

tathion. Da sich jedoch der γ -Glutamyl-Rest des Glutathions durch milde Hydrolyse (als Pyrrolidon-carbonsäure) zum positiv reagierenden Cysteinylglycin abspalten läßt, kann man so den Farbstest zu einer recht spezifischen Glutathion-Bestimmung verwenden. Noch spezifischer sind natürlich mikrobiologische Methoden und vor allem diejenige, die auf der Funktion des Glutathions als Coferment der Glyoxalase beruht (manometrische Bestimmung der aus Methylglyoxal gebildeten Milchsäure). Auch die oben erwähnte G-S-S-G-Reduktase ist zu analytischen Zwecken geeignet. Hat man vorher alle SH-Verbindungen oxydiert, so wird vom Ferment durch TPN-H nur G-S-S-G wieder zum Thiol reduziert, das nunmehr jodometrisch bestimmt werden kann. Empfindlicher zu diesem Zweck ist eine optische Methode, die in der spektrophotometrischen Auswertung nach Alloxan-Zusatz besteht; hierbei bildet sich eine in ihrer Struktur noch unbekannte Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 305 μm (*A. Lazarow, Cleveland, Ohio*). Selbstverständlich ist auch die Papierchromatographie auf diesem Gebiet zu großer Vollkommenheit gebracht worden.

Die Chemie bezieht einen großen Teil ihrer Anregungen aus der medizinischen Wissenschaft und so darf als Abschluß der Tagung eine medizinische Sitzung nicht fehlen. Da das Glutathion bei seiner ubiquitären Verbreitung nicht nach Art eines Vitamins oder Hormons Wirkstoffeffekte hervorruft, dürfte man nicht mit Berichten über umschriebene Symptome und eindeutigen Diagnosen oder gar Therapieergebnissen rechnen. Die Konzentration des Glutathions in den verschiedenen Organen wird vielmehr als ein Indikator der Situation des Stoffwechsels angesehen werden können, der in einer bisher nur wenig erahnten Weise mit diesem gekoppelt ist. Immerhin beobachtet man signifikante Unterschiede zum Normalen bei Diabetes und unter hohen Dosen adrenocorticotropen Hormones. Auch bei Geisteskranken weicht der Glutathion-Gehalt verschiedener Organe vom normalen ab. Doch wird es noch, wie auch bei der Erklärung der Schutzwirkung von Glutathion (und anderer Thiole) gegen Strahlenschädigungen, eingehender biochemischer Forschung bedürfen, bis hier die inneren Zusammenhänge aufgeklärt sind.

Theodor Wieland

Rundschau

Eine quantitative Zerlegung blinder und polynärer Gas- bzw. Isotopengemische im Trennrohr gelingt *K. Clusius* und *E. Schumacher* durch Verwendung von Hilfsgasen. Bei der bisher üblichen Arbeitsweise bleibt der größte Teil der Trennrohrfüllung weitgehend unzerlegt, da er lediglich das Konzentrationsgefälle längs des Rohres aufrechterhält. Es war daher nicht möglich, eine vorgegebene Gasmenge mit dem Trennrohr quantitativ aufzuarbeiten. Mischt man dagegen dem zu trennenden Gas (etwa einer Mischung aus Krypton und Xenon) ein „Hilfsgas“ bei, dessen Masse zwischen denen der zu trennenden Komponenten liegt (im untersuchten Fall SiCl_4), so kann man nach einiger Zeit der oberen Hälfte des Rohres ein Gemisch aus Krypton und SiCl_4 und der unteren ein solches aus Xenon und SiCl_4 entnehmen. Aus den Gemischen läßt sich SiCl_4 leicht mit Kalilauge entfernen, wodurch man die Edelgase rein und quantitativ erhält. Das Verfahren gewinnt eine besondere Bedeutung, wenn die zu zerlegende Gasmenge überhaupt nicht ausreicht, um ein Rohr von genügender Trennkapazität mit dem erforderlichen Druck zu füllen. — Bei der Aufarbeitung polynärer Gemische wird die Reindarstellung seltener Mittelkomponenten durch die Verwendung von Hilfsgasen überhaupt erst möglich. Die Autoren zeigen dies am Beispiel der Argonisotope ^{40}A , ^{38}A und ^{36}A , die mit den natürlichen Häufigkeiten 99,6 %, 0,063 % und 0,337 % vorkommen. Durch Verwendung von HCl bzw. DCl (mit den Chlor-Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl) als Hilfsgase ist es nicht nur möglich, das ^{36}A in einer Reinheit von 99,4 % (Anreicherungsfaktor 49000!) mit erheblicher Ausbeute zu gewinnen, sondern es gelingt auch, das sehr seltene ^{38}A durch „Einfassen“ zwischen D^{38}Cl und D^{37}Cl auf 90 % anzureichern. Ohne Hilfsgase konnten bisher nur ^{38}A -Konzentrationen von etwa 1 % erzielt werden. Von *E. Schumacher* werden die Grundlagen des Hilfsgas-Verfahrens in einer theoretischen Arbeit ausführlich untersucht. (*Helv. Chim. Acta* 36, 949, 961, 969 [1953]). —Be.

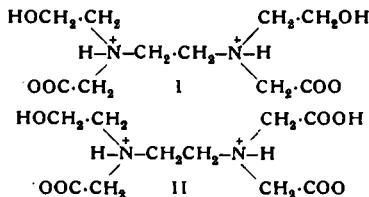
(1142)

Eine Schnellbestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Flüssigkeiten arbeiteten *P. Gouverneur* und *H. van Dijk* aus. Aufbauend auf der *Shell-Braunschen* Quarzrohr-Verbrennung, haben sie ein Verfahren entwickelt, das für niedrig und hoch siedende Flüssigkeiten gleich gut verwendbar, dabei rasch und genau ist. Angewendet wurde es bei der Untersuchung von Petroleumbestandteilen, von Leichtbenzin bis zu Schmierölen. Aus einer Wägenpipette gelangt die Probe tröpfchenweise in den vorderen Teil eines Verbrennungsrohres, wo sie verdampft wird. Die Dämpfe gehen zusammen mit einem vorgereinigten kräftigen Luftstrom in die Verbrennungszone im zweiten Teil des Verbrennungsrohres, die auf 1000 °C geheizt wird. In einem dahinter geschalteten Absorptionsapparat werden die Verbrennungsgase aufgefangen, bei Schwefel-Analysen in 3 proz. Wasserstoffperoxyd, bei Halogen-Bestimmungen in 30 ml 3 proz. Wasserstoffperoxyd + 10 ml 2 proz. Natriumcarbonat-Lösung. Man analysiert titrimetrisch, gravimetrisch oder turbidimetrisch. Die Verbrennung einer 5 g Probe erfordert 20–30 min und gestattet noch die Bestimmung von weniger als 0,003 Proz. Schwefel und 0,005 Proz. Chlor mit zufriedenstellender Genauigkeit. (Analyst. Chim. Acta 9, 59 [1953]). —Ro.

(1099)

Neue chelatbildende Reagenzien für 8-wertiges Eisen entwickelten *S. Chaberek jr.* und *F. C. Bersworth*. Die neu synthetisierten Aminosäuren *N,N'*-Dioxäthyl-äthylendiamin-diessigsäure (I) und *N*-Oxäthyläthylendiamin-triessigsäure (II) bilden 1:1- Fe^{3+} -Chelate, die genügend stark sind, das komplex

gebundene Fe gegen hydrolytische Zersetzung, auch in stark alkalischen Lösungen, zu stabilisieren. Diese Widerstandsfähigkeit resultiert aus der Tatsache, daß die Chelatbildung gleichzeitig von der Dissoziation der schwach sauren äthanolischen Protonen der Oxäthyl-Gruppen begleitet ist. Das hexakoordinierte Fe^{III} -Ion ist durch 2 N- und 4 O-Atome mit dem Liganden verknüpft.



Beide Verbindungen eignen sich z. B. für die Untersuchung und Behandlung chlorotischer Zustände bei Pflanzen auf Kalkböden. (*Science [New York]* 118, 280 [1953]). —Ma. (1110)

Feste Fasern aus Kiesel säure fanden *Th. Nemetschek* und *U. Hofmann* bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der hell- bis dunkelbraunen Kondensate, die sich bei der Darstellung von Siliciumoxyd durch Erhitzen von Siliciumdioxyd und Silicium im Hochvakuum auf 1200 °C nahe dem Reaktionsgemisch absetzen. Die Fasern sind farblos oder schwach gelblich und haben einen Durchmesser zwischen 150 und 400 Å. Röntgen- und Elektroneninterferenzen sowie die Dichtebestimmung nach der Schwemmethode in einem Bromoform-Xylo-Gemisch und das chemische Verhalten gegen Natronlauge und Flußsäure zeigten übereinstimmend, daß die Fasern aus amorphem Siliciumdioxyd bestehen, dem geringe Mengen feinverteiltes, metallisches Silicium beigegeben sind. Die dunkler gefärbten Kondensat-Ansätze enthalten Si und SiO_2 im Verhältnis 1:1. Vermutlich entstehen die Kondensate durch Disproportionierung von gasförmigem Siliciumoxyd. (*Z. Naturforschg.* 8b, 410 [1953]). —Ro. (1169)

Eine einfache Darstellung für Azulene fanden *V. Prelog* und *K. Schenker*. Bei Versuchen aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) mit Al_2O_3 Wasser abzuspalten, fanden sie im Reaktionsgemisch geringe Mengen Azulen. Bei Zugabe von Palladium-Kohle als Dehydrierungskatalysator konnte die Ausbeute gesteigert werden. Die Azulen-Bildung ist am günstigsten, wenn man Wasserabspaltung und Dehydrierung nacheinander bei verschiedenen Temperaturen vornimmt, da sich bei der optimalen, höheren Temperatur der Wasserabspaltung Azulen in Naphthalin umlagert. Man erhielt auf diesem Wege Azulene aus Cyclodecanol, Cyclodecanon, Cyclodecanol-(1)-on-(2), Cyclodecanol-(1,2) und Cyclodecanol-(1,2). Dabei erscheint am einfachsten und ergiebigsten die Azulen-Gewinnung aus dem aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) leicht zugänglichen, rohen Cyclodecan, das bei der Dehydrierung 20 % Azulen ergibt. (*Helv. Chim. Acta* 5, 1181 [1953]). —Ro. (1097)

Über die Identifizierung von N-Alkylarylaminen berichten *F. W. Neumann* und *C. W. Gould*. Bei der Oxidation von Alkyl- und N,N-Dialkyl-arylaminen mit Chromsäure werden Aldehyde oder Ketone gebildet und in einigen Fällen sek. aliphatische Amine. Außerdem entstehen Chinone und farbige Kondensationsprodukte. Auf der Basis dieser Reaktion wurde eine Mikromethode zur Bestimmung der N-Alkyl-Gruppen ausgearbeitet und an 76 verschiedenen aromatischen Aminen getestet. Die Substanzen wurden

in einem wässrigen Sulfat-Bisulfat-Puffer oxydiert, die entstandenen Aldehyde überdestilliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazone oder als Dimedon-Derivate (Dimedon ist 5,5-Dimethyl-cyclohexandion-1,3) isoliert und identifiziert. Man identifiziert sie röntgenographisch oder durch Bestimmung des Schmelzpunktes. Die Dimedon-Derivate sind den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen vorzuziehen, da sie im Gegensatz zu diesen keine Stereoisomerie oder Polymorphie zeigen. Wenn keine Carbonyl-Verbindung gebildet wurde, so wurde die Oxydationslösung alkalisch gemacht und u. U. gebildete Amine abdestilliert. Diese wurden als Chloroplatinate isoliert und röntgenographisch identifiziert. Die Methode ist einfach und praktisch universell anwendbar. Leider scheint der Ausbau zu einer quantitativen Bestimmung unmöglich, da die Ausbeuten an Aldehyd bei maximal 40 % liegen. (Analytic. Chem. 25, 751 [1953]). —Ro. (1102)

Über diazo-katalysierte Mischpolymerisation von Butadien und Styrol berichten J. M. Willis, G. Alliger, B. L. Johnson und W. M. Otto. Die Verwendung von Diazoniumsalzen als Polymerisationskatalysatoren ist schon länger bekannt. Die einschlägigen Patente beziehen sich jedoch auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und befassen sich nicht mit den Eigenschaften der Polymerisationsprodukte. Die meist angewandten Diazothioäther sind zudem teuer und wenig beständig. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Polymerisationssystem zu entwickeln, das bei 50 °C Butadien-Styrol-Mischpolymerate ergibt, die in der Güte dem bei 5 °C hergestellten „cold rubber“ entsprechen. Das gewünschte Ziel wurde erreicht durch die Verwendung von Nitrazol CF (stabilisiertes p-Nitrobenzol-diazoniumsalz) als Polymerisationsbeschleuniger. Wahrscheinlich wird das Diazoniumsalz in Wasser hydrolysiert und gibt das öllösliche Diazoniumhydroxyd, das dann, in der ölichen Phase gelöst, in freie Radikale zerfällt, die die Polymerisation auslösen. Nach dem angegebenen Verfahren läßt sich ein hochwertiger synthetischer Gummi herstellen ohne Verwendung von Kühlteinrichtungen, wie die mechanische und physikalische Untersuchung der Produkte aus einer Versuchsanlage zeigt. (Ind. Engng. Chem. 45, 1316 [1953]). —Ro. (1100)

Das Anfärben von Polyacrylnitril-Kunstfasern wird wesentlich erleichtert durch den Einbau basischer Gruppen in die Faser. G. E. Ham, P. W. Gann und A. B. Craig stellen ein Copolymer aus Acrylnitril und Chloressigsäure-vinylester her (Suspensions-Polymerisation mit Kaliumpersulfat als Katalysator) und behandeln es in N,N-Dimethylformamid gelöst mit Trimethylamin oder Pyridin. Das Polymer wird unmittelbar aus dieser Lösung versponnen. Es enthält quaternäre Ammonium-Gruppen und bindet saure Farbstoffe vorzüglich. An Stelle des aus Chloressigsäure und Acetylen gewonnenen Vinylesters kann der Methacrylylesther verwendet werden, der während der Polymerisation in geringerem Ausmaß hydrolysiert. Auch ein Copolymer mit Vinylpyridin zeigt gute färbetechnische Eigenschaften. (Ind. Engng. Chem. 45, 2320, 2323 [1953]). —He. (1147)

Die biologische Verträglichkeit von Silikonen prüfen G. Polemann und G. Froitzheim. Im Tierversuch (Mäuse, Ratten und Meerschweinchen) wurde die Toxizität von verschiedenen Methylsilikonen in Form von Öl, Fett, Antischäummittel und Harz untersucht. Die Ergebnisse zeigten z.Tl. Organveränderungen, die durch Ablagerung von Silikonen vor allem in der Milz und Leber entstanden waren, sich jedoch bei der histologischen Prüfung als unspezifische Fremdkörperreaktion erwiesen. Eine akute oder chronische Toxizität wurde nicht festgestellt. (Arzneimittelforsch. 3, 457 [1953]). —Schm. (1144)

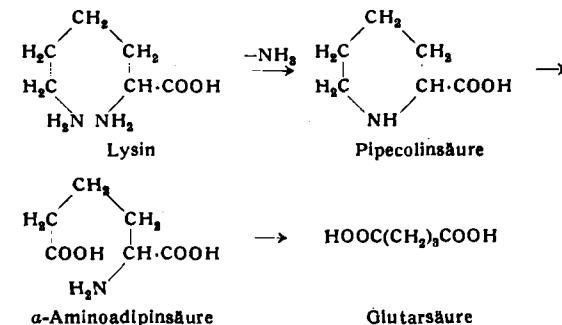
Taurocyamin (Guanidyltaurin) wurde erstmals in der Natur vorgefunden. Thoeai, Roche, Robin und Thiem konnten es aus den Muskeln gewisser Meereswürmer isolieren, während sie bei anderen Arten das schon lange bekannte Glycoeyamin (Guanidylessigsäure) feststellten. Da es möglich war, immer die gleichzeitige Anwesenheit der entspr. phosphorylierten Guanidin-Verbindung nachzuweisen, kann man annehmen, daß bei den Meereswürmern, Tauro- bzw. Glycoeyamin die Rolle übernehmen, die Kreatin als Phosphat-Acceptor bei den höheren Tieren spielt. Im allgemeinen wird diese Funktion bei den Wirbellosen von Arginin ausgeübt; letzteres wurde jedoch weder frei, noch phosphoryliert in den Muskeln von Meereswürmern angetroffen. (Biochim. Biophys. Acta 11, 593 [1953]). —Mö. (1152)

Über kristallines Trypsin berichten M. Bier und F. F. Nord. Bestimmte zweiwertige Ionen, vor allem Ca^{2+} , bilden Komplexe mit Trypsin, die sich auf verschiedene Weise bemerkbar machen. Zusatz solcher Ionen stabilisiert Trypsin-Lösungen häufig in bestimmten pH -Gebieten und erhöht die Aktivität des Enzyms. Die

charakteristischen Sedimentationsgeschwindigkeiten in der Ultrazentrifuge ändern sich stark, und schließlich wird durch die Komplexbildung die Dissoziationskonstante der Carboxyl-Gruppen erniedrigt. Die dadurch bewirkte kleinere Aufladung des Enzyms sollte sich bei der Elektrophorese bemerkbar machen. Es zeigt sich, daß Trypsin bei Abwesenheit von Ca^{2+} ein Elektrophoresediagramm ergibt, das einer homogenen Substanz entspricht, während bei Zusatz von Ca^{2+} eine Aufspaltung in zwei Zonen eintritt. Weitere Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß das kristalline Trypsin zwei Komponenten enthält, die sehr ähnliche Aktivitäten und ähnliche Geschwindigkeiten der Selbstzersetzung besitzen und beide durch Ca^{2+} -Ionen geschützt werden. Ein weiteres Beispiel eines elektrophoretisch heterogenen Proteins, in dem alle Komponenten ähnliche biologische Aktivität aufweisen, wurde im Ovomucoid gefunden, dem antityptischen Faktor des Eiweißes. (Nature [London] 171, 1022 [1953]). —Ro. (1101)

Die Kalkstickstoff-Vergiftung bei gleichzeitigem Alkoholgenuss wird von F. Hauschild diskutiert. Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß die an sich geringe Toxizität von Calciumcyanamid (toxische Dosis für den Menschen ca. 10 g) durch Alkoholgenuss um etwa das Dreißigfache verstärkt wird. Das Tetraethylthiuramdisulfid („Antabus“) führt nach Alkoholgenuss zu Erscheinungen, die denen der Kalkstickstoff-Vergiftung ähnlich sind. Beide Vergiftungen wurden als Folge eines gestörten Acetaldehyd-Abbaus gedeutet. Es ergaben sich jedoch Diskrepanzen zwischen der Acetaldehyd-Vergiftung und den beiden anderen Intoxikationen, so daß dieser Wirkungsmechanismus fraglich erscheint. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Kalkstickstoff-Krankheit auf einen gestörten Cystein-Glutathion-Haushalt zurückzuführen ist, da Cyanamid, wie Glaubach zeigen konnte, besonders leicht mit SH-Gruppen unter Bildung von Thioharnstoff bzw. dessen Derivaten reagiert; diese Reaktion ist pH -abhängig. Die strukturchemische Verwandtschaft von „Antabus“ und Thioharnstoff könnte die Ähnlichkeit der Vergiftungsscheinungen erklären. Für diesen Wirkungsmechanismus spricht die Beobachtung, daß bei der Kalkstickstoff-Krankheit oft langwierige septische Zustände auftreten, da durch den verminderten Glutathion-Gehalt der Organismus eine geringere Resistenz gegen Infektionserreger aufweist. (Arch. Toxikologie 14, 311 [1953]). —Schm. (1145)

Stoffwechselprodukt auch in Säugetieren ist die zuerst in Pflanzen entdeckte Pipecolinsäure¹⁾. Rothstein und Miller konnten nach Verfütterung von L-Lysin-6-¹⁴C an Ratten radioaktive Pipecolinsäure und daneben radioaktive Glutarsäure im Harn nachweisen. Damit ist Pipecolinsäure wahrscheinlich ein Zwischenprodukt der Umwandlung von Lysin in α -Aminoadipinsäure, welch letztere nach früheren Untersuchungen *in vivo* in Glutarsäure umgewandelt wird:



(J. Amer. chem. Soc. 75, 4371 [1953]). —Mö. (1153)

Über einen neuen Angriffspunkt des Aureomycins im enzymatischen Stoffwechselgeschehen berichten Saz und Slie. Sie fanden, daß Nitro-Reduktase, die organische Nitro-Gruppen, z. B. in Nitrobenzoësäure oder Chloramphenicol, zu Amino-Gruppen reduziert, durch Aureomycin stark gehemmt wird. Die Wirkung des Aureomycins ist viel schwächer, wenn im Enzym-System (dialysierter Extrakt aus *E. coli* E-26, L-Cystein, Mn^{2+} , L-Äpfelsäure und Cozymase) Cozymase durch ihr Dihydro-Derivat ersetzt wird, und läßt sich sogar vollständig aufheben durch Erhöhung der Mn^{2+} -Konzentration. Daraus wird geschlossen, daß Mn für die Reduktion der Cozymase in diesem Enzym-System wesentlich ist, und mit Aureomycin zu einem inaktiven Chelat-Komplex reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4626 [1953]). —Mö. (1154)

¹⁾ S. diese Ztschr. 65, 246 [1953], ferner *Zaccharius, Thempson und Steward*, sowie *Gobbelot und Steward*, J. Amer. chem. Soc. 74, 2949 [1952]; 75, 4341 [1953].