

Summary

The bacteriostatic activity of 8-hydroxyquinoline on tubercle bacilli growing in Lockemann medium is shown to be increased by Cu^{++} and decreased by Co^{++} . In addition, extracts with Vitamin B_{12} -like activity have been obtained both from the culture filtrate of tubercle bacilli (H_{37}R_v) and the bacilli themselves. Vitamin B_{12} does not affect the activity of 8-quinolinol.

The activity of *p*-aminosalicylic acid on cultures of tubercle bacilli is increased by Cu^{++} only in Kirchner medium. In the presence of PAB the tuberculostatic activity of PAS, with or without inclusion of Cu^{++} , is abolished.

Über einen papierchromatographischen Nachweis von Cu^{++} neben Co^{++}

Die Beobachtung, daß die Aktivität gewisser als Metallkomplexbildner bekannter Verbindungen auf Tuberkelbazillen und Staphylokokken durch die Gegenwart von Metallionen beeinflusst wird¹ und daß hierbei unter bestimmten Bedingungen ein Antagonismus zwischen den Ionen Co^{++} und Cu^{++} zu beobachten ist², machte es notwendig, analytisch Co^{++} neben Cu^{++} in kleinsten Konzentrationen nachzuweisen.

Die Möglichkeit, die Papierchromatographie auch für anorganische Ionen nutzbar zu machen³, veranlaßte uns, eine solche Methode zum Nachweis von Co^{++} neben Cu^{++} auszuarbeiten.

Die Trennung der in Form der Azetate vorliegenden Co^{++} und Cu^{++} gelingt in Anlehnung an die Angaben von POLLARD, McOMIE und ELBEH⁴. Als bestes Lösungsmittelgemisch erwies sich bei unseren Versuchen die nicht wässrige Phase einer Mischung, hergestellt aus 100 cm^3 Butanol, 50 cm^3 Eisessig, 20 cm^3 Azetessigesther, 150 cm^3 Wasser⁵.

Gegenüber dem von POLLARD u.a. verwendeten System ist die Menge des Eisessigs und des Azetessigesters in unserer Mischung größer, da sich zeigte, daß auf diese Weise bedeutend schärfere Chromatogramme zu erzielen sind. Für die Bereitung des Gemisches wurden die Komponenten längere Zeit geschüttelt und nach mehrstündigem Stehen die Phasen getrennt. Es wurde mit der nicht wässrigen Phase aufsteigend bei Zimmertemperatur chromatographiert. Versuchsdauer 24 Stunden.

Für den Nachweis der Co^{++} und Cu^{++} wählten wir die schon früher von uns für chromatographische Versuche benutzte Violursäure⁶, die mit Co^{++} zunächst einen grüngefärbten, nach 1–2 Tagen einen gelbgefärbten Farbfleck und mit Cu^{++} einen gelbbraungefärbten Farbfleck gibt.

Bei der angegebenen Arbeitsweise gelingt es, Co^{++} und Cu^{++} in Mengen von 0,3 γ mit Sicherheit nebeneinander nachzuweisen.

¹ E. SORKIN, W. ROTH und H. ERLÉNMEYER, Exper. 7, 64 (1951); daselbst weitere Literatur. – E. SORKIN und W. ROTH, Helv. chim. acta 34, 427 (1951). – W. ROTH, F. ZUBER, E. SORKIN und H. ERLÉNMEYER, Helv. chim. acta 34, 430 (1951).

² E. SORKIN, W. ROTH, V. KOCHER und H. ERLÉNMEYER, Exper. 7, 257 (1951).

³ Siehe zum Beispiel J. J. M. ELBEH, F. H. POLLARD und J. F. W. McOMIE, Trans. Faraday Soc. Discussions 7, 183 (1950).

⁴ F. H. POLLARD, J. F. W. McOMIE und J. J. M. ELBEH, Nature 163, 292 (1948).

⁵ Die drei Präparate wurden von der AG. vorm. B. Siegfried, Zofingen, bezogen.

⁶ H. ERLÉNMEYER und W. SCHÖNAUER, Helv. chim. acta 24, 878 (1941). – H. ERLÉNMEYER und J. SCHMIDLIN, Helv. chim. acta 24, 1213 (1941).

Interessant war bei dieser Arbeitsweise das Verhalten der Co^{++} . In allen Versuchen bilden die Co^{++} drei dicht untereinander liegende, aber deutlich abgesetzte Farbflecken (Fig. 1) mit den R_f -Werten 0,51, 0,46 und 0,40, von denen wir vermuten, daß sie verschiedenen Solvatkomplexen des Co^{++} zuzuordnen sind¹.

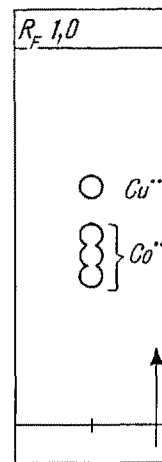


Fig. 1.

Erwähnt sei noch, daß unter den angegebenen Bedingungen Cu^{++} einen R_f -Wert von 0,64 zeigt.

Violursäure, die mit fast allen Kationen charakteristisch gefärbte Salze bildet, eignet sich auch für den papierchromatographischen Nachweis anderer Metallionen, worüber wir später berichten werden.

H. v. HAHN, E. SORKIN und H. ERLÉNMEYER

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel, den 15. März 1951.

Summary

The paperchromatographic identification of a mixture of Co^{++} and Cu^{++} is reported. The chromatogram is developed with violuric acid.

¹ Diese Aufspaltung ist charakteristisch für das angegebene Gemisch und fehlt bei anderen Systemen; siehe auch J. BJERRUM, Metal Amine Formation in Aqueous Solution (Kopenhagen 1941); G. SCHWARZENBACH, Angew. Chem. 62, 218 (1950).

Note on the Preparation of Radioactive Hydrocyanic Acid

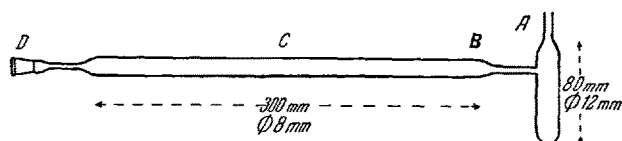
In order to synthesize L- and D-alanine-1- C^{14} , with BaC^*O_3 as the starting material, we followed the procedure given by LOFTFIELD¹ for the preparation of the required radioactive hydrocyanic acid. However, in spite of repeated attempts, we failed to obtain an equal distribution of the potassium as a mirror on the wall of the tubes. Following the directions of OLYNYK et al.², giving a modification of the original procedure, only slightly better results were obtained.

This difficulty was surmounted by evaporating a solution of potassium in liquid ammonia. We proceeded as follows: Small pieces of potassium were weighed

¹ R. B. LOFTFIELD, Nucleonics 1, 56 (1947); compare R. D. CRAMER and G. B. KISTIAKOWSKY, J. Biol. Chem. 137, 549 (1941).

² P. OLYNYK, D. B. CAMP, A. M. GRIFFITH, S. WOISLOWSKI, and R. W. HELMKAMP, J. Org. Chem. 13, 467 (1948).

under petrol ether and a quantity of about 1,4 g brought into a Pyrex-apparatus (see figure), filled with dry, oxygen-free nitrogen. The tube was then sealed off at *A* and afterwards connected by a ground glass joint *D* to a vacuum-line. After evaporation of the petrol ether the potassium was carefully distilled at a pressure of 0,02 mm into *C*, where it was deposited as a compact mass at the entrance of the tube. The tube was filled—after cooling—with nitrogen and then sealed off at *B*. It was now placed vertically in a mixture of dry-ice and acetone, and half filled with liquid ammonia in which the potassium immediately dissolved. The tube was then removed from the Dewar vessel and rotated nearly horizontally. The ammonia evaporated and after some experience it was possible in this way to obtain a thin film of potassium over the greater part of the tube. Before the ammonia had evaporated completely the tube was reconnected to the vacuum-line. C^*O_2 —obtained from 1 mmol of BaC^*O_3 with concentrated H_2SO_4 —and a measured volume (2 mmol) of dry, gaseous NH_3 were then condensed in the tube in the normal manner, and the remainder of the process was carried out according to the directions of LOFTFIELD.



From four experiments, carried out with inactive $BaCO_3$ the yields of HCN—estimated by titration with $AgNO_3$ —were respectively 92·7, 92·7, 89·2 and 89·5%. The DL-alanine prepared by a Strecker synthesis with HC^*N , showed approximately 26% of the theoretically possible radioactivity.

We are indebted to the U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, for the radioactive BaC^*O_3 .

The author is grateful to Professor F. KÖGL for his suggestions and advice in this work.

J. A. Bos

Laboratory for Organic Chemistry, University of Utrecht, November 27, 1950.

Zusammenfassung

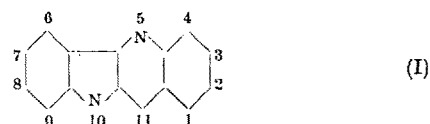
Die Methode von LOFTFIELD zur Darstellung von radioaktiver Blausäure gab in verschiedenen Laboratorien bei der Nacharbeitung schwankende Ergebnisse. Die Ausführungsform ließ sich verbessern, indem der benötigte Kaliumspiegel durch Abdampfen einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak erzeugt wurde.

The Effect of Substituents on the Ultra-Violet Absorption Spectrum of Quindoline

Spectroscopic studies in the quindoline series (I) initiated by one of us (E. G.¹) in connection with work on the constitution of the alkaloid cryptolepine and of other alkaloids, have now been extended to some derivatives of (I) prepared in collaboration with S. J. HOLT². The spectra recorded were all measured in ethanolic solution employing a Beckman spectrophotometer Modell DU.

¹ E. GELLÉRT, RAYMOND-HAMET, and E. SCHLITTLER, *Helv. chim. acta* 34, 642 (1951). – E. SCHLITTLER and H. SCHWARZ, *Helv. chim. acta* 33, 1463 (1950). – H. SCHWARZ, *Exper.* 6, 330 (1950). – H. SCHWARZ and E. SCHLITTLER, *Helv. chim. acta* 34, 629 (1951). – E. GELLÉRT and H. SCHWARZ, *Helv. chim. acta* 34, 779 (1951).

² S. J. HOLT and V. PETROW, *J. Chem. Soc.* 1947, 607; 1948, 919.



The introduction of a chromophoric group such as carboxyl into position 11 of quindoline leads to a bathochromic shift made evident by comparing curves *d*, figures 1 and 2. The effect produced by a carbonamido (curve *c*, fig. 2) closely parallels that of carboxyl. Nitrile and carbomethoxy, however, produce further shifts of the maxima towards longer wave length (curves *b* and *a*, fig. 2).

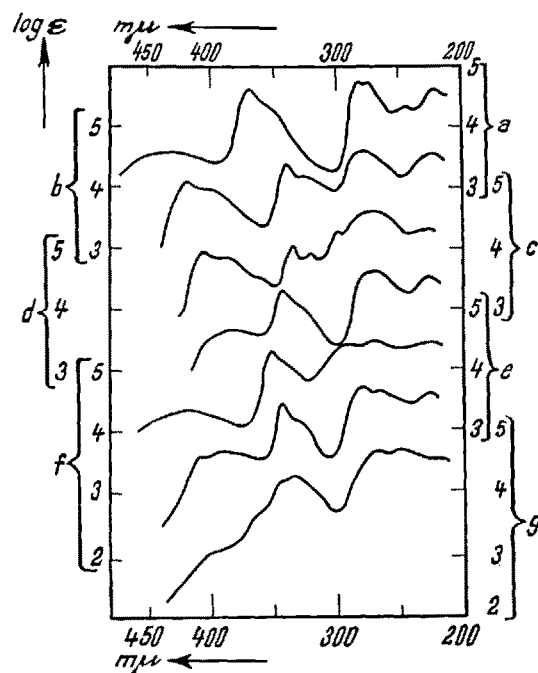


Fig. 1. – *a* Cryptolepine-salt; *b* 11-Aminoquindoline methiodide; *c* 11-Aminoquindoline; *d* Quindoline; *e* 7-Aminoquindoline; *f* 7-Bromoquindoline; *g* 7-Bromo-10-acetylquindoline.

A bathochromic shift is likewise produced by introduction of an amino-group into position 7 of (I) (curve *e*, fig. 1). The maximum at 240 $m\mu$, however, is now hardly evident, whilst marked differences in the intensities of the absorption bands are apparent. The introduction of bromine into position 7 (curve *f*, fig. 1) (see also the curves *f* and *g*, fig. 2), in contrast, has less effect upon the absorption spectrum, although the displacements produced are more evident at the longer wave lengths. Acetylation leads to the formation of the 10-acetyl-derivative (curve *g*, fig. 1), the spectrum of which, though similar to (curve *f*, fig. 1) in general character, is now shifted *in toto* to shorter wave lengths.

The introduction of an amino-group in position 11 produces a marked change in the character of the absorption spectrum, which now shows two well defined maxima in the 300–350 $m\mu$ region (curve *c*, fig. 1). One of these is still present as an inflection in the corresponding methiodide (curve *b*, fig. 1). A somewhat similar effect has been recorded by E. J. KING, M. GILCHRIST, and A. L. TARNOKY¹ in the 5-amino-acridine series, and

¹ E. J. KING, M. GILCHRIST, and A. L. TARNOKY, *Biochem. J.* 40, 706 (1946).