

Die prinzipielle Eignung dieser Methode für den angestrebten Zweck zeigte sich bei der erstmalig gegückten **Synthese des Ascaridols** (I), des wirksamen Prinzip des amerikanischen Wurmsamens, das in der belichteten Pflanze folgendermaßen entstehen dürfte: α -Terpinen und Sauerstoff lagern sich nach Art einer Dien-Synthese zusammen zu Ascaridol unter der photooxigenisierenden Wirkung des fluorescierenden Chlorophylls, wobei das α -Terpinen (II) während der Reaktion in einer solchen Verdünnung vorliegt, daß die Bildung des monomeren Peroxyds, also des Ascaridols, gegenüber der polymerisierenden Autoxydation stark in den Vordergrund tritt. So ließen sich Ascaridol sowie weitere Peroxyde vom selben Typ, in vitro synthetisieren. Die Konstanten des höchstgereinigten Ascaridols wurden neu bestimmt und einige neue Reaktionen des Ascaridols mitgeteilt.



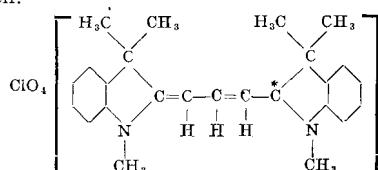
RUNDSCHEU

Die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge wird unter dem Einfluß des im Rotor auftretenden hydrostatischen Druckes infolge der Dichte- und Viscositätsänderung bei organischen Lösungsmitteln nicht unerheblich beeinflußt, wie Mosimann und Siegner am Aceton zeigen. Es müssen also je nach der Entfernung vom Rotationszentrum Korrektur-Faktoren angebracht werden. — (Helv. chim. Acta 27, 1123 [1944].) (63)

Daß die Objekte im Übermikroskop bis 300° heiß werden können, berechnen B. v. Borries u. W. Glaser (der Einfluß der Wärmeabstrahlung wird voll, der der Ableitung zum Folienrand in 1. Ordnung berücksichtigt). Von einer Objektkühlung durch flüssige Luft darf man nicht allzuviel erwarten, wie sich errechnen läßt. Versuche haben aber ergeben, daß, wenn die Elektronenbelastung von sehr kleinen Werten an nur langsam steigt, selbst relativ empfindliche Objekte so hohe Temperaturen aushalten, so daß eine wissenschaftliche Auswertung der Bilder doch möglich ist. Es wird an Hand eines übermikroskopischen Bildpaars sehr eindrucksvoll gezeigt, daß Diphtheriebakterien auf einer Zaponlackfolie, die bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr 10 min auf 300° erhitzt werden, sich dabei nicht wahrnehmbar verändert haben. — (Kolloid-Z. 106, 123 [1944].) (15)

Die Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern beschreibt R. Klement. Man füllt in Wasser vorgequollenen Wofatit KS in ein mit großporiger Glasfritte versehenes Glasrohr und gießt das nach der Fällung mit H_2S erholtene salzaure, zuerst zur Trockne eingedampfte und dann mit HCl wieder aufgenommene Filtrat auf die Säule auf. Der Wofatit bindet alle Kationen, während die abfließende Lösung alle Anionen mit der Phosphorsäure enthält. Die Kationen werden daraus mit Salzsäure freigemacht und der weiteren analytischen Trennung unterworfen, während gleichzeitig der Austauscher wieder in den Arbeitszustand versetzt ist. Das Verfahren wurde mit Vorteil sowohl bei wissenschaftlichen Arbeiten, als auch im Anfängerunterricht angewandt. — (Z. analyt. Chem. 127, 2 [1944].) (52)

Astraphloxin-perchlorat als Eichsubstanz für spektrographische Zwecke, $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$, empfehlen v. Halban u. K. Wieland sowohl für den sichtbaren als auch den ultravioletten Spektralbereich.



Vorteile: Breite Maxima und Minima mit genügend großen Werten des Extinktionskoeffizienten, geringer Temperatureinfluß auf das Adsorptionsspektrum, rein im Handel erhältlich, ungelöst praktisch unbegrenzt haltbar, in wässriger Lösung monatelang. Es folgen einige Kurvendaten:

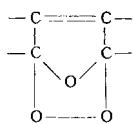
	$\lambda(\text{\AA})$	$\log \epsilon$		$\lambda(\text{\AA})$	$\log \epsilon$
Hg	5461	5,045	max	5100	4,940
max	5400	5,160	min	3775	1,675
min	5175	4,910	max	2775	4,055
			min	2360	3,470

(Helv. chim. Acta 27, 1032 [1944].) (69)

Fluorenylidide, Vertreter eines neuen Verbindungstyps, werden von Wittig u. Felletschin dargestellt und untersucht. Aus

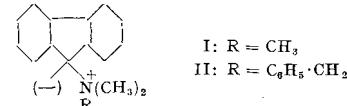
ridols wurden neu bestimmt und einige neue Reaktionen des Ascaridols mitgeteilt.

Nimmt man unter den geschilderten Bedingungen die Photooxydation von Furan, 2-Methyl-furan und 2,5-Dimethyl-furan usw. vor, so treten tatsächlich die gewünschten Furan-Sauerstoff-Dien-Addukte der Zusammensetzung $\text{Fur}-\text{O}_2$ und der Struktur



auf. Nach ihren Reaktionen können sie aber bei der reinen Autoxydation von Furancarbonsäuren nicht auftreten; sie besitzen die Struktur von Ozoniden und benehmen sich in jeder Hinsicht als solche. Es liegt also der einzigartige Fall vor, daß Ozonide gebildet werden lediglich durch eine Anlagerung von Sauerstoff. Vorr. diskutiert die Formulierung des bei der Autoxydation von Furancarbonsäuren angenommenen Primärperoxyds der Zusammensetzung $\text{Fur}\cdot\text{O}_2$ und hält eine nur durch Elektronenformeln formulierbare Anlagerung der Sauerstoff-Molekeln an den Äther-Sauerstoff des Furans für wahrscheinlich.

Fluoren und N-Brom-succinimid wird 9-Fluorenylbromid gewonnen, daraus 9-Fluorenyl-trimethylammoniumbromid, daraus mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ das Fluorenylidid I, d. h. ein inneres Ammonium-Salz mit einem negativ geladenen Kohlenwasserstoff-Rest als Anion. In diesem Stoff wurde erstmalig eine semipolare Doppelbindung zwischen C und N festgestellt, also zwischen Elementen,

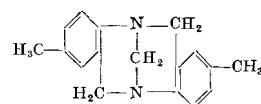


die sich im elektrochemischen Charakter nahestehen. I ist unter N_2 beliebig haltbar und zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ in unbekannter Weise; es addiert halogenierte Kohlenwasserstoffe wie CH_3J , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$. Weiter wurde (9-Fluorenyl)-benzyldimethylammoniumbromid dargestellt; es läßt sich nach Stevens mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ fast quantitativ in (9-Benzyl-fluorenyl)-dimethylamin umlagern, wobei die intermediär auftretende rote Farbe auf das Fluorenylidid II als Zwischenprodukt hindeutet. Dagegen ließ sich I nicht entsprechend umlagern. — (Liebigs Ann. Chem. 555, 133 [1943].) (149)

Die Spaltung einer Verbindung mit asymmetrischen dreiwertigen Stickstoff-Atomen in stabile optische Antipoden ist zum ersten Male V. Prelog und P. Wieland gelungen, und zwar durch chromatographische Adsorption der Trögerschen Base an optisch aktiven Adsorptionsmitteln. (Durch Mahlung in einer Eisenkugelmühle aktiviertes d-Lacton-Hydrat adsorbierte die links drehende Base stärker.) Die Fraktionen zeigten

$$[\alpha]_D^{17} = +75^\circ \text{ bis } -52^\circ.$$

Die Kristallivate waren recht stabil. Die Trögersche Base enthält keine asymmetrischen C-Atome, besitzt aber zwei asymmetrische N-Atome, deren Durchschwingen durch die Substituentenebenen aus sterischen Gründen nicht wahrscheinlich ist, welche



Erscheinung bisher die erfolgreiche Spaltung von Verbindungen mit asymmetrischem dreifach gebundenen Stickstoff nicht gestattet hatte. — (Helv. chim. Acta 27, 1127 [1944].) (70)

Eine neue Synthese der Bernsteinsäure wurde von M. S. Kharasch u. M. T. Gladstone durchgeführt. Acetylperoxyd wird langsam in Eisessig von $95-100^\circ$ eingetropft, wobei CH_4 und CO_2 entweichen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibt Bernsteinsäure. Isobuttersäure gibt analog Tetramethyl-bernsteinsäure, Chloressigsäure meso-Dichlor-bernsteinsäure. Die Vff. vermuten folgenden Mechanismus: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2$; $\text{CH}_3\cdot\text{COOH} + \text{CH}_3^- = \text{CH}_4 + -\text{CH}_2\text{COOH}$; $2 -\text{CH}_2\text{COOH} = (-\text{CH}_2\text{COOH})_2$. — (J. Amer. chem. Soc. 65, 15 [1943].) (36)

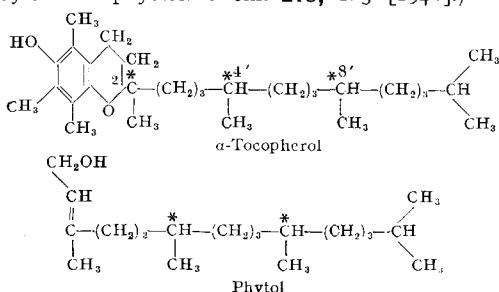
Die Trennung isomerer Kresole und Xyleneole gelingt nach einem von D. R. Stevens am Mellon-Institut in Pittsburgh entwickelten Verfahren durch Alkylierung der Gemische mit Isobutylene, Trennung der Komponenten durch fraktionierte Destillation und anschließende Entalkylierung. — (Chem. Trade J. chem. Engr. 118, 92 [1943].) (37)

Eine neue Farbreaktion für Phenole beschreibt *E. Emerson*. Phenole geben in Anwesenheit von Oxydantien in alkalischer Lösung mit Amino-antipyrin stark gefärbte Verbindungen. p-Alkyl-Aryl-, -Benzoylphenole zeigen keine Reaktion, dagegen Verbindungen mit p-ständigen OH-, CH_3O -, COOH-, SO_3H Gruppen, wobei diese eliminiert werden. Naphthole und Oxychinoline, ferne Barbitursäure geben ebenfalls die Reaktion, die von großer Empfindlichkeit ist. — (J. org. Chemistry 8 417 [1943].) (34)

Thalliumsalze von Sulfosäuren eignen sich nach *H. Gilman* u. *R. K. Abbott jun.* zu deren Identifizierung. Die gut kristallisierten Salze werden aus den freien Sulfosäuren mit TiO_2 oder den Na-Salzen mit Thalliumformiat erhalten. — (J. Amer. chem. Soc. 65, 123 [1943] Brit. chem. Abstr. Nr. 6, A II, 157 [1943].) (50)

Einen neuartigen Sesquiterpenkohlenwasserstoff aus der Blätteröl von Cedrus atlantica Manetti isolieren *L. Ruzicka* *H. Schinz* u. *P. H. Müller*. Er ist verschieden von dem aus dem Holz erhältlichen rechtsdrehenden Cadinen, obwohl die Dihydrochloride beide den gleichen Schmelzpunkt haben (117—118°). Der Dichte und Lichtbrechung nach gehört das neue Sesquiterpen zum Typus der Hydronaphthaline. Es scheint, daß die Doppelbindungen innerhalb der Ringe liegen und daß keine Methylen- oder Isopropyliden-Gruppe vorhanden ist (Oxydationsversuche). Durch Dehydrierung wurde hauptsächlich 1,6-Dimethyl-naphthalin erhalten, außerdem Tri-nitrobenzolate, aus denen ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, F. 81—82° gewonnen wurde. Während alle bisher bekannten Dehydrierungsprodukte natürlicher bicyclischer Sesquiterpene eine bis zwei CH_3 -Gruppen und eine Isopropyl-Gruppe als Seitenkette enthalten, scheint die Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ mehr als 3 Substituenten, etwa 4 oder 5, zu besitzen, wie der Vergleich des UV-Absorptionsspektrums mit denen anderer substituierter Naphthaline ergab. — (Helv. chim. Acta 27, 195 [1944].) (11)

Die Frage, ob das natürliche Phytol mit seinen zwei asymmetrischen Kohlenstoff-Atomen als einer der 4 möglichen einheitlichen Antipoden oder als ein Racemgemisch in der Natur vorkommt, wird von *Karrer* u. Mitarb. namentlich in Hinblick auf die genetischen Beziehungen zu den **Vitaminen E und K** erneut untersucht (Helv. chim. Acta 26, 1741, 1750 [1943]). Es zeigt sich, daß die Pflanze sowohl racemisches als auch ein schwach rechtsdrehendes Phytol aufbaut, welches zumindest an einem der beiden Asymmetriezentren optisch einheitlich zu sein scheint. Synthetisch bereitete α -Tocopherole mit sterisch verschiedenen Phytolen (einem vollracemischen, synthetischen, einem natürlichen, rechtsdrehenden und einem aus natürlichem d-(+)-Citronellol aufgebauten linksdrehenden Phytol) sind in ihren physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften nicht zu unterscheiden. Das natürliche α -Tocopherol ist zwar in fast allen seinen Eigenschaften diesen synthetischen Verbindungen äußerst ähnlich, der Schmelzpunkt seines Allophansäureesters liegt aber 10° tiefer. Da alle synthetischen Tocopherole an C_2 racemisch sind und der Einfluß einer Asymmetrie an C_4 und C_8 offenbar verschwindend klein ist, dürfte das natürliche α -Tocopherol eine an C_2 optisch einheitliche (d- oder l-) Form sein. Daß auch die Seitenkette des natürlichen α -Tocopherols nicht aus einem racemischen Phytol aufgebaut ist, hat schon *E. Fernholz* durch Abbau bewiesen („Fernholzsäure“ mit 16 C-Atomen ist optisch aktiv). — (W. John, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 273, 225 [1942].)



Die Wirksamkeit der E-Faktoren wird durch die verschiedenen konfigurativen Anordnungen an den Kohlenstoff-Atomen 2, 4' und 8' nicht merklich verändert. Strukturelle Veränderungen in der Seitenkette dagegen führen in allen Fällen zu meist erheblichen Aktivitätsverlusten. (172)

Zwei neue moschusartig riechende Steroide aus Schweinestestes-Extrakten¹⁾ isolieren *Prelog* u. *Ruzicka*, u. zw. Δ^{16} -Androsten-ol-(3 α) (I) und Δ^{16} -Androsten-ol-(3 β) (II). Der Geruch ähnelt z. B. dem des Zibetons, das ebenfalls ein Ringsystem mit 17 Gliedern, doch ohne Brückenbindungen, aufweist. I und II sind neben Testosteron die einzigen Steroide der C₁₉-Reihe, die bisher aus Testes-Extrakten isoliert wurden. Die Konstitution wurde durch Partialsynthese aufgeklärt. Androstan-ol-(17 β)-on-(3)-hexahydrobenzoat tieferte im N₂-Strom bei 300° Hexahydrobenzoësäure und Δ^{16} -An-

¹⁾ Über weitere kristallinische Verbindungen aus Schweinehoden-Extrakten vgl. die Rundschau-Notiz diese Ztschr. 56, 166 [1943].

drosten-ol-(3), aus dem durch Reduktion mit Al-Isopropylat nach Meerwein-Ponndorf ein Gemisch aus I + II entstand. Mittels Digitonin wird nur II ausgefällt und dadurch von I getrennt. — (Helv. chim. Acta 27, 61, 66 [1944].) (8)

Eine neue einfache präparative Methode zur chromatographischen Trennung von Aminosäuren nach *Koschara* gestattet bereits heute, aus Eiweiß 8—10 Aminosäuren in einem Chromatogramm kristallisiert darzustellen, und erstrebt, die Aminosäuren vollständig zu erfassen. Als Adsorbens dient mit H_2S aktivierte Aktivkohle, als Chromatogramm-Milieu 2n HCl; Arbeitstemperatur: —10 bis 0°. Wesentlich und neu ist auch das Verhältnis Adsorbens : Substanzmenge wie rd. 4 : 1; dadurch wird die präparative Aminosäuren-Darstellung mit einfachsten Mitteln erst möglich. Bei wenig haftenden Aminosäuren werden die Chlorhydrate in alkoholisch-acetonischer Lösung chromatographiert. Die Fraktionen der salzauren Kohlenfiltrate werden zur Trockne eingedampft, die Rückstände mit Alkohol aufgenommen. Die Chlorhydrate kristallisieren z. T. sofort, z. T. nach mehr oder weniger Zusatz von Aceton, oder sie werden als freie Aminosäuren aus der alkoholischen Lösung mit Anilin gefällt. — (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 55 [1944].) (56)

Beim Abbau der Aminosäuren im Gehirn werden nicht nur 1-G-utaminsäure, sondern auch 1- u. d- Alanin, l- und d-Valin, l- und d-Leucin und l- und d-Asparaginsäure oxydativ desaminiert. — (Edbacher u. Wiss. Helv. chim. Acta 27, 1060 [1944].) (62)

Penicillin B, eine neue antibakterielle Substanz, wurde neben Penicillin aus Kulturen von *Penicillium notatum* durch *E. A. Doisy* u. Mitarb. isoliert. Es ist löslich in H_2O , dagegen nicht in organischen Solventien. Es hat eiweißartigen Charakter. Seine antibakterielle Wirkung ist außerordentlich stark sowohl gegen Gram-positive als auch -negative Organismen. Sie scheint in Abhängigkeit von der Gegenwart gewisser Kohlenhydrate zu stehen. — (J. biol. Chemistry 147, 47 [1943].) (35)

Zur Behandlung von Prostata-Krebs mit östrogenen Stoffen wurden in letzter Zeit besonders in England und Amerika Versuche angestellt, die aussichtsreich erscheinen. Androgene Stoffe aktivieren die Prostata oder die Tumorzellen; in der Annahme einer hormonalen Genese des Krebses beseitigte man die androgenen Stoffe, zunächst durch Kastration, und versuchte dann, sie durch östrogene Stoffe zu neutralisieren (Dodds, Huggins). Das Befinden besserte sich auffallend. Sämtliche Beschwerden schwanden; doch äußerte ein deutscher Forscher, von einer Heilung dürfte doch nicht die Rede sein, sondern der Exitus sei, wie üblich, nach 2—4 Jahren durch Lebermetastasen zu erwarten. Das Follikelhormon scheint den künstlichen Bruststoffen überlegen zu sein. — (J. Amer. med. assoc. 1942, S. 1099, 1109; 1943, 499; Brit. Med. J. 1943, 137.) (53)

Über Konstitution und Wirkung von natürlichen und synthetischen insektentöten Stoffen geben *P. Läuger*, *H. Martin* und *P. Müller* einen umfassenden Fortschrittsbericht, auf dessen wichtigste Ergebnisse hier nur hingewiesen werden kann. p-Chlorphenol-p-chlor-benzolsulfoester (vgl. diese Ztschr. 57, 53 [1944]) ist ein hoch toxisches Fraßgift. Es wird eine überraschende Parallele zwischen der insektiziden Wirksamkeit einer Reihe von chlorierten Sulfoestern einerseits und der therapeutischen Wirksamkeit der entsprechenden NH_2 -substituierten Stoffe andererseits aufgezeigt. Ersetzt man in dem Fraßgift Dichlordiphenylsulfon das SO_2 durch $>\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$, so entsteht ein hochwirksames Kontaktgift, die Wirksubstanz von Gesarol, Gesapon, Neocid, Neocidol (Geizy), Stoffen, die gespritzt oder gestäubt monatelang unzerstört als Pflanzenschutzmittel (die Naturstoffe Rotenon und Pyrethrum dagegen zersetzen sich am Licht ziemlich schnell) oder als Emulsion gegen Wurzelschädlinge wirken. Bereits 10^{-1} — 10^{-6} γ/cm^2 Oberfläche genügen, Mottenraupen oder Fliegen zu vergiften, d. h. die Wirkungsgrenzen sind bereits ähnlich denen der Gamone und Termone. Kontaktgifte dieser Gruppe sind die ersten, die zur Schädlingsbekämpfung angewandt wurden, und sie bewährten sich gegen Apfelblütenstecher wie auch gegen Mücken, Läuse usw. Die Stoffe wirken auf die Nervenendigungen (von dort werden sie weiter transportiert), u. zw. dadurch, daß sie durch die $>\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ -Gruppe nierenlipoidlöslich sind. Ersatz des $>\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ durch eine Reihe von Resten anderer Inhalationsnarcotica ergab, daß die Wirksamkeit etwa parallel geht mit der Lipoid-Löslichkeit des verwendeten Narcoticums. Ein hochwirksames Kontaktgift muß also außer der toxischen Komponente (besonders toxisch ist die Gruppe $>\text{C}=\text{C}-\text{COO}-$) eine lipoid-löslichmachende Komponente enthalten (R); diese enthält auffallenderweise stets eine nicht ionisierte elektronegative Atomgruppierung. — (Helv. chim. Acta 27, 892 [1944].) (55)

Neue Erfolge in der Pfirsich- und Aprikosenzüchtung erzielte Lammerts durch eine besondere Vorbehandlung der Samen, die insbesondere darin bestand, daß die Samen 3 Monate bei nur 4,5°, am besten einzeln, aufbewahrt wurden. Durch diese sog. „isolierte Embryokultur“ konnten erheblich mehr Samen zum Keimen gebracht werden als mit anderen Methoden, und die entstehenden Bäumchen blühten durchschnittlich früher. — (Wissensch. u. Hochschule Nr. 231 vom 19. Mai 1944.) (54)