

**Chemische Gesellschaft und GDCh-
Ortsverband Freiburg**

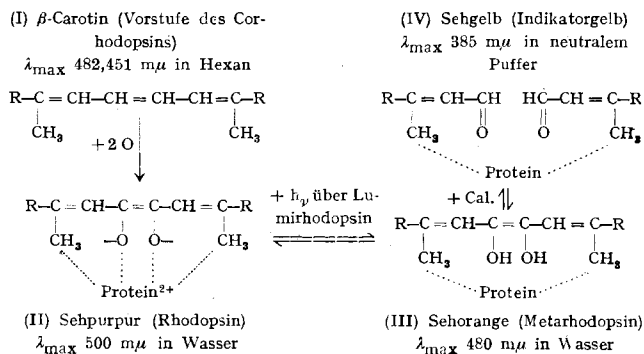
am 11. Juli 1951

H.-J. BIELIG, Heidelberg: *Sehstoffe*.

Ausgehend von den Wirkungsspektren bei verschiedenen Leuchtdichten werden die Augenfarbstoffe und die Stäbchen- und Zapfensehstoffe von Wirbeltieren und Wirbellosen vergleichend physiologisch-chemisch betrachtet. Bei der Bleichung des *Schpuppurs* (Rhodopsin) (s. a. diese Ztschr. 63, 444 [1951]) entsteht über Sehorange (Lumi- und Metarhodopsin) das Sehgelb (lipoproteingebundenes Retinin₁), dessen gelbe Gruppe (Vitamin A₁-Aldehyd) mittels Cozymase und Retininreduktase zu Sehweiß (Vitamin A₁-Lipoprotein) reduziert wird¹). Die sauerstoffbedürftige Neubildung (Neogenese) des Schpuppurs besteht nach *Wald*²) primär in einer Umkehrung der Retinin-Reduktion, d. h. in einer fermentativen Dehydrierung von Vitamin A₁ zu Vitamin A₁-Aldehyd. *Morton*³) schreibt dem Sehgelb (Indikatorgelb) die Konstitution eines Kondensationsproduktes aus einer primären Amino-Gruppe des spezifischen Proteins und zwei Retinin₁-Resten zu. Die an sich nicht oxydative Anagenese des Rhodopsins wird danach als ein Vorgang angesehen, bei dem zwei Elektronen, unter Ausbildung des für die Absorptionsverschiebung zu fördernden, fortlaufend konjugierten Systems, eliminiert werden.

Da die bei Vitamin A-Mangel herabgesetzte Regeneration des Sehpurpurs nicht nur durch Gaben von Vitamin A₁, sondern, unter Umgehung der Provitamine A zu Vitamin A spaltenden Darmwand, auch durch parenterale Gaben von β -Carotin wieder normalisiert werden kann⁴), sollte es noch einen weiteren Weg der Rhodopsin-Bildung geben. Dieser besteht nach Votr⁵) in der retinalen Oxydation eines Provitamins, z. B. β -Carotin(I), in Kettenmitte. Dabei entsteht primär ein saures, unbeständiges Endiol, das *Carhodopsin*, welches durch symplektartige Bindung an das spezifische Sehpurpurprotein (Opsin) stabilisiert wird (II). Lichtenergie spaltet diese Farbgruppe des Sehpurpurs an der Endiolbindung vom Opsin ab, wobei Cis-trans-Isomerisierung in der Carotinoid-Molekel stattfinden kann (Bildung von *Sehorange*; III). Das seiner festen Bindung beraubte, unbeständige Corhodopsin zerfällt in

zwei Molekeln Vitamin A₁-Aldehyd, die noch durch Nebenvalezenzen am Lipoprotein orientiert bleiben und mit ihrem Ausgangsstoff durch Acyloinkondensation im Gleichgewicht stehen (Bildung von *Schgelb*; IV). Energiezufuhr verschiebt das Gleichgewicht nach der Zerfallsseite, Verdunkelung spontan nach der Aufbauseite.



Die neue Vorstellung über die Konstitution des Scharpurs erlaubt 1) die auffallenden Ähnlichkeiten zu verstehen, die *Stern* und *Salomon*⁶⁾ zwischen Rhodopsin und Ovoverdin (Astaxanthinprotein der Hummerier) vor allem im optischen und thermischen Verhalten festgestellt haben. Sie verknüpft 2) die Neogenese des Scharpurs mit der primär gleichgerichteten Oxydation des β -Carotins bei der Vitamin A-Bildung im Tierkörper⁷⁾ und der Retin-Bildung in vitro durch Wasserstoffperoxyd und Osmiumtetroxyd^{8, 9)}. Sie gestattet 3) den Vorgang der Bleichung und der Anagenese ohne die Annahme einer Oxydoreduktion zu formulieren und führt 4) zur Annahme verschiedener Stäbchensehstoffe bei Carotin- und Xanthophylltieren.

Abschließend diskutierte Votr. einerseits die Beteiligung der
Augencarotinoide am Aufbau der Zapfensubstanzen in Ver-
bindung mit den Veränderungen des Farbensehens bei Vitamin
A₁-, Vitamin B₂- und Nikotinsäure-Mangel, andererseits die Be-
ziehungen zwischen den Sehvorgängen, der dermatoptischen
Photorezeption und den Photokinesen. [VB 325]

¹⁾ G. Wald, Biochem. Biophys. Acta 4, 215 [1950].

²⁾ R. Hubbard u. G. Wald, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 37, 69 [1951].

³) F. D. Collins u. R. A. Morton, Biochemic. J. 47, 18 [1950].

⁴⁾ G. Wald, H. Jeghers u. J. Arminio, Amer. J. Physiol. 123, 732 [1938].

⁵⁾ H.-J. Bielig, Beitr. z. Biochemie d. Naturfarbstoffe, Habil.-Schrift Univ. Freiburg/Br. [1951].

⁶) J. biol. Chemistry 122, 461 [1938].

⁷⁾ J. Glover, T. W. Goodwin u. R. A. Morton, Biochemic. J. 43, 109, 512 [1948].

⁸⁾ R. F. Hunter u. N. E. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1945, 554.

⁹⁾ G. C. L. Goss u. W. D. McFarlane, Science [New York] 106, 375 [1947].

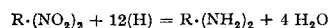
Rundschau

Ein empfindliches Papier zur Bestimmung von Quecksilberdampf
geben *F. Stitt* und *Y. Tomimatsu* an. Filtrierpapier (Whatman Nr. 1 oder Schleicher & Schüll (Amerika) Nr. 610) wird mit rotem Selen imprägniert, indem es mit Natriumselenocyanat-Lösung getränkt und dann einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt wird. Dies Selen-Papier wird durch Hg-haltige Luft proportional ihrem Hg-Gehalt geschwärzt. Bei Temperaturen zwischen 60 und 200° ist die Reaktionsfähigkeit gleich. Das Papier wird zur Bestimmung des Äthylen-Gehaltes der Luft verwendet, die über erhitztes HgO geleitet wird, wobei Hg frei wird. Im Dunkeln hält sich das stets gleichmäßig herzustellende Papier jahrelang. (Analyt. Chemistry 23, 1098 [1951]. — J. (291)

Die Reindarstellung von Chromylfluorid, CrO_2F_2 , gelang erstmals *A. V. Grosse* und *A. Engelbrecht*. Die Schwierigkeit der Herstellung beruht auf der extremen Reaktionsfähigkeit der Verbindung, die Glas und Quarz angreift. Die Reindarstellung wurde in einer Apparatur aus SiO_2 -freiem Glas und inertem Kunststoff(Kel-F) vorgenommen. CrO_2F_2 entsteht leicht bei der Reaktion von CrO_3 mit überschüssigem wasserfreiem H_2F_2 . Die reine Verbindung bildet bei Raumtemperatur tiefviolette Kristalle, eine orangefarbene Flüssigkeit oder ein rothbraunes Gas; $\text{Fp } 31,6^\circ$. Unter dem Einfluß von Tages- oder UV-Licht entsteht ein weißes Polymeres, das erstmals von *H. von Wartenberg* beobachtet worden ist. Das Fluorid wirkt als starkes Oxydationsmittel. (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 525). —Ma. (266)

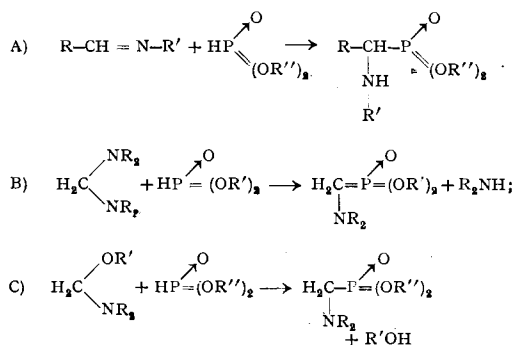
Die Pyrolyse des Propionaldehyds bei 850–950^a gibt eine Mischung von freiem Methyl- und Äthyl-Radikal, wie *Th. J. Sworski* und *M. Burton* mitteilen. Bei Steigerung der Temperatur wird das Verhältnis $(\text{CH}_3\cdot) : (\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$ größer, da durch die sekundäre Reaktion $\text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot$ ein freies Wasserstoff-Atom entsteht, das nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$ reagiert. Die Radikale wurden durch die Reaktion mit einem Quecksilber-Spiegel nachgewiesen. (*J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3194 [1951]). — *J.* (283)

Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von CO-Gruppen organischer Verbindungen im Mikromaßstab entwickelten *W. Schöniger und H. Lieb*. 2–5 mg der Substanz werden gelöst und mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung, deren Menge bekannt ist, gemischt. Nach Abtrennung des unlöslichen 2,4-Dinitro-phenylhydrazons wird das überschüssige Reagens mit Titanchlorid in inerter Atmosphäre reduziert und nichtoxydiertes Reduktionsmittel mit 0,05 n FeNH₄(SO₄)₂ titriert, wobei NH₄SCN als Indikator dient.



Ebenso können p-Nitro-phenylhydrazin oder 2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin Verwendung finden, falls die zu untersuchende Substanz nicht quantitativ mit der Dinitro-Verbindung reagiert. (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 41).
—Ma. (269)

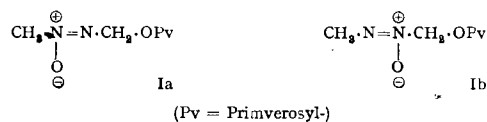
sehr widerstandsfähig sind. Die freien Säuren kristallisieren schwer; die niederen Glieder sind hygroskopisch, die höheren haben wachsartige Konsistenz. (XII. Internat. Congr. Pure a.



Appl. Chem. Abstr. 1951, 405). —Ma.

(265)

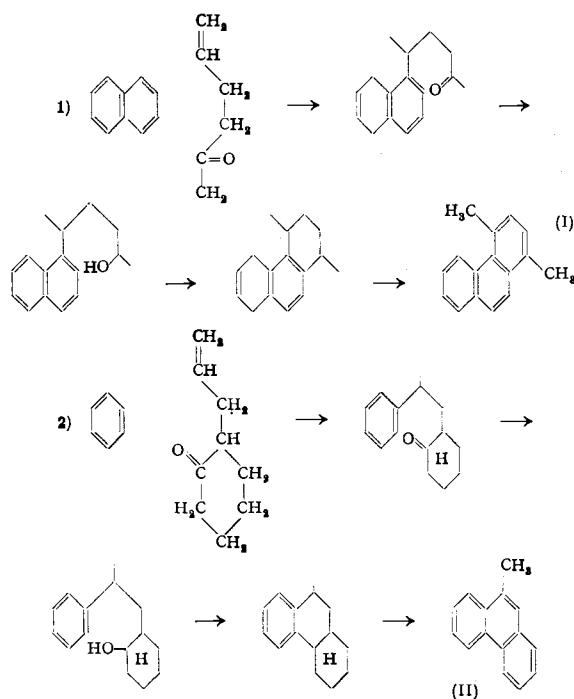
Macrozamin, ein Naturstoff mit aliphatischer Azoxy-Struktur, wurde von B. W. Langley, B. Lythgoe und N. V. Riggs aufgeklärt. Macrozamin ist der toxische Bestandteil von *Macrozamia* sp. und stellt ein Glykosid dar, dessen Kohlenhydratkomponekte bereits als Primverose identifiziert worden ist, die durch eine β -glukosidische Bindung über das C₁-Atom der Glucose mit dem Aglykon verbunden ist. Letzteres ist für sich allein nicht beständig. Beim Versuch, es durch Hydrolyse, Methanolyse oder Acetolyse abzuspalten, wird es zersetzt. Auf Grund der Ergebnisse der quantitativ durchgeführten sauren Hydrolyse, wobei Xylose, Glukose, Methanol, Formaldehyd und N₂ in stöchiometrischen Mengen entstanden, sowie der Reduktion mit SnCl₂/HCl, wurde Macrozamin



die Konstitution Ia oder Ib, eines Primverosyloxyazoxymethans, eines in der Natur bislang unbekannten Verbindungstyps, zuerteilt. (J. Chem. Soc. 1951, 2309). —Ma.

(273)

1,4-Dimethyl-phenanthren und 9-Methyl-phenanthren synthetisierten auf neuem Wege N. K. Bhattacharyya und S. M. Mukherji. Allylaceton reagiert unter den Bedingungen einer milden Friedel-Crafts-Reaktion in Schwefelkohlenstoff mit Naphthalin, wobei der Naphthyl-Rest bevorzugt an die wasserstoffärmere Seite der Allyl-Doppelbindung tritt. Durch Cyclisation mit konz. Schwefelsäure bei 5° und Dehydrierung mit 30% Pd/C bei 280° entsteht 1,4-Dimethylphenanthren (I), Fp 50–51°; Pikrat, Fp 143°. Analog reagiert Allylaceton mit Benzol zu



1,4-Dimethyl-naphthalin. Aus 2-Allyl-cyclohexanon (Kp₁₀ 72°), das durch Kondensation von Allylbromid mit dem Natriumsalz des 2-Formyl-cyclohexanons und nachfolgende alkalische Hydrolyse des Kondensationsprodukts erhalten wird, entsteht mit Benzol in der oben angegebenen Reaktionsfolge 9-Methyl-phenanthren (II), Fp 94°, Pikrat, Fp 154°. (Experientia 7, 372 [1951]). —J.

(285)

Über die Synthese von Glyconylpeptiden, einer neuen Klasse von Kohlenhydrat-Aminosäuren-Verbindungen, sowie ihre enzymatische Hydrolyse berichtet D. G. Doherty. Glyconylpeptide (I) sind Aldonsäuren, die durch die Carboxyl-Gruppe mit der Amino-Gruppe der Aminosäuren verknüpft sind. I werden durch Umsetzung von acetyliertem Aldonylchlorid mit freiem Aminosäure-äthylester in sehr guter Ausbeute in Form des acetylierten Aldonylamino-ester erhalten. Katalytische Entacetylierung und Spaltung des Esters liefert I. Folgende Aldonylchloride und Aminosäuren wurden umgesetzt: Pentaacetyl-D-gluconylchlorid, Tetraacetyl-D-arabonylchlorid, Tetraacetyl-D-ribonylchlorid; Glycin, L-Leucin, L-Phenylalanin, L-Tyrosin, L-Glutaminsäure und Glycylglycin. Die I-Ester und -Amide sind gut kristallisierende, merklich in Wasser lösliche Verbindungen. Papain hydrolysierte D-Arabonyl-glycinamid und D-Gluconyl-glycinamid langsam zur freien Säure und NH₃. Chymotrypsin hydrolysierte D-Arabonyl-L-tyrosin leicht. (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. 1951, 98). —Ma.

(270)

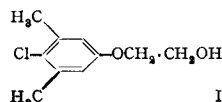
Die Konstitution von Zymonsäure, einem neuen Stoffwechselprodukt der Hefe *Trichosporon capitum*, klärte F. H. Stodola auf. Zymonsäure (I) ist eine unbeständige Säure, die die Hefe aus Glukose bildet und die als Methylester isoliert werden kann. Der Ester, C₈H₁₀O₅, gibt ein Monoamid, C₇H₉O₄N, Fp 205°, und bei der Verseifung das Hydrat einer Methoxysäure, C₇H₉O₅ · H₂O, die beim Kochen mit Säure 1 Mol CO₂ verliert. Die Konstitution der Methoxysäure ist II, die der Zymonsäure I.



(XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 63). —Ma.

(272)

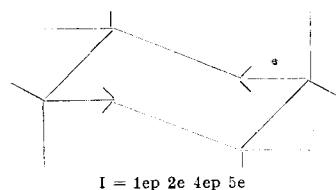
Zur Chemotherapie von Pflanzenkrankheiten können 4-Chlor-3,5-dimethylphenoxyäthanol (I) und 2-Norephamethanol verwendet werden. Beide Substanzen wirken fungizid und verhindern, dem Gießwasser zugesetzt, beispielsweise die Fusariuminfektion bei Nelken und Tomaten. I zeigt eine lange anhaltende Wirkung.



(Agric. Chemicals 5, 75 [1951]). —Ma.

(274)

Als α -1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan der Konfiguration 1ep2e4ep5e hat R. Riemschneider das aus Cyclohexan-Chlorierungsprodukten isolierte Hexachlorcyclohexan vom Fp 146° C (I) erkannt. Konstitutions- und Konfigurationsbeweise wurden ausschließlich auf Grund organisch-chemischer Versuche geführt. Beim Kochen von I mit Zinkstaub in Methanol entstand 1,4-Dichlor-cyclohexadien-(1.4) (II), während α -, β -, γ -, δ - und ϵ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (III) bei dieser Behandlung



I = 1ep 2e 4ep 5e

Benzol ergaben. Aus den III-Isomeren wurde bei der Einwirkung von Alkali 1.2.4-, 1.2.3- und 1.3.5-Trichlorbenzol erhalten, aus I nur 1.2.4-Trichlorbenzol. II lieferte bei der Chlorierung I zurück, bei der Bromierung in der Kälte 1,4-Dichlor-1.2.4.5-tetrabrom-cyclohexan der Konfiguration 1ep2e4ep5e. — Für die Konfiguration von I werden drei Beweise angeführt. Die Untersuchungen beweisen indirekt, daß I das Dipolmoment Null hat. (9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, S. 738, 751, 763; Z. Naturforsch. 5b, 246, 307 [1950]; 6b, 48, 339, 412 [1951]; s. a. diese Ztschr. 64, 30 [1952]).

(297)