

Neue flüchtige Silicium-Verbindungen stellten *B. J. Aylett, H. J. Emeléus* und *A. G. Maddock* her. Im Vakuum reagiert Silyljodid (SiH_3J) mit weißem Phosphor bei Raumtemperatur oder bei leichtem Erwärmen. Aus dem entstehenden Gemisch gelang die Isolierung von Trisilylphosphor $[\text{P}(\text{SiH}_3)_3]$, Disilylphosphorjodid $[\text{P}(\text{SiH}_3)_2\text{J}]$ und Silylphosphor-dijodid $[\text{P}(\text{SiH}_3)\text{J}_2]$. Das Silylphosphor-dijodid ist eine Flüssigkeit vom K_p $190 \pm 5^\circ\text{C}$ (extrapoliert) und der Dichte d_4^{20} : $2,9 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$. Alle diese Verbindungen sind unbeständig und geben bei Raumtemperatur langsam Wasserstoff ab. Sie sind an der Luft selbstentzündlich und auch gegen Spuren von Wasser äußerst empfindlich. Sie neigen stark zur Disproportionierung ineinander, besonders oberhalb Raumtemperatur. Oberhalb Raumtemperatur scheint Silyljodid mit Trisilylphosphor zu dem quaternären $\text{P}(\text{SiH}_3)_4\text{J}$ zu reagieren, einer weißen, kristallinen, flockigen Substanz. Arsen reagiert analog wie Phosphor mit Silyljodid. Die Flüchtigkeit der korrespondierenden Verbindungen ist geringer als beim Phosphor. Auch Antimon scheint Reaktionen dieses Typs einzugehen, jedoch erst bei höherer Temperatur. Bei der Reaktion von Silyljodid mit gepulvertem Schwefel unter obigen Bedingungen entstehen neben anderen Produkten die flüchtigen Verbindungen Silylmercaptan $[\text{SiH}_3\text{SH}]$ und Disilylsulfid $[(\text{SiH}_3)_2\text{S}]$. (Research 6, 30 S [1953].) —Ro. (1080)

Eine neue Kristallform des Siliciumdioxids, die sich durch große Dichte auszeichnet, beschreibt *L. Coes jr.* Die Substanz wurde z. B. aus gleichen Teilen trockenem Natrium-metasilicat und Diammoniumphosphat bei 750°C und 35000 atm in 15 h erhalten. Die chemisch stabilen, hexagonalen Kristalle haben 50μ Durchmesser. (Science [New York] 118, 131 [1953].) —Bo. (1093)

Anisotropie der Leitfähigkeit strömender Lösungen fanden *U. Schindewolf* an Polyphosphaten und *K. Heckmann* an Seifen. Die Leitfähigkeit ist in Strömungsrichtung gemessen höher, senkrecht dazu geringer als in ruhender Lösung. Die Erscheinung geht offenbar auf eine Ausrichtung der langkettigen Polyphosphat-Anionen bzw. der stäbchen- oder plättchenförmigen Seifenmizellen in Strömungsrichtung zurück; die am Poly-Ion angreifenden hydrodynamischen Reibungskräfte sind geringer bei Fortbewegung in Längsrichtung als in Querrichtung. Die Größe des Effekts ist in übersichtlicher Weise abhängig von Geschwindigkeitsgradient der Strömung, Konzentration, Fremdelektrolyt-Zusatz und bei Polyphosphaten von der Kettenlänge des Poly-Anions. (U. Schindewolf, Naturwiss. 40, 435; K. Heckmann, ebenda 40, 478 [1953].) —He. (1091)

Biologische Konzentrierung von Selen. Viele Böden enthalten Spuren von Selen, jedoch ist die direkte Aufarbeitung zu teuer. *Astragalus racemosus*, ein Unkraut, kann das Element aus einem Boden, der nur 0,005% Se enthält, bis zu 1,5% des Eigengewichts anreichern. Vielleicht eröffnet sich hier eine industrielle Möglichkeit für eine Selen-Gewinnung auf breiter Basis. (Ind. Engng. Chem. 45, 15 A [1953].) —Bu. (1092)

Eine neue Methode zur analytischen Untersuchung ungesättigter C_{18} -Fettsäuren entwickelte *R. O. Simmons*. Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure reagieren mit 2,4-Dinitrobenzol-sulfonylchlorid unter Bildung von Verbindungen konstanter Zusammensetzung, während gesättigte Säuren sich nicht umsetzen. Die Derivate des Säuregemischs sind an MgSO_4 -Säulen gut trennbar und als reine Individuen im Eluat mit 95 % Ausbeute zu erhalten. Die Methode ist mit 100 mg-Proben möglich. Die Ergebnisse sind mit den durch die Spektralabsorptionsmethode erhaltenen vergleichbar. (Chem. Engng. News 31, 2068 [1953].) —Ma. (1058)

Eine Reaktion auf Mono- und Polyalkohole geben *F. Buscaron, J. L. Marin* und *J. S. Claver* an. Sie beruht auf der Rotfärbung, die mit dem Vanadinoxinat-Komplex in Gegenwart von Alkoholen erhalten wird. Die alkoholhaltige Probe wird mit 1 ml einer wäßrigen Ammonvanadat-Lösung (200–300 mg V/l) versetzt und dann tropfenweise eine Lösung von 2,5 % 8-Oxychinolin in 6proz. Essigsäure zugegeben, bis die Ausfällung des Vanadins vollständig ist. Dann schüttelt man einige Minuten. Das Auftreten der roten Färbung zeigt einen Alkohol an. Feste Alkohole löst man in Benzol oder Trichloräthylen. Der Test ist auch anwendbar auf Mischungen von Alkoholen mit anderen organischen Lösemitteln. Die Verdünnungsgrenze beträgt ca. 1–2,5 %, die minimale nachweisbare Menge 7 mg. (An. Soc. españ. Física Quím. 49, 367 [1953].) —J. (1068)

Zucker lassen sich kolorimetrisch mit Benzidin bestimmen, wie *J. K. N. Jones* und *J. B. Pridham* mitteilen. 1 ml der Zuckerlösung und 5 ml 0,2 % Benzidin in Eisessig werden im siedenden Wasserbad 15–60 min erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mißt man die orangegelbe Färbung kolorimetrisch. Die Beziehung zwischen Konzentration und Absorption ist linear. Pentosen erfordern kürzere Erhitzungszeiten als Hexosen; am längsten müssen Disaccharide und methylierte Zucker erhitzt werden. Es lassen sich Konzentrationen bis 0,1 mg/ml mit einer Genauigkeit von 3 % erfassen. Der Mechanismus scheint eine molekulare Reaktion zwischen Benzidin und einem Zucker mit freier oder leicht zugänglicher Aldehyd-Gruppe zu sein. Ein besonderer Vorteil der Methode ist die Möglichkeit mit dem gleichen Reagenz eine große Anzahl von Zuckern zu bestimmen. (Nature [London] 172, 161 [1953].) —J. (1069)

Die Bestimmung von Coffein und Trigonellin im Kaffee beschreiben *L. Kogan, F. J. Dicarlo* und *W. E. Maynard*. Sie führen, nach Abtrennung der Chlorogensäure mittels Magnesiumoxyd, eine papierchromatographische Trennung des Kaffeeextraktes aus. Als Solvens dient dabei 65 proz. wässriger Isopropylalkohol, 2 n an Salzsäure. Trigonellin und Coffein werden im Chromatogramm an der UV-Fluoreszenz erkannt, ihre R_F -Werte betragen 0,59 bzw. 0,78. Vorher nicht quantitativ abgetrennte Chlorogensäure fluoresziert ebenfalls im UV-Licht, stört jedoch in kleinen Mengen nicht, da ihr R_F -Wert bei 0,86 liegt. Die ausgeschnittenen Coffein- und Trigonellin-Zonen werden mit 0,1 n Salzsäure eluiert und die Absorption der Eluate in einem Beckman-Spektrophotometer bestimmt, für Coffein bei 272 $m\mu$, für Trigonellin bei 265 $m\mu$. (Analytic. Chem. 25, 1118 [1953].) —Ro. (1083)

Die Chemie des Pyridin-1-oxyds und ähnlicher Verbindungen stellte *E. Ochiai* zusammen. Recht beständige Oxyde der Pyridin-Reihe erhält man durch Oxydation von Pyridin oder Chinolin mit wäßrigem H_2O_2 in Eisessig bei 70 – 80°C . Die 4- bzw. 2-Stellung ist leicht substituierbar: rauchende H_2SO_4 und KNO_3 geben z. B. die entsprechenden 4-Nitro-Verbindung neben etwas 2-Nitro-Verbindung. Die Nitro-Derivate lassen sich mit Palladiumkohle in neutralem Medium zu Aminen reduzieren; in saurem Medium bleibt die Reaktion auf der Hydrazo-Stufe stehen. Die 4-Nitro-Gruppe läßt sich nicht gegen OH, jedoch Alkoxy, Aroyloxy, Halogen, Azo, Cyan usw. austauschen. 4-Oxy-Derivate von Pyridin-1-oxyd bzw. Chinolin-1-oxyd werden z. B. durch Erhitzen der 4- NO_2 -Verbindungen mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Dimethylanilin erhalten. Die Oxyde können mit Phosphortrichlorid in Chloroform zum tert. Amin reduziert werden. Essigsäureanhydrid und nachfolgende Hydrierung des Pyridin-1-oxyds gibt α -Piperidon. Es ergibt sich durch diese Forschungen z. B. die Möglichkeit, 2-Oxy-Derivate von Chinin und Dihydrochinin zu erhalten. Auf Grund des abweichenden Verhaltens der N-Oxyde der heterocyclischen Basen von dem gewöhnlicher Amin-oxyde ergibt sich ein weites neues Arbeitsgebiet. (J. organ. Chemistry 18, 534 [1953].) —Bo. (1095)

Proteine addieren Oxazolone leicht, wenn man die Protein-Lösung mit einer der Oxazolone-Menge äquivalenten Menge Alkali versetzt und mit dem Oxazolone, evtl. in indifferentem Lösungsmittel (Dioxan, Aceton) gelöst, schüttelt. Auf HCl-Zugabe fällt das Reaktionsprodukt aus. Rinder-, Pferde-, Kaninchen- oder Menschenserum, gegebenenfalls auch einzelne Proteine der Seren (Albumine, Globuline), konnten in kurzer Zeit umgesetzt werden. Die abgetrennten Reaktionsprodukte sind bei $p_H = 7,6$ in Lösung beständig und gut verträglich. Proteine, die mit aus acylierten α -Aminosäuren hergestellten Oxazolonen umgesetzt sind, sollen zur Gewinnung von Seren dienen. Oxazolone, die z. B. in 2- bzw. 4-Stellung als Substituenten mehrkernige, evtl. cancerogene Kohlenwasserstoffe tragen, sollen z. B. Immunseren gegen cancerogene Kohlenwasserstoffe ergeben. (H. Lettré, DP. 753132 (12p) v. 13. 8. 40/5. 1. 53). —Bo. (1094)

Organische Treibstoffe analysiert *F. Pristera* durch Infrarotspektroskopie, wodurch gegenüber den konventionellen Methoden erheblich an Zeit und Analysensubstanz gespart wird. Zur qualitativen Prüfung wird der ätherlösliche Anteil von 1 g Substanz mit CCl_4 zu 1 g gelöst, in eine 0,1 mm Steinsalz-Küvette gegeben und das Spektrum in den Bereichen 2 – 12μ und 14 – 15μ aufgenommen. Für den Bereich 12 – 14μ wird Nitromethan als Lösungsmittel verwendet. Verfahren für die quantitative Analyse von Gemischen und die Infrarotspektren von 24 Verbindungen werden mitgeteilt. (Analytic. Chem. 25, 844–856 [1953].) —Bd. (1103)

Ein Cu-enthaltendes Flavoprotein von intensiv-grüner Farbe ist Butyryl-Coenzym A-Dehydrase wie H. R. Mahler mitteilt. Sie enthält pro Mol Flavin zwei Atome Cu in sehr fester Bindung, die erst durch Dialyse gegen KCN gelöst werden kann. Es ist von großem Interesse, daß hierbei die Fähigkeit (in Gegenwart von Cytochrom) den Dehydrierungs-Wasserstoff auf molekularen Sauerstoff zu übertragen, verlorengeht, und daß das veränderte Ferment dann nur noch in der Lage ist, Farbstoffe wie 2,6-Dichlorphenolindophenol zu hydrieren. Eine Regeneration des veränderten Ferments ist durch Behandeln mit CuSO_4 möglich. Nach Ansicht des Autors dürfte das Vorkommen von Metall-haltigen Flavoproteinen viel verbreiteter sein, als bisher angenommen wurde. (Vgl. dazu auch die Beziehungen zwischen Mo und Xanthinoxidase¹⁾ sowie den folgenden Artikel). (J. Amer. chem. Soc. 75, 3288 [1953]). —Mö. (1105)

Das Kofragment der Fumarat-Dehydrase scheint Schwermetallhaltig zu sein. Jedenfalls konnte Harrison dialysierte und über Adsorption an Aluminiumhydroxyd C₇ gereinigte Enzympräparate (nach F. G. Fischer) nicht mehr durch Flavin-Adenin-Dinucleotid voll aktivieren. Dazu bedarf es noch des Zusatzes von Eisen(II)-Ionen. Besonders deutlich läßt sich die Wirkung des Fe^{2+} zeigen im System: Fumarat, Leuko-Janusgrün, Puffer, wenn gegen Flavin-Adenin-Dinucleotid dialysierte Enzym-lösungen zugefügt werden. Auch dialysierte Bernsteinsäure-Dehydrase (nach Keilin-Hartree) verhält sich unter diesen Bedingungen ähnlich. Der Effekt von Fe^{2+} ist sehr spezifisch, denn andere Schwermetallionen, insbes. Mn^{2+} , erwiesen sich als inaktiv. (Nature [London] 172, 509 [1953]). —Mö. (1106)

Die enzymatische Bildung von aktiver Essigsäure (Acetyl-Coenzym A), die mit der Depyrophosphorylierung von Adenosin-triphosphorsäure (ATP) gekoppelt ist, verläuft nach Jones, Lipmann, Hilz und Lynen nicht — wie zunächst angenommen worden war — über S-Pyrophosphoryl-Coenzym A, sondern wahrscheinlich über energie-reiche Adenosin-monophosphorsäure (AMP)- und Coenzym A (CoA)-Enzymprotein-Komplexe, in 3 Einzelreaktionen:

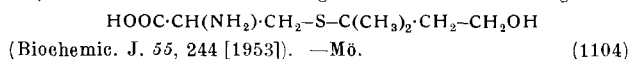
- (1) Enzym + ATP $\xrightarrow{\text{Mg}^{2+}}$ Enzym ~ AMP + PP (Pyrophosphat)
- (2) Enzym ~ AMP + CoA \rightleftharpoons Enzym ~ CoA + AMP
- (3) Enzym ~ CoA + CH_3COOH \rightleftharpoons Enzym + Acetyl ~ CoA

In der ersten Annahme Lipmanns mag trotzdem ein wahrer Kern gelegen haben; denn die Verknüpfung von Coenzym A mit dem Enzymprotein (Reaktion (2)) kommt vielleicht so zustande, daß das S-Atom des Coenzym A an eine Phosphat-Gruppe des Enzyms gebunden wird. Überdies vermuten die Autoren in der Bildung von „Enzym-Mononucleotiden“ (Reaktion (1)) einen enzymatischen Vorgang von ganz allgemeiner Bedeutung, der besonders bei der Synthese von Nucleinsäuren eine wesentliche Rolle spielen dürfte. (J. Amer. chem. Soc. 75, 3285 [1953]). —Mö. (1108)

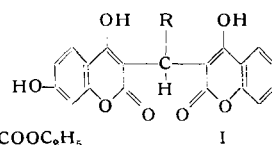
Die Rolle der Adenosin-triphosphorsäure bei der Synthese der Pantothenensäure konnte durch Maas und Novelli aufgeklärt werden. Adenosin-triphosphorsäure (ATP) wirkt nicht katalytisch, sondern offenbar als Energiequelle, da sie in etwa gleicher Konzentration wie die beiden Komponenten der Pantothenensäure benötigt wird. Es zeigte sich nun, daß sie während der Synthese auch nicht intakt bleibt, sondern fast quantitativ in Adenosin-monophosphorsäure und anorganische Pyrophosphorsäure zerfällt. Daß ATP nicht durch andere Fermente (ATP-ase usw.), die die aus *Escherichia coli* weitgehend angereicherte Synthese evtl. noch hätten begleiten können, gespalten wird, daß es sich also um eine Kopplung der Synthese der Pantothenensäure mit der Depyrophosphorylierung von ATP handelt, konnte sichergestellt werden; in Abwesenheit der Pantothenensäure-Komponenten wird ATP nicht zersetzt. Überdies kann ATP nicht durch Adenosin-pyrophosphorsäure ersetzt werden. — Die Abspaltung von Pyrophosphorsäure aus ATP als energie-liefernde Reaktion für die Synthese von Wirkstoffen zeigt sich also mehr und mehr als eine Reaktion von allgemein biologischer Bedeutung, nachdem kürzlich Lipmann und Mitarb. (J. Amer. chem. Soc. 74, 2384 [1952]) die gleiche Funktion der ATP bei der Synthese von Acetyl-Coenzym A, eine ähnliche Levintow und Novelli (Abstr. Pap. Amer. chem. Soc. 122, Meet., 33 C [1952]) beim Aufbau von Coenzym A selbst und früher bereits Kornberg²⁾ bei der Bildung von Coenzym I und II gefunden hatten. Der Mechanismus der Coenzym-Synthesen unterscheidet sich aber in einem wesentlichen Punkte von demjenigen der Acetyl-Coenzym A- und der Pantothenensäure-Synthese: es tritt kein freies Adenosin-monophosphat

auf; denn hier spielt dasselbe gleichzeitig auch die Rolle eines — allen drei Coenzymen gemeinsamen — Bausteins. (Arch. Biochem. Biophys. 43, 236 [1953]). —Mö. (1109)

Felinin, eine neue S-haltige Aminosäure, die von Katzen in der recht hohen, von keiner anderen Aminosäure erreichten Menge von täglich 100—120 mg im Urin ausgeschieden wird, ist bereits vor 2 Jahren von Datta und Harris (J. Physiol. 114, 39 P [1951]) als Papierchromatogramm-Fleck „gesehen“ und als „cat-spot“ bezeichnet worden. Es konnte jetzt von Westall über Ionenaustauscher angereichert und als reine, wenn auch noch nicht kristallisiert zu erhaltende Substanz dargestellt werden. Durch Behandeln mit Raney-Nickel bilden sich H_2S , Alanin und Isoamylalkohol, so daß wahrscheinlich die folgende Konstitution vorliegt:



Ein Stoffwechselprodukt des Antikoagulans Tromexan isolierten J. J. Burns, Shirley Wexler und B. B. Brodie. Patienten, die Tromexan, 3,3'-Carboxymethylen-bis-(4-oxyeumarin)-äthylester erhalten, scheiden im Urin ca. 10—15% in Form eines Stoffwechselproduktes aus, das durch Gegenstromverteilung rein erhalten wurde. Seine Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_9$ läßt einen Mehr-



gehalt von einem O-Atom erkennen. Der oxydative Abbau liefert neben Salicylsäure 0,7 Mol 2,4-Dioxy-benzoesäure, so daß die Verbindung die Konstitution 1 besitzt. 1 bietet ein weiteres Beispiel für die Umwandlung von Stoffen im Organismus durch Hydroxylierung eines aromatischen Rings. (J. Amer. Chem. Soc. 75, 2345 [1953]). —Ma. (1007)

Die Anwendbarkeit der Papierchromatographie bei genetischen Untersuchungen zur Identifizierung rezessiver Gene von Heterozygoten prüfte A. A. Buzzati-Traverso. Die Papierchromatographie genetisch bekannter Stämme von *Drosophila melanogaster* und bestimmten Pflanzen ergab, daß jeder Stamm ein konstantes, charakteristisches Chromatogramm zeigt. Die chromatographischen Entwicklungsbilder von Heterozygoten mit rezessiven Genen sind auf diese Weise leicht von denjenigen der homozygoten Elternstämme zu differenzieren, obgleich der Phänotypus des Heterozygoten von dem der homozygoten Dominante nicht unterschieden werden kann. Dies wurde nachgewiesen für a) das Fluoreszenzbild (im UV-Licht) der Chromatogramme verschiedener heterozygoter *D. melanogaster*-Mutanten, b) die UV-Fluoreszenz und das Ninhydrin-positive Entwicklungsbild von Wurzel-spitzengewebe einer Tomatenmutante, c) die UV-Fluoreszenz und das Ninhydrin-positive Entwicklungsbild von Wurzelgewebe und Blattextrakten einer Moschusmelone-Mutante. Die eindimensionalen Chromatogramme wurden mit n-Propanol-1-proz.- NH_3 (2:1) oder n-Butanol/verd. Essigsäure (4:1) entwickelt. Die bemerkenswerte Konstanz der Ergebnisse, die Kontrolle der einzelnen Gewebe durch den Genotyp und der hohe Grad der chemischen Spezifität, die letzterer dem Organismus verleiht, lassen die angegebene Technik für die physiologische Untersuchung der Genwirkung und eine Analyse der biochemischen Grundlage der Individualität als wertvoll erscheinen. (Nature [London] 171, 575 [1953]). —Ma. (1057)

Das Insektizid Toxaphen ist ein chlorierter Campher mit einem Chlor-Gehalt von 67—69%. Es ist der Wirkstoff einer Reihe von Schädlingsbekämpfungsmitteln und in ihnen zu 10—50% enthalten. M. Postner untersuchte die Wirkung dieser Mittel als Atem-, Kontakt- und Fraßgifte auf Bienen. Die Testung wurde auf viele Arten im Laboratorium, im Flugkäfig und im Freiland vorgenommen. Dabei wurden Einwirkungsdauer und Konzentration der Bekämpfungsmittel sowie die Temperatur variiert. Im geschlossenen Raum zeigte sich eine Atemgiftwirkung. In der Praxis hat sie wegen der kurzen Einwirkungsdauer keine Bedeutung. Auch die im Labor festgestellte Kontaktgiftwirkung zeigte, daß die richtige Anwendung der in der Praxis verwandten Sprüh- und Staubmittel für die Bienen nicht gefährlich ist. Niedrigkonzentrierte Giftzuckerlösung übte bei der Nahrungswahl keine abschreckende Wirkung aus. Die DL_{50} von Mischölen mit 50% Toxaphen-Gehalt beträgt in 0,1 proz. Giftzuckerlösung bei 34 °C 22,02 γ, bei 20 °C 13,8 γ. (Z. Bienenforsch. 2, April [1953]). —Ro. (1084)

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 65, 310 [1953].

²⁾ S. diese Ztschr. 62, 439 [1950].