

als sie bisher zugrunde gelegt wurde. Damit sind die Voraussetzungen für die herangezogene indirekte Untersuchungsmethodik nicht erfüllt, und die Ergebnisse der Analyse werden unsicher. Diese Folgerungen werden an Hand einer eingehenden papierchromatographischen Untersuchung (qual. und quant.), verknüpft mit einer differenzierenden, reduktometrischen Bestimmung der Saccharide, am Beispiel der Nektarsäfte und des Bienenhonigs experimentell bestätigt.

Im Chromatogramm von vier Nektarsäften (Boretseh, Kürbis, Linde, Schneebeere) treten — entgegen der bisherigen Annahme von Glucose, Fructose und Saccharose als ausschließliche konstituierende Saccharide — mindestens sieben weitere Zuckerarten in schwankender Menge und Verteilung auf, die sich durch ihre R_F -Werte und durch ihr Verhalten gegenüber Anilinhydrophthalat bzw. Resorcin-Trichloressigsäure unterscheiden lassen. Im sog. Honigtau findet sich zusätzlich die Melezitose. Bei unter definierten Bedingungen gewonnenen Fütterungshonigen (einmal mit Glucose, zum andern mit Saccharose) sind im Saccharose-Fütterungshonig Glucose, Fructose und Saccharose, im Glucose-Fütterungshonig Glucose und Fructose nachweisbar. Synthetische Vorgänge vollziehen sich nach den

Chromatogrammen bei der Honigbereitung durch die Biene nicht, wohl aber eine Epimerisierung von Glucose zu Fructose; sie macht beim Glucose-Honig mehr als 7,5, beim Saccharose-Honig mehr als 2,5% aus.

Im Einklang mit der Verschiedenartigkeit der Honigtracht und den Veränderungen bei der Honigbildung werden in 12 untersuchten Honigarten bekannter Herkunft zusätzlich zu den bisher bekannten Sacchariden (Glucose, Fructose, Saccharose und Melezitose (in Honigtau-honigen)) chromatographisch und analytisch mindestens vier weitere, bisher nicht berücksichtigte Zuckerarten nachgewiesen. Die bei der seitherigen indirekten Honiganalyse regelmäßig sich ergebende Saccharose (bei 12 geprüften Honigproben 0,7–5,6%) ist nur in 3 Proben tatsächlich vorhanden.

Die experimentellen Ergebnisse werden in der Richtung der Entwicklung einer zuverlässigen Honiganalytik ausgewertet. Es wird grundsätzlich auf die theoretische und praktische (z. B. Reversion bei der Stärkehydrolyse und Ausbeute an Glucose) Bedeutung dieser Erfahrungen verwiesen und abgeleitet, daß die zukünftige Lebensmittelchemie zur Meisterung ihrer Forschungsaufgaben sich zwangsläufig chemisch-physiologischer Fragestellungen bedienen muß.

T. [VB 346]

Rundschau

Natriumtartrat-dihydrat als Urtiler bei der titrimetrischen Bestimmung des Wassers nach Karl Fischer empfehlen J. D. Neuss und Mitarbb. Es ist leicht in 100% Reinheit mit dem theoretischen Wassergehalt herzustellen, unbegrenzt haltbar, auch bei extremer Feuchtigkeit, und reagiert schnell und quantitativ mit der Pyridin-Jod-Schwefeldioxyd-Lösung. Im Methanol-Medium erhält man einen scharfen Endpunkt. Der Wassergehalt des Salzes kann unabhängig durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 150°/3 h bestimmt werden. (Analyt. Chemistry 23, 1332 [1951]). —J. (346)

8-8'-Dimethyl-naphthidin als Indikator bei der Redox-Titration von Zink mit Ferrocyand wird von R. Belcher und Mitarbb. vorgeschlagen. Es ist empfindlicher als Naphthidin: der Endpunkt kann auch bei 0,001 n Titrier-Lösungen noch exakt innerhalb eines Tropfens am Farbumschlag graugrün-purpur bestimmt werden. Der absolute Analysen-Fehler wird zu $\pm 0,02\%$ maximal angegeben. Die Indikator-Lösung ist eine 1proz. Lösung des Dimethyl-naphthidins (Fries u. Lohmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2922 [1921]) in Eisessig. Einige Tropfen des Indikators werden zu der zu untersuchenden Zink-Lösung gegeben, dann überschüssige eingestellte Ferrocyand-Lösung und schließlich der Überschuß mit einer Zink-Lösung bekannten Gehaltes zurücktitriert. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1520). —J. (333)

Lithiummetastannat, LiSnO_3 , konnten F. Hund und G. Lang durch Reaktion im festen Zustand oder Schmelzen von SnO_2 mit geringem Überschuß von Li_2CO_3 zwischen 650 bis 1250° C in Degussit-Tiegel erhalten. Nach Herauslösen überschüssigen Alkalis mit Essigsäure fiel es meist als weißes, nicht hygroskopisches, heiß in konz. Säuren lösliches Kristallpulver an. Gleichfalls erhaltene, stark lichtbrechende, kleine, blättchenförmige Kriställchen von hexagonalem Habitus wurden kristallographisch untersucht. (Naturwiss. 38, 502 [1951]). —Bo. (324)

1-Amino-4-(p-aminophenyl)-naphthalin zur Absecheidung des Wolframs und zu seiner quantitativen Trennung vom Molybdän empfehlen R. Belcher und A. J. Nutten. Beide Metalle werden in neutraler Lösung vollständig gefällt; die Niederschläge unterscheiden sich aber in ihrer Löslichkeit in Salzsäure. In 0,7 n-HCl fällt nur Wolfram, während Molybdän vollständig in Lösung bleibt. Auch in 1n-Säure sind die Resultate noch gut, während bei schwächeren Säure-Konzentrationen Molybdän leicht mitgefällt wird. Zur quantitativen Analyse wird empfohlen, mit Einwaagen zwischen 7 und 15 mg Wolfram und in höchstens 100 ml Lösung zu arbeiten. Von der 1proz. Lösung des Reagenses werden 20 ml zugegeben und die Mischung mit Salzsäure auf 0,7 Normalität angesäuert. Der Niederschlag wird $\frac{1}{2}$ bis 1 h stehen gelassen, eine Filter-Tablette zugesetzt, abgesaugt und verascht; Auswaage: WO_3 . Der absolute Analysen-Fehler beträgt maximal $-0,2\%$. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1516). —J. (332)

Große Quarz-Kristalle¹⁾ züchten C. S. Brown und Mitarbb.: Ein zylindrischer Stahl-Autoklav mit 5 cm Innenbohrung und von 25 cm Länge wird mit einer wäßrigen Sodalösung und Quarz-Sand beschickt. Vom Deckel hängt der Impfkristall, der parallel zur Fläche 0001 (Schlußfläche des hexagonalen Prismas, an

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 61, 157 [1949]; 62, 542 [1950].

natürlichen Kristallen nur sehr selten ausgebildet) geschnitten ist, herab. Das Rohr wird elektrisch geheizt, so daß in ihm bei einer Temperatur von 300 bis 400° ein Temperatur-Gradient von 40° auf seine ganze Länge herrscht. Der Druck beträgt 1000 bis 2000 Atü, der Zuwachs an jeder 0001-Fläche 0,35–0,5 mm/Tag. Die Qualität des erhaltenen Quarzes ist die des besten brasilianischen, völlig frei von Blasen, Einschlüssen oder Verzwilligungen. In 2–4 Wochen erhält man Kristalle von ca. 15 g Gewicht und einer Höhe von 16 mm längs der C-Achse. Diese Kristalle sind wegen ihrer wohlausgebildeten 0001-Fläche sehr geeignet für die ökonomische Herstellung von Oszillator-Platten. Bei Verwendung von entsprechend großen Autoklaven und großen Impfplatten (ca. 3 cm²) lassen sich binnen einem Monat bis zu 80 g schwere Quarz-Kristalle züchten. (Nature [London] 167, 940 [1951]). J — (334)

Die Papierchromatographie anorganischer Kationen gelingt W. A. Reeves und T. B. Crumpler in Form ihrer 8-Oxychinolin-Komplexe. Zunächst fällt man diese in saurem oder alkalischem Milieu aus der zu untersuchenden Lösung aus und erreicht dadurch bereits eine Gruppentrennung und Anreicherung. Die Komplexe werden auf Filtrierpapier aufgetragen und mit 12 n Salzsäure-n-Butanol 1:4 chromatographiert. Auf diese Weise wurden die Kationen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammon-Gruppe getrennt. Die Identifizierung geschieht durch Entwickeln mit Oxin oder Dithizon und Betrachtung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe, unter der sich die einzelnen Komplexe spezifisch unterscheiden. Die R_F -Werte, die in der Tabelle zusammengestellt sind, sind sehr gut reproduzierbar. Mengen von 10 γ der einzelnen Kationen können noch aufgefunden werden.

Metall	R_F -Wert	8-Oxychinolin		Diphenylthiocarbazon
		Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht
Ag	0,00	Ø	Ø	Ø
Al	0,03	gelb	gelb	rot
Ni	0,04	gelb	rot	rot
Co	0,19	gelb	rot	purpur
Cu	0,40	gelb	rot	grün
Bi	0,51	gelb	rot	orange
Zn	0,78	gelb	gelb	grün
Cd	0,83	gelb	gelb	braun
Hg	0,84	gelb	gelb	rot
Fe	0,93	schwarz	purpur	grün

D. E. Laskowski und W. C. McCrone trennen die Oxin-Komplexe durch direkte Papierchromatographie mit Methanol auf mit 8-Oxychinolin getränktem Filtrierpapier und erhalten ebenfalls brauchbare Trennungen. (Analyt. Chemistry 23, 1576; 1579 [1951]). —J. (344)

Bildung und Verhalten der Molybdänkieselsäure in wäßriger Lösung untersuchte C. Ferrari. Außer einigen organischen Säuren und Salzsäure stören auch Schwefel-, Salpeter- und Perchlorsäure, die Bildung der Molybdänkieselsäure (MKS), während ihre Salze weit weniger wirksam sind. Die Säuremenge muß einen bestimmten Grenzwert übersteigen und der Säurezusatz muß vor dem

Molybdänsäure-Zusatz geschehen, um die Reaktion quantitativ zu verhindern. Es scheint, daß sich die Molybdänsäure starken Säuren gegenüber als Base betätigt. MKS bildet sich sogar bei p_H 1,5–2,0, sofern der Kieselsäure noch reaktionsfähige Molybdänsäure zur Verfügung gestellt wird. Bei Zimmertemperatur wird eine Lösung, die Molybdän- und Kieselsäure nebeneinander enthält, allmählich gelb. Das Maximum wird in etwa 10 min erreicht, um schließlich wieder auf einen Endwert abzufallen. Anschließend beginnt sich vom ersten Augenblick an ein Gleichgewicht zwischen der gelben und einer bisher unbekannten farblosen Form der MKS auszubilden. Die MKS-Bildung ist daher nach 10 min noch unabgeschlossen, doch schreitet die Bildung weiterer Mengen an gelber MKS und die Umlagerung in die farblose Form mit fast gleicher Geschwindigkeit fort. Erst nach Erschöpfung des Vorrates an Kieselsäure gewinnt die Umlagerung zur farblosen Form die Oberhand. Gebildete MKS ist gegenüber Reagentien, welche die freie Molybdänsäure binden würden, bemerkenswert beständig. (Gazz. Chim. Ital. 81, 692 [1951]). —Sch. (364)

Die Umwandlung von Methan in Acetylen mit Hilfe elektrischer Impulse vom Radartyp, denen hochfrequente Ströme überlagert sind, beschreibt das USP 2550089 der Socony Vacuum Co. Bei 1 mm Hg, dem offenbar optimalen Druck, einer Spannungsspitze von 4000 V und $50 \cdot 10^{-3}$ sec Periodendauer bestand das Reaktionsgas aus (Gew.%) CH_4 8,4, H_2 22,3, C_2H_2 65,2, C_2H_4 2,4, C_2H_6 1,7. Das im Kreislauf geführte CH_4 bildet zu 77% H_2 und C_2 -Kohlenwasserstoffe, während 23% Polymere entstehen. Durch diese neue Methode wird die für die Umwandlung des CH_4 erforderliche Energie beträchtlich herabgesetzt. (Petroleum Proc. 6, 757–58 [1951]). —E. (320)

Die Verwendung von Ozon als Titrationsmittel bei der quantitativen Bestimmung von Doppelbindungen arbeiteten H. Boer und E. C. Kooyman aus. In einem elektrolytischen Ozon-Generator wird aus verdünnter Schwefelsäure ein gleichmäßiger Strom von konzentriertem Ozon erzeugt. Die Zeit zwischen dem Beginn der Ozon-Absorption und dem Entweichen von freiem Ozon aus der Test-Lösung ist dann ein Maß für den Ungesättigtheits-Grad der Substanz, unter der Annahme, daß die Additions-Reaktion vollständig verläuft, was bei geeigneten Bedingungen tatsächlich der Fall ist. Man arbeitet im Prinzip folgendermaßen: Ca. 0.004 Mol der ungesättigten Substanz werden in Chloroform gelöst und mit einem Farbstoff als Indikator versetzt, der selbst etwas langsamer als das Olefin angegriffen wird. So können bereits sehr geringe Mengen freies Ozon erkannt werden. Als Indikator eignet sich z. B. Sudanrot 7 B. Am Anfang und Schluß der Titration wird die während einer bestimmten Zeit gelieferte Ozon-Menge jodometrisch ermittelt. Man leitet zunächst 5 min Ozon durch einen Absorptionsturm mit Jodid-Lösung, dann bis zur Entfärbung des Indikators durch die tiefgekühlte Lösung des Olefins und schließlich abermals durch eine zweite mit Jodid-Lösung besetzte Absorptionskolonne. Die Einwaage sei b, ihre Reaktionszeit mit Ozon t und die vom Ozon binnen 5 min freigemachte Jodmenge a, dann berechnet sich der Grad der Unsättigung, analog der Brom-Zahl, zu $160 \cdot a \cdot t / b$, als die Menge Ozon, die von 100 g des ungesättigten Stoffes aufgenommen wird. Störend wirken Dialkylsulfide und einige andere Schwefelverbindungen. Die Bestimmung kann mit sehr gutem Erfolg auch bei substituierten ungesättigten Verbindungen angewandt werden. Eine ähnliche Methode wurde kürzlich von O. Roelen vorgetragen (Tagung d. dtsh. Ges. für Mineralöl-Wissenschaft u. Kohlechemie, Hamburg 28. 9. 1951). (Analyt. Chim. Acta 5, 550 [1951]). —J. (350)

Reine Pt-Trägerkontakte bei der thermischen Behandlung von Kohlenwasserstoffen werden neuerdings in USA steigend verwendet. Bei Paraffinen mit gerader oder wenig verzweigter Kette sowie gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen treten bei 425–540° folgende Reaktionen ein: 1) Isomerisation der n- und wenig verzweigten Paraffine zu solchen starker Verzweigung, 2) Isomerisation von Alkylcyclopentanen zu Cyclohexanen, 3) Dehydrierung letzterer zu Aromaten, 4) Selektives Spalten hochmolekularer Paraffine (Bruch in der Mitte der Molekel), 5) Cyclisierung von Paraffinen mit anschließender Dehydrierung zu Aromaten. Pt und Pd übertreffen in ihrer Selektivität alle bisherigen Katalysatoren. Um diese Kontakte möglichst wenig temperaturempfindlich zu machen, darf der Träger, $SiO_2 + Al_2O_3$ (Tone), nur eine Oberfläche in den Grenzen 10–65 m²/g haben. Diese Katalysatoren haben einen Edelmetallgehalt von 0,01–2,5 Gew.%. Der Träger wird mit wäßriger Pt- oder Pd-chlorwasserstoffsäure imprägniert und anschließend im H_2 -Strom zum Metall reduziert. Wenn mit Kohlenwasserstoffen zugleich H_2 im Überschuß unter Druck über den Kontakt geleitet wird, so tritt fast keine C-Abscheidung ein und es werden 90% verzweigter Paraffine

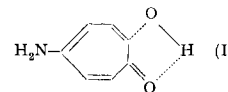
+ Aromaten erhalten. Die Katalysatoren sind gegen S absolut unempfindlich. Hat die Aktivität durch geringe C-Abscheidung gelitten, so läßt sich der Kontakt zwischen 482–528° mit Luft steigenden O_2 -Gehaltes regenerieren. (Petroleum Proc. 6, 887–90 [1951]). —E. (318)

Die Isomerisation von Paraffinen verläuft mit einer Mischung aus 12% FSO_3H und 88% H_2SO_4 von 97% und einer Reaktionstemperatur von 15–50° bei 3-Methylpentan zu 1,1- und 2,2-Dimethylbutan etwa 3 mal so schnell wie mit 97proz. H_2SO_4 allein. Um eine gute Emulsion der Säuremischung im Kohlenwasserstoff zu gewährleisten, werden 0,5–1% Stearinsäure zugesetzt. Die Verwendung von Halogensulfosäuren an Stelle von Schwefelsäure allein für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen ist bekannt, doch findet, wenn solche Säuren allein angewandt werden, Crackung statt. Deshalb muß in diesen Fällen bei niedrigen Temperaturen und/oder Wasserstoff-Druck gearbeitet werden. Bei dem neuen Verfahren, bei dem die Fluorsulfonsäure der H_2SO_4 nur als Promotor zugesetzt wird, findet keine Spaltung statt. (Am. P. 2564080. Vgl. Petroleum Proc. 6, 1144 [1951]). —E. (317)

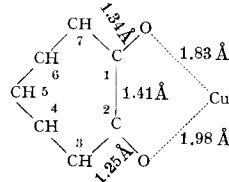
Die Extraktion von hochmolekularen Mercaptanen aus hochsiedenden Erdölfraktionen gelingt nach dem USP 2549052 der Universal Oil Products Co. mit einer Flüssigkeit der Zusammensetzung in den Grenzen (Gew.%): Wasser 37–60, Methanol 14,6–15,5, NaOH 24,4–37,1, Xylenol 1,2–21,5. Eine schwere Fraktion aus saurem Texasöl mit 0,08% Mercaptanschwefel konnte z. B. durch Behandeln mit dieser Lösung auf 0,0018% S gebracht werden. (Petroleum Proc. 6, 890 [1951]). —E. (321)

Die Kondensation von Mercaptanen mit Äthylenoxyd unter Druck nach dem USP 2530561 der Texaco führt zu β -Oxy-äthylalkyl- oder -arylthioäthern. Die Reaktion kann zur Entschwefelung von Erdölfraktionen dienen, da die Reaktionsprodukte einen höheren Kp. als die behandelten Kohlenwasserstoffe haben. Bei Kohlenwasserstoffen mit einem Gehalt von 0,03 Gew.% Lampenschwefel wurde dieser zu 90% entfernt. (Petroleum Proc. 6, 289 [1951]). —E. (319)

p-Amino-tropolon (I) stellten T. Nozoe und Mitarbb. durch Reduktion von Phenylazotropolon (Fp 161°) oder p-Tolyl-azotropolon (Fp 202°) katalytisch oder mit Natriumdithionit dar (gelbe Platten, Fp 177°, Ausbeute 30–40%). In 70% Ausbeute läßt es sich aus p-Nitroso-tropolon erhalten. p-Amino-tropolon ist amphoter; sein aromatischer Charakter wird u. a. dadurch bewiesen, daß es die Sandmeyer-Reaktion zu den p-Halogen-Tropolonen eingeht:



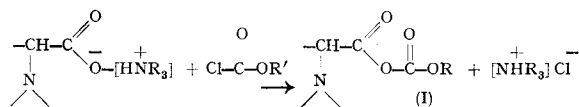
p-Aminotropolon ist ein möglicher biologischer Vorläufer der p-Aminobenzoessäure, da der 7-gliedrige Ring durch Benzilsäure-Umlagerung in Carbonsäuren der aromatischen Reihe übergehen kann. Diese Aromatisierung verläuft in der Tropolon-Reihe zuweilen unter sehr milden Bedingungen. J. M. Robertson untersuchte die Elektronendichte des Tropolon-Kupfers durch Röntgenstrukturanalyse und kommt, ohne Anlehnung an die bekannten chemischen Eigenschaften, zu den gleichen Ergebnissen über die Struktur dieses, durch die 6 π -Elektronen stabilisierten sauren Siebenring-Systems, wie Dewar auf Grund der chemischen Eigenschaften. Tropolon erscheint als ein planares, reguläres Siebeneck mit einem durchschnittlichen C-C-Abstand von 1,40 Å, der stark aromatischen Charakter anzeigt. Die Bindungswinkel betragen 128,6°. Es ist möglich, die Sauerstoff-Atome als Carbonyl und Hydroxyl nach den Bindungs-Längen zu indizieren. Das zentrale Kupfer-Atom ist mit dem Ring coplanar, von vier Sauerstoff-Atomen umgeben und covalent gebunden.



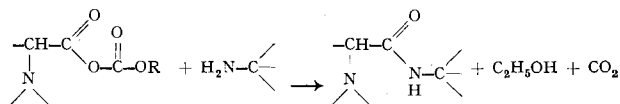
(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1895, 1896 [1951]; J. Chem. Soc. [London] 1951, 1222). —J. (331)

Eine neue Peptid-Synthese gibt R. A. Brassonnas an. Gemischte Anhydride von Aminosäuren mit geschützter Amino-Gruppe und verschiedenen anorganischen Säuren, wie Phosphor-, Schwefel-, Kohlen-Säure oder auch organischen Säuren gehen mit Amino-Gruppen Peptid-Bindung ein. Ein neuer Typ von gemischten Anhydriden, der sich leicht darstellen läßt und verschiedene

Vorteile gegenüber den vorher genannten bietet, stellen die Alkoxy-kohlensäure-anhydride (I) dar. Man erhält sie beim Mischen von äquimolekularen Mengen eines tertiären Amins und Chlorameisensäure-ester mit am Stickstoff acylierten Aminosäuren oder Peptiden in einem organischen Lösemittel bei $0-10^{\circ}$ nach:

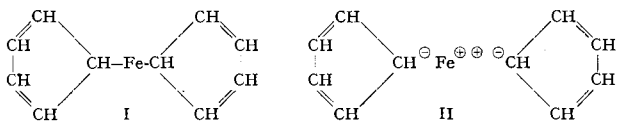


Als Amin ist besonders Tri-n-butylamin geeignet, weil seine Salze in den meisten organischen Lösemitteln löslich sind. Das Lösemittel darf keinen aktiven Wasserstoff enthalten. Die bei dieser Reaktion erhaltene Lösung des gemischten Anhydrids ist einige Stunden haltbar und setzt sich in wässriger oder organischer Lösung mit freien Amino-Gruppen um. Dabei bildet sich eine Peptid-Bindung nach:



Die freie Alkoxy-kohlensäure zersetzt sich also spontan. Alkali-Zusatz oder das Arbeiten in Pufferlösung ist nicht nötig, wie bei den anderen gemischten Anhydriden. Nach dieser einfachen Methode wurden verschiedene Di- und Tetrapeptide bei kurzem Arbeitsgang in mehr als 65% Ausbeute dargestellt. (Helv. Chim. Acta 34, 874 [1951]). —J. (193)

Dicyclopentadienyl-eisen, ein neuer Typ einer Organoeisenverbindung, wurde von T. J. Kealey und P. L. Pauson dargestellt. Die Verbindung entsteht bei Einwirkung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid auf eine äquivalente Menge FeCl_3 in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur, anschließendem Erhitzen am Rückfluß und Zersetzen des Reaktionsgemischs mit Eis. Sie bildet orangefarbene, große Kristalle, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, Fp. $173-174^{\circ}$, die in Benzol und Methanol gut, in Äther mäßig löslich sind. Wasser, 10proz. Alkali und konz. HCl greifen die Verbindung nicht an. Dicyclopentadienyl-eisen (I) entsteht nach: $2\text{RMgBr} + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{RFeR} \text{ (I)} + \text{MgBr}_2 + \text{MgCl}_2$, nach vorangegangener Reduktion des



Eisen(III)-salzes durch das Grignard-Reagens. Die große Stabilität von I beruht wahrscheinlich auf der Tendenz der Cyclopentadienyl-Gruppe, durch Aufnahme einer negativen Ladung „aromatischen“ Charakter anzunehmen, wie in der Resonanzform II zum Ausdruck kommt. (Nature [London] 168, 1039 [1951]). —Ma. (360)

Ester- und Glycosid-Bindungen lassen sich an Kationen-Austauschern selektiv spalten, wie H. Deuel, J. Solms, L. Anyas und G. Huber mitteilen. Die glycosidische Bindung der Maltose wird bei 98° an Kationen-Austauschern (H-Form) hydrolysiert. Unter den gleichen Bedingungen ist Glykogen stabil. Hochmolekulare Ester, wie Polyvinylacetat, Polygalakturonsäure-methylester, werden bedeutend langsamer von den Kationenaustauschern hydrolysiert als verwandte niedermolekulare Ester, z. B. Essigester und Galakturonsäure-methylester. Auch mit Anionen-Austauschern in der OH-Form reagieren diese rascher als die Polymeren, während in allen Fällen die homogene Reaktion rascher und bei allen Verbindungen, also nicht selektiv, zum Ziel führt. Die Selektivität der Austauscher beruht darauf, daß die wirksamen Gruppen in einem relativ engmaschigen Netzwerk angeordnet sind, in das die Hochmolekularen nicht eindringen können. Die angegebenen Reaktionen lassen sich mit spezifischen enzymatischen Prozessen vergleichen. (Helv. Chim. Acta 34, 1849 [1951]). —J. (349)

Die enzymatische Oxydation von Uracil zu Barbitursäure wurde von Hayaishi und Kornberg entdeckt. Das Enzym kommt in verschiedenen *Corynebact.*-Stämmen vor und (besonders reichlich nach Adaptation in einem Uracil- besser Thymin-Medium) in einem *Mycobacterium*-Stamm, aus dem es durch Extraktion mit Trioxymethyl-aminomethan-Puffer ($\text{pH} = 9$) abgetrennt und durch fraktionierte Ammonsulfat-Fällung angereichert werden kann. Uracil nimmt beim optimalen pH von 9 und in Anwesenheit von Methylblau als H_2 -Überträger ein Mol O_2 auf, wonach Barbitursäure isoliert und durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Ionenaustausch-Chromatogramm (Dowex-1) und Spektrogramm ein-

deutig identifiziert wurde. Aus Thymin (5-Methyluracil) entsteht unter denselben Bedingungen wahrscheinlich 5-Methyl-barbitursäure, angezeigt durch das Verhalten im Chromatogramm und Spektrogramm. Isobarbitursäure, 4-Methyluracil, Dihydrouracil, Dihydrothymin, Thiouracil, 2-Thiothymin und Cytosin werden durch das neue Enzym nicht angegriffen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 2975 [1951]). —Mö. (241)

Adaptative Einstellung auf zwei verschiedene Abbauewege der Brenztraubensäure fanden Watt und Werkman bei *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* Nr. 313. Extrakte von Zellen, die in Anwesenheit von Glucose gewachsen sind, vergären Brenztraubensäure zu Acetoin, Essigsäure und CO_2 ; solche, die aus Zellen von Glucose-freien Kulturen stammen, bauen Brenztraubensäure hauptsächlich (durch Dismutation) zu Milchsäure, Essigsäure und CO_2 ab. Die Acetoin-Bildung ist an die Gegenwart von Aneurin-pyrophosphat gebunden, der dismutative Abbau offenbar nicht. Beim letzteren scheinen Acetylphosphat oder ähnliche Substanzen nicht Zwischenprodukte zu sein. (Arch. Biochem. Biophys. 31, 383 [1951]). —Mö. (239)

Hyalobiuronsäure erhielten M. M. Rapport und Mitarbb. bei der milden enzymatischen Hydrolyse der Hyaluronsäure. Sie kristallisiert in langen rechteckigen Prismen von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{N}$ und dem Zers. P. von etwa 200° . Sie hat die Struktur eines Glucuronido-glucosamins. In Wasser ist Hyalobiuronsäure unlöslich durch die Bildung des Zwitterions; ihre Stabilität bei der sauren Hydrolyse weist auf das Vorliegen als Pyranosid hin. (Nature [London] 168, 996 [1951]). —J. (342)

Über die Produktion von Vitamin B_{12} durch verschiedene Aktinomyzeten wurde auf der vorjähr. Tagung der Amer. Chem. Soc. von verschiedenen Seiten berichtet. Allgem. wurde erkannt, daß die günstigsten Stämme nicht bei *Streptomyces griseus*, sondern bei anderen Streptomyces-Arten vorliegen. So fanden Hall, Benjamin, Wiesen und Tsuchiya in *S. olivaceus* (Waksman) NRRL-B-1125 einen Stamm, der unter bestimmten Bedingungen mehr als $2 \gamma \text{ B}_{12}/\text{cm}^3$ in das Nährmedium abgibt. Wenn so hohe B_{12} -Ausbeuten erzielt werden sollen, halten Garey, Downing und Stark die Zugabe von Co^{2+} ($50 \gamma/\text{cm}^3$) und „animal stiek liquor“ für unbedingt erforderlich. Auffallend ist der Befund von Shull und Routien, nach denen unter 1071 Mutanten von *S. griseus* keine einzige stärkere B_{12} -Produktion als der Originalstamm zeigte. (Amer. Chem. Soc. 119. Meeting [1951] Abstr. 21 A, 22 A). —Mö. (114)

Die vermutete Beteiligung von Vitamin B_{12} an oxydativen Vorgängen¹⁾ wurde von Oginsky, Smith, Tonkazy, Umbreit, Lichtstein und Carson mit Hilfe der B_{12} -bedürftigen *B. coli*-Mutante von Davis und Mingioli festgestellt. In Gegenwart von Methionin (an Stelle von B_{12}) gewachsene und 2–10 Tage im Eisschrank gelagerte Zellen dieser Mutante oxydieren Acetat, Pyruvat, Oxalacetat, Succinat, Glutaminat, Fumarat, Malat, Acetoacetat und Stearinat mit entschieden größerer Geschwindigkeit, wenn B_{12} zugegeben wird. Die aufgenommene O_2 -Menge, die meist etwas mehr als die Hälfte der theoretischen (für vollkommene Verbrennung) beträgt, wird durch B_{12} nicht gesteigert. Die Wirksamkeit von B_{12} ist außerordentlich groß, es wurden als untere Schwelle 2, als maximal aktivierende Menge 82 Molekeln B_{12} pro *B. coli*-Zelle berechnet. Aus dem Ersatz von B_{12} durch Cytochrom c, das allerdings mehr die aufgenommene O_2 -Menge erhöht, als die Oxydationsgeschwindigkeit steigert, kann vielleicht auf ein Eingreifen von B_{12} in die Synthese von Porphyrinen geschlossen werden. Jedoch scheiterte der endgültige Nachweis einer erhöhten Cytochrom c-Bildung in Gegenwart von B_{12} an bisher nicht zu überwindenden experimentellen Schwierigkeiten. Ob der selbst in reinsten kristallisierten Cytochrom c-Präparaten mit *L. lactis* Dörner gefundene B_{12} -Gehalt von 3–6 mg/mg , der für eine teilweise Erklärung des Cytochrom c-Effekts völlig ausreichend wäre, wirklich auf Anwesenheit von B_{12} beruht, oder ob Cytochrom c auch mikrobiologisch B_{12} ersetzen kann, dürfte für die weitere Klärung des Problems nicht ohne Bedeutung sein. (J. Bacteriol. 61, 581 [1951]). —Mö. (238)

Die rein chemische Transaminierungsreaktion zwischen Pyridoxal und Aminosäuren ist eine Metallkatalyse, wie Metzler und Snell erkannten, als sie Hemmung dieser Reaktion durch Citrat oder Äthylendiamin-tetraacetat und Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei teilweiser Reinigung des Reaktionssystems fanden. Als Katalysatoren sind besonders aktiv: Fe^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} und Al^{+++} . Die durch Al^{+++} katalysierte Reaktion zwischen Pyridoxal und Glutaminsäure (100°) hat ein pH -Optimum von

¹⁾ S. diese Ztschr. 62, 178 [1950].

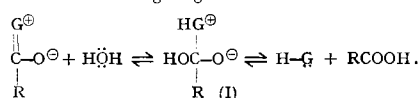
4,5. Das Gleichgewicht stellt sich bei Anwendung äquimolarer Mengen rasch bei ungefähr 50% Umsatz ein. Die umgekehrte Reaktion zwischen Pyridoxamin und α -Ketoglutarinsäure führt zur selben Gleichgewichtslage. (Amer. Chem. Soc. 119. Meeting [1951] Abstr. 39 C). —Mö. (113)

Umstellung von alkoholischer Gärung auf Glykolyse. Harpur, Johnson und Quastel fanden zufällig starke Hemmung der Gärung (CO_2 -Entwicklung) von Aceton-Trockenhefe-Extrakt bei Zugabe eines ähnlich bereiteten Hirnextrakts. Damit verbunden zeigte sich Anhäufung von Milchsäure. Weiterer Zusatz von Nicotinsäureamid beseitigte die Hemmung der CO_2 -Entwicklung teilweise, erhöhte aber die Milchsäurebildung noch erheblich. Bei den aktiven Substanzen in Hirn (und anderen tierischen Geweben), die thermolabil sind, dürfte es sich um Diphosphopyridin-nucleosidase und tierische Milchsäuredehydrase handeln. Das erste Enzym führt durch Zerstörung der Cozymase zu verlangsamer alkoholischer Gärung, das 2. verursacht sowohl Hemmung der Gärung wie Förderung der Milchsäurebildung aus Brenztraubensäure, da es um letztere mit der Carboxylase in Konkurrenz tritt. Nicotinsäureamid blockiert die Diphosphopyridin-nucleosidase, wodurch Cozymase erhalten bleibt. Cozymase fördert aber nicht nur die alkoholische Gärung, sondern auch die Reduktion der Brenztraubensäure durch tierische Milchsäuredehydrase. Der Hauptgrund, warum in einer Mischung von Hefe- und Hirnextrakt die alkoholische Gärung in Glykolyse umgestellt wird, beruht auf der Tatsache, daß Hefe, im Gegensatz zur tierischen Milchsäuredehydrase, nicht der Cozymase als Koferment bedarf. (Arch. Biochem. Biophys. 31, 337 [1951]). —Mö. (287)

Ein großer Fortschritt in den für die Gärungsindustrie wichtigen Methoden, geringe bakterielle Infektionen in Kulturhefen nachzuweisen, und zwar in einwandfreier und einfacher Weise, gelang Green und Gray durch Heranziehung gewisser Antibiotica zur Herstellung von Differentialnährböden. Als Antibioticum erwies sich neben *Mycosubtilin* (Walton u. Woodruff, J. Clin. Invest. 28, 924 [1949]) und Substanz C, einem Subtilin-ähnlichen Antibioticum (Green u. Gray [1949] unveröffentlicht), besonders Actidion¹⁾ (Whiffen, Bohonos u. Emerson, J. Bacteriol. 52, 610 [1946]) als geeignet. Es unterdrückt das Wachstum verschiedener Hefen in Konzentrationen zwischen 0,5 bis 2,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ vollständig, während die in Frage kommenden Bakterien: Mikrokokken, Milchsäurestäbchen, z. B. *L. delbrückii* und *L. pastorianus*, sowie verschiedene gram-negative Stäbchen selbst in Anwesenheit 10-facher Konzentrationen völlig normal wachsen. (Arch. Biochem. Biophys. 32, 59 [1951]). —Mö. (242)

Eine neue lösliche und stabile Form der ATP, das Dinatriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ATP} \cdot 4\text{aq}$, wird in den Pabst Lab., Milwaukee, hergestellt. Seine Stabilität prüften S. A. Morell, S. H. Lipton und A. Frieden. Als Analysenmethode wurden Ionen-Austauscher- und Elektrophorese-Techniken verwandt (letztere geben etwas geringere ATP-Werte) und gefunden, daß diese Verbindung bei Temperaturen unter 4° völlig stabil ist und sich bei 25° zu ca. 3% monatlich in AMP und Pyrophosphorsäure zersetzt. Das entspricht der Beständigkeit des unlöslichen Dibariumsalzes. (Science [New York] 114, 333 [1951]). —J. (348)

Acetylcholin-esterase katalysiert Reaktionen von Estern und Säuren mit nucleophilen Reagenzien, wie Alkoholen, Wasser oder Hydroxylamin. Das Enzym besitzt einen anionischen Anteil zur Bindung des Kations und einen esteratischen ($\text{G}^{(+)}\text{H}$), charakterisiert durch eine saure (H) und eine basische Gruppe (mit freiem Elektronenpaar +), von dem die Enzym-Aktivität direkt abhängt. Die basische Gruppe reagiert mit dem elektrophilen Kohlenstoff der Ester über einen acetylierten Zwischenstoff, dessen Bildung nach I. B. Wilson die Geschwindigkeit bestimmt. Mit Wasser ist die Umsetzung folgendermaßen:



Die Dissoziations-Konstante der konjugierten Säure (I) beträgt ungefähr $3 \cdot 10^{-7}$. Die angegebene Reaktion bedingt einen Sauerstoff-Austausch zwischen Carboxyl-Ion und Wasser, der indirekt durch Verwendung von Thio-Essigsäure als Substrat nachgewiesen werden kann. Unter Bildung des acetylierten Fermentes wird Schwefelwasserstoff frei, die Thioessigsäure wird also hydrolysiert, und zwar treten die undissoziierten Säuremolekeln direkt in Reaktion. Trimethylammoniumsalze hemmen diese Reaktion nur wenig, dagegen die Hydrolyse des Essigesters vollständig. Die

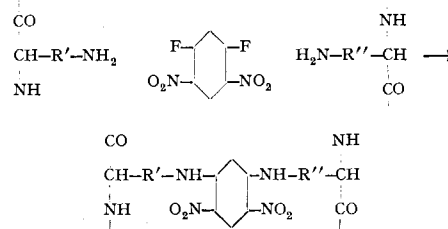
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 488 [1950]; 61, 310 [1949].

anionischen und esterspaltenden Zentren des Enzyms sind demnach wohl räumlich und funktionell getrennt. Prostigmin reagiert mit beiden Wirkgruppen und hemmt auch die Hydrolyse der Thioessigsäure vollständig. (Biochem. Biophys. Acta 7, 520 [1951]). —J. (345)

Das Mucin aus Schweinemagen steigert die Virulenz von Toxinen. An dieser Wirkung sind drei Stoffe beteiligt: zwei unspezifische Faktoren, nämlich das viscose Medium und ein besonderer Rückstand und ein spezifischer Faktor, der von H. Smith als ein Heparin identifiziert wurde. Durch Fällung und Reinigung wurde das Bariumsulfat einer Mucoitin-Schwefelsäure erhalten, das in seinen Eigenschaften reinem Heparin ähnelt, wie dieses Hämolyse hemmt, antikoaguliert wirkt und D-Glucosamin, Schwefelsäure und eine freie Carboxyl-Gruppe enthält. (Nature [London] 168, 563 [1951]). —J. (347)

Die Existenz der Alanin-Razemiase und die Identität ihres Coferments mit Pyridoxalphosphat, beides von Snell und Mitarb.¹⁾ auf Grund mikrobiologischer Versuche sehr wahrscheinlich gemacht, wurde jetzt von Wood und Gunsalus mit rein enzymatischen Methoden bewiesen. Durch Aceton oder Gefrier Trocknung gewonnenes Zellpulver von *Sc. faecalis* R führt sowohl *d*- wie *l*-Alanin mit gleicher Geschwindigkeit vollständig in das Raze-mat über, wobei Pyridoxalphosphat auf etwa das doppelte stimuliert. Reiner Ferment-Präparate, die nach Ultraschall-Aufschluß von *Sc. faecalis*-Zellen durch mehrfache Ammonsulfat-Fällung und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Gel-Adsorption gewonnen worden waren, sind weitgehend coferment-frei und bedürfen zu ihrer Wirkung unbedingt Pyridoxalphosphat. Die gereinigten Fermentpräparate entfalten keine transaminatischen Wirkungen in Systemen, an denen Alanin beteiligt ist; auch läßt sich bei der Razemisierung nicht Brenztraubensäure als Zwischenprodukt nachweisen, oder eine Aktivierung durch diese und andere Ketosäuren feststellen. Alle Befunde sprechen also dafür, daß die Razemisierung durch ein einfaches Fermentsystem zustande kommt, das nur aus Substrat, Koferment und Apoferment besteht. Alanin-Razemiase ist spezifisch auf Alanin eingestellt. Sie kommt in vielen anderen Bakterien vor, besonders in *B. fluorescens*, *B. subtilis*, und *Sc. faecalis*, weniger in *B. coli* und *Proteus vulgaris*-Stämmen, nicht in Hefe und Schimmelpilzen (je ein Stamm geprüft). Beachtenswert scheint ihr Fehlen in allen untersuchten tierischen Geweben. (J. biol. Chemistry 190, 403 [1951]). —Mö. (117)

Dinitro-fluorbenzol vermag Faserproteine zu stabilisieren, ein Effekt, dem H. Zahn folgendes Vernetzungsschema zugrunde legt:



Durch schonende Behandlung mit dem Reagens kann man Wolle und Seide gegen hydrotrope Mittel (Phenol), Alkalien und Säuren stabilisieren. Die stabilisierte Faser ist gelb gefärbt und färbt sich im Alkalischen braunrot um. — (Kolloid-Z. 121, 39/45 [1951]). —W. (171)

Eine neue Art Schlafmittel sind ungesättigte Carbinole; das „Dormison“ (I) ist anscheinend besonders wertvoll unter ihnen, wie S. Margolin, P. Perlman, F. Villani und T. H. McGavack mitteilen. Die Toxizität der Substanz, die keine Anästhesie erzeugt, ist mit einer akuten oralen DL_{50} von 600–900 mg/kg verhältnismäßig recht gering, und an Patienten wurde nach dem HC \equiv C—C—CH₂—CH₃ (I) OH erwachsen auch kein „Kater“ festgestellt. Nach Gaben von 200–300 mg p. o. trat der Schlaf in weniger als 1/2 h ein. Einige Patienten, die I über 1/2 Jahr erhielten, zeigten keine nachteiligen Wirkungen. (Science [New York] 114, 384 [1951]). —Bo. (323)

Serotonin, 5-Hydroxy-tryptamin, ein blutgefäßkontrahierendes Mittel, welches zuerst von M. M. Rapport aus Ochsenblutserum isoliert werden konnte, wurde nunmehr von M. E. Speeter, R. V. Heinzelmann und D. J. Weisblat (Fa. Upjohn, USA) als Pikrat synthetisch dargestellt. Das Pikrat ist klinisch nicht verwendbar. (Chem. Engng. News 29, 4858 [1951]). —Bo. (322)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 149 [1950]; 63, 272 [1951].