,2, sowie H_2O_2 (G = 0,5) und ein gelbweißes Polymeres. In Gegenwart von Sauerstoff (gesätt. bei 1 atm) entstanden H_2O_2 und Glyoxal in stöchiometrischen Mengen. Die Ausbeuten sind pH -abhängig, G (Glyoxal) 14 bei pH 1,2 und 7 bei pH 9; bei Zusatz von 10^{-3} Mol $FeSO_4$ steigt G (Glyoxal) auf 50. Der Mechanismus der Reaktion ist noch unklar, jedenfalls scheint Acetylen ein vorzüglicher Radikalfänger zu sein. (J. physic. Chem. 63, 862 [1959]). – Wo. (Rd 865)

Die Synthese von 1.8.(9)-p-Menthadlen-10-yl-carbinol gelang K. Suga, J. Ishii und S. Watanabe mittels Prins-Reaktion, indem Formaldehyd an p-Limonen angelagert wurde. Eine Mischung von 45,3 g Limonen (0,333 Mol), 10 g Paraformaldehyd (0,333 Mol) und 20 g Essigsäureanhydrid (0,196 Mol) wurde im Autoklaven 4 bis 5 h auf 180–190 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wäscht man mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Fraktionierte Destillation gab 20,5 g Rohacetat (29,6 % Ausbeute); reines Präparat: $Kp_{5 mm} 103$ – 107 °C, $n_D^{25} = 1,4790$. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 711 [1959]). – Ost. (Rd 897)

Bis-(D-fructosyl)-glycin. Glycin und D-Glucose reagieren beim Erhitzen in wäßriger Lösung bei alkalischem pH unter Bildung von N-Glucosyl-glycin, das durch Amadori-Umlagerung N-Carboxymethyl-1-amino-1-desoxy-fructose (I) ergibt. E. F. L. J. Anet beobachtete nun, daß diese Verbindung am sekundären N-Atom noch einmal in gleicher Weise mit Glucose reagieren kann, wobei Bis-(D-fructosyl)-glycin (II) entsteht. II kristallisiert als

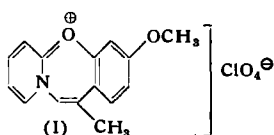


Dihydrat in farblosen Plättchen, Fp 112 °C. Beim Erwärmen seiner wäßrigen Lösung zersetzt es sich, besonders bei sauren pH -Werten, rasch unter Rückbildung von I. Das zweite Fructose-Molekül wird dabei in eine bisher nicht identifizierte Carbonyl-Verbindung überführt. Diese Reaktionsfolge bietet also einen Weg zur Umwandlung von Aldosen in reaktionsfähige

Carbonyl-Verbindungen und liefert damit eine Erklärung für die katalytische Wirkung von Aminen bei der nicht-enzymatischen Bräunung, die beim Trocknen von Früchten auftritt¹⁾. (Austral. J. Chemistry 12, 280 [1959]). — Hg. (Rd 847)

Die Synthese von Trimethylbor ausgehend von Borsäureanhydrid bzw. von anorganischen Boraten gelang J. Jyoda und J. Shihara, indem Methylaluminium-sesquichlorid $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$ zu einer beliebigen Borverbindung in inerte Atmosphäre gegeben und die Mischung anschließend mehrere Stunden unter Rückfluß gehalten wurde. Trimethylbor wurde dabei in einer Kühlfalle aufgefangen. Mit B_2O_3 als Ausgangsmaterial wurden 71,2 % Ausbeute erhalten. (Bull. Chem. Soc. Japan 32, 304 [1959]). — Ost. (Rd 896)

Ein neues heterocyclisches System wurde von C. K. Bradsher und R. E. Le Bleu dargestellt. 1-Acetyl-2-(3-methoxyphenoxy)-pyridiniumjodid wurde in das Chlorid überführt, welches durch



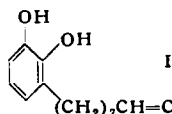
5-stündiges Kochen in Salzsäure in I übergang, das in 17-proz. Ausbeute als Perchlorat isoliert wurde (Fp 262–263 °C). Analog wurde der Äthyläther erhalten; Fp des Perchlorates 191–192 °C. (Chem. and Ind. 1959, 1126). — Ost. (Rd 894)

Triphenylphosphonium-cyclopentadienyl-Metall-Komplexe wurden von E. W. Abel, Apar Singh und G. Wilkinson durch direkte Einwirkung von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-hexacarbonyl auf Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid in siedendem Äthylenglycol-dimethyläther dargestellt. Die Verbindungen wurden in etwa 60-proz. Ausbeute als feine gelbe Kristalle aus Chloroform-Leichtbenzol erhalten. Sie sind löslich in Chloroform und in Benzol, dagegen in Wasser unlöslich. (Chem. and Ind. 1959, 1067). — Ost. (Rd 895)

Die biochemische Wirkung von Chlor-tetracyclin besteht nach K. Yagi und Mitarb. in der Hemmung von Flavin-Enzymen durch Komplex-Bildung mit der prosthetischen Gruppe. Sie beobachteten, daß das Antibiotikum die Fluoreszenz von Flavin-adenindinucleotid (FAD) löscht und in vitro das Enzym D-Aminosäure-Oxydase hemmt, indem es mit dem Enzymprotein um ungebundenes FAD konkurriert. Aus der Enzym-Hemmung wurde für den Chlortetracyclin-FAD-Komplex eine Dissoziations-Konstante von $3,9 \cdot 10^{-4}$ berechnet, aus der Fluoreszenz-Löschung (bei anderem p_H und anderer Temperatur) ein Wert von $1,1 \cdot 10^{-6}$. Die klinische Beobachtung, daß Chlortetracyclin-Gaben als Nebenerscheinung eine Ariboflavinosis hervorrufen, stimmt hiermit überein. (Biochim. biophys. Acta 34, 372 [1959]). — Hg. (Rd 844)

Die biochemische Ursache der vererbaren Methaemoglobinämie, einer Krankheit, bei der 5 bis 60 % des Haemoglobins als Methaemoglobin, d. h. mit dreiwertigem Eisen, vorliegen, ist nach E. Scott und Isabelle V. Griffith das Fehlen eines DPN-abhängigen Enzyms in den roten Blutkörperchen, das normalerweise die Reduktion $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ katalysiert. Daß trotzdem nicht das gesamte Haemoglobin Fe^{3+} enthält, ist auf einen unabhängigen, langsameren Reduktionsmechanismus zurückzuführen, in dem offenbar Ascorbinsäure als Wasserstoffüberträger eine Rolle spielt. (Biochim. biophys. Acta 34, 584 [1959]). — Hg. (Rd 845)

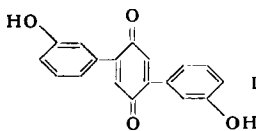
Uruschenin, ein ungesättigtes Brenzkatechin-Derivat und der allergenische Stoff des amerikanischen Gift-„Efeu“ (*Rhus toxicodendron* u. a.) synthetisierten B. Loev und Ch. R. Dawson. 1-Chlor-tetradecin-7 wurde zu dem entsprechenden cis-Olefin (Pd/CaCO₃ nach Lindlar) hydriert und zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Reaktion mit 2,3-Dibenzoxyl-benzaldehyd lieferte den erwarteten Alkohol (80 %, $n_D^{20} = 1,5549$, $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ m}\mu$), aus dem durch Abspaltung von Wasser durch Erhitzen mit KHSO_4 sowie Hydrierung der konjugiert zum Benzolring entstehenden Doppelbindung mit Na/Butanol unter gleichzeitiger



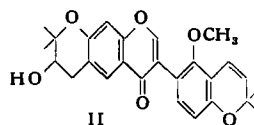
Spaltung der Benzyläther-Gruppierungen das Uruschenin (I) in guter Ausbeute erhalten wurde ($K_{p,0.8} = 207\text{--}208^\circ\text{C}$). I, 3-(Pentadecenyl-8'-)-brenzkatechin ($n_D^{20} = 1,5081$) polymerisiert leicht und gibt mit FeCl_3 augenblicklich Grünfärbung, mit methanolischem Bleiacetat eine weiße Fällung. Auf der Haut erzeugt es Blasen. (J. org. Chemistry 24, 980 [1959]). — Se. (Rd 885)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 71, 534 [1959].

Die Konstitution von Volucrisporin, einem neuen Pilzfarbstoff aus dem Mycel des Hyphomyceten *Volucrispora aurantiaca* klärten P. V. Divekar, G. Read und L. C. Vining auf. Die Verbindung, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Fp 300 °C, rote, rhombische Platten, bildet mit Zn-Essigsäure eine leicht zurückoxydierbare Dihydro-Verbindung, die manchmal zusammen mit dem Farbstoff vorkommt, ein Diacetat (Fp 223 °C), einen Dimethyläther (Fp 172–174 °C), ein Leukotetraacetat (Fp 161–162 °C), bei der Zn-Staub-Destillation p-Terphenyl und mit alkalischem H_2O_2 m-Hydroxybenzoesäure. Volucrisporin hat hiernach die Konstitution I. Der Dimethyläther wurde synthetisch aus Benzochinon durch Arylierung mit diazotiertem m-Anisidin erhalten. I ist das erste bei niedrigen Pilzen angetroffene Terphenyl-chinon-Derivat. (Chem. and Ind. 1959, 731). — Ma. (Rd 870)



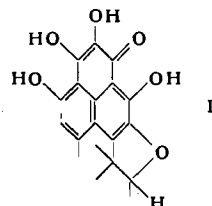
Die Konstitution von Mundulon, einem neuen Isoflavon-Typ, klärten B. F. Burrows, N. Finch, W. D. Ollis und I. O. Sutherland auf. Mundulon, ein Inhaltsstoff der Rinde von *Mundulea sericea*,



$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_6$, Fp 180 °C, $[\alpha]_D^{25} -11.5^\circ$ (CHCl_3) muß nach ihren Befunden die Struktur I besitzen. (Proceedings chem. Soc. 1959, 150). — Ma. (Rd 857)

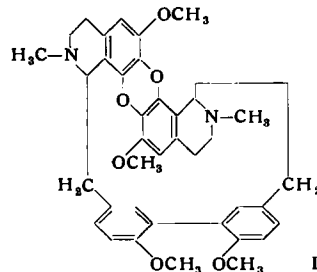
Die Aminosäure Albizzin, die 1958 von Gmelin und Mitarbeitern in einer Reihe von Mimosaceen aufgefunden worden war, konnte von A. Kjaer, P. O. Larsen und R. Gmelin als L-2-Amino-3-ureidopropionsäure identifiziert werden, indem Albizzin in N-Benzoyl-albizzin-methylester überführt wurde (Fp 171–174 °C), der in allen Eigenschaften mit synthetisch gewonnenen L-2-Benzamido-3-ureido-propionsäure-methylester übereinstimmte. (Experientia 15, 253 [1959]). — Ost. (Rd 860)

Die Konstitution von Atrovenetin klärten D. H. R. Barton, P. de Mayo, G. A. Morrison und H. Raistrick auf. Atrovenetin, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_6$, das kürzlich aus dem Schimmelpilz *Penicillium atrovenetum* isoliert



wurde, ist ein substituiertes 9-Hydroxy-perinaphthenon der Konstitution I (oder tautomere Form). (Tetrahedron 6, 48 [1959]). — Ma. (Rd 873)

Die Konstitution von Tillacorin, dem ersten bekannten Bis-benzyl-isochinolin-Alkaloid, klärten B. Anjaneyulu, K. W. Gopinath, T. R. Govindachari und B. R. Pai auf. Das Alkaloid, $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_8$, Fp 271–272 °C, enthält ein Dibenzo-dioxin-System, bildet ein Methojodid, in Gegenwart von NaOCH_3 in sied. Methanol ein O-Methyl-dimethojodid, dessen Oxydation mit KMnO_4 2,2'-Di-methoxy-5,5'-dicarboxy-diphenyl, Fp 340 bis 342 °C, liefert. Für O-Methyl-tillacorin ergibt sich hieraus die angegebene Konstitution. (Chem. and Ind. 1959, 702). — Ma. (Rd 808)



Mit der Identifizierung von Alkaloiden in Tabakrauch von Burley-Zigaretten befaßt sich L. D. Quin. In den Rauchextrakten wurden durch Kombination gas- und papierchromatographischer Verfahren mit UV-Spektroskopie folgende Alkaloide festgestellt: (Die Zahlen in der Klammer bedeuten μg Alkaloid pro abgerauchte Zigarette) Myosmin (88); Nicototin (88); Anabasin (11); Anatabin (14); 2,3'-Dipyridyl (7); Cotinin (57). Zum Vergleich: Nicotin 5,1 mg. (J. org. Chemistry 24, 914 [1959]). — Gg. (Rd 889)