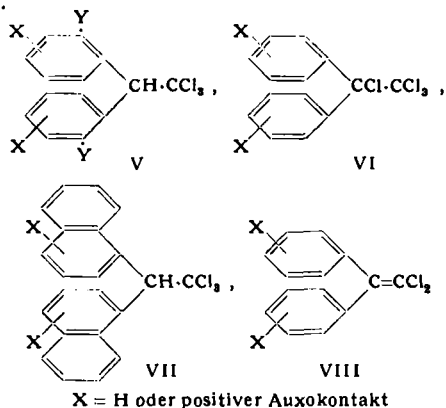
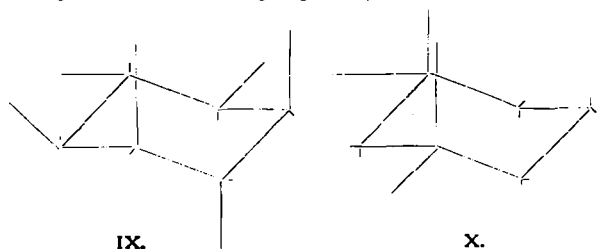


Betrachtungen an *Stuart-Modellen* von DDT-Analogen, gemeinsam mit *H. O. Otto*, lassen erkennen, daß der sterische Bau einige aus dem Bild der Projektionsformel nicht oder kaum hervorgehende Besonderheiten aufweist. Die Konfiguration von DDT-Analogen kann durch Substitution an bestimmten Stellen der Benzolringe grundlegend verändert werden, so daß sich manche DDT-Analogen trotz ähnlich erscheinender Konstitution in ihrem räumlichen Bau, der Lage der Ringebenen usw. stark unterscheiden. Besonders groß sind diese Unterschiede hinsichtlich der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der  $\text{CCl}_3$ -,  $\text{CHCl}_2$ - bzw.  $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe; z. B. ist am Modell die „freie Drehbarkeit“ bei o-Substitutionsprodukten von DDT-Derivaten (V) und bei allen Äthylen-Verbindungen (VIII) behindert bzw. aufgehoben. Als Ausdruck für die Unterschiede im räumlichen Bau der DDT-Analogen diente der Grad der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der  $\text{CCl}_3$ -,  $\text{CHCl}_2$ - bzw.  $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe. Es zeigte sich, daß eine völlige Parallelität zwischen dem Grad der „freien Drehbarkeit“ (*Stuart-Modelle*) und der kontakt-insektiziden Wirksamkeit der DDT-Analogen besteht. Alle DDT-Analogen mit „behinderter freier Drehbarkeit“ (d. h. die beiden aromatischen Ringe und die  $\text{CCl}_3$ -,  $\text{CHCl}_2$ - bzw.  $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe sind am Modell nicht mehr frei drehbar) zeigen keine Wirksamkeit: z. B. Derivate von V bis VIII.



Für die HCH-Gruppe wurden ebenfalls Betrachtungen über Konfiguration und Wirkung angestellt, indem der räumliche Bau



und die kontaktinsektizide Wirksamkeit von 40 Polyhalocyclohexanen miteinander verglichen wurden. Nur Polyhalocyclohexane und verwandte Verbindungen mit einer Konfiguration, die der des  $\gamma$ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans (Gammexans)

entspricht oder hinsichtlich der Stellung einiger Halogenatome<sup>2)</sup> ähnlich ist, besitzen kontakt-insektizide Wirksamkeit: z. B. HCH-Analoga mit Halogenatomen in Stellung 1e2e3e4p5p6p (IX) oder 2ep6ep (X).

R. [VB 498]

## GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 28. September 1958

C. NEUBERG, Brooklyn: Löslichmachung schwerlöslicher Stoffe in der Natur.

Aus einer wäßrigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung fällt nucleinsaures Natrium zunächst Calciumnucleinat, das bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder in Lösung geht. Diese Erscheinung ist nicht nur auf das nucleinsäure Calcium beschränkt; es zeigte sich, daß auch viele andere unlösliche Salze, z. B.  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSiO}_3$ , in Gegenwart von nucleinsäurem Natrium in Wasser bei neutralem oder alkalischem pH löslich sind. Selbst  $\text{BaSO}_4$  kann aus solchen Lösungen nicht ausgefällt werden. In manchen Fällen gelingt auch die Wiederauflösung an sich schwerlöslicher Salze in Nucleinat-Lösungen, z. B. von Calcium- und Magnesiumphosphat. Dabei zeigen Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure im allgem. gleiches Verhalten.

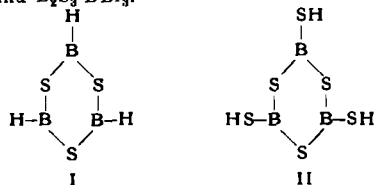
Diese Erscheinungen stehen wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Fähigkeit der nucleinsäuren Alkalisalze, verhältnismäßig leicht dissoziierende Anlagerungsverbindungen zu bilden, wie sie sich z. B. in der Drehungsänderung bei Zusatz von Glycerin und Propylenglykol zeigen. Ein Tetranucleotid hat 15 potentielle komplexbildende Gruppen, so daß sich dafür sehr viele Möglichkeiten ergeben.

Nucleotide sind ebenfalls zur Lösung schwerlöslicher Substanzen befähigt. Adenosintriphosphorsäure Natrium hält bei neutralem pH u. a. die Phosphate und Silicate des Zn, Mn, Ni und Fe in Lösung, und *Turnbulls* Blau wird unter Verlust der Farbe gelöst. Diese Löslichkeitsbeeinflussung zeigen auch andere Substanzen, z. B. die in Hefe und Pflanzen vorkommenden Polyphosphate und manche Zuckerphosphate. So ist  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  in Lösungen von Glukose-1,6-diphosphat und Glukose-6-phosphat, nicht jedoch von Glukose-1-phosphat löslich. Die Natur stellt also viele Mechanismen bereit, die Unlösliches löslich machen und die zweifellos ihre große Bedeutung für Aufnahme und Transport von Mineralstoffen in Tier und Pflanze haben. Die Pflanzenwurzel scheidet Nucleinsäuren aus, die zum Aufschluß der Bodenmineralien beitragen dürften. Phosphorylglycerinsäure, das erste faßbare Produkt der Assimilation, löst bei neutraler Reaktion Calciumphosphat, das bei Zutritt von Phosphatase, also nach Spaltung der Phosphorylglycerinsäure wieder ausfällt. Auch bei P-freien Stoffen, wie den Alkalisalzen der Polyuronsäuren und gepaarten Glucuronsäuren, ferner den Salzen fast aller Verbindungen des Tricarboxylsäure-Cyclus findet man ähnliche Lösungseffekte. Mag auch die Konzentration der lösenden Stoffe jeweils nur klein sein, so ist das kein Beweis gegen ihre physiologische Rolle: denn bei einem schnellen Wechsel zwischen gelöstem und ungelöstem Zustand und bei der steten biochemischen Neubildung der lösenden Agentien kann es auch bei kleinen Konzentrationen zu erheblichen Transportleistungen kommen. A.— [VB 512]

<sup>2)</sup> In IX und X befindet sich je 1 Halogen-Atompaar in der sog. meta-p-Stellung (= meta-Stellung p-gebundener Halogen-Atome).

## Rundschau

Derivate des „Borsulfols“,  $\text{B}_2\text{H}_3\text{S}_3$  (I), erkannten *E. Wiberg* und *W. Sturm* in den schon früher<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen  $\text{B}_2\text{S}_3\cdot\text{BCl}_3$  und  $\text{B}_2\text{S}_3\cdot\text{BBr}_3$ .



Leitet man in eine kräftig siedende Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff ein, so entsteht die Metathioborsäure statt in der dimeren in der beständigeren trimeren Form II. Behandelt man diese Lösung von frisch bereiteter trimerer Metathioborsäure in Schwefelkohlenstoff mit Bortrichlorid, so bildet sich gemäß dem Schema  $>\text{B}-\text{SH} + \text{Cl}-\text{B}< \rightarrow >\text{B}-\text{Cl} + \text{HS}-\text{B}<$  Trichloro-borsulfid,  $(\text{BClS})_3$ . Tribromo-bor-

sulfid,  $(\text{BBrS})_3$ , entsteht über die Metathioborsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bortribromid in Schwefelkohlenstoff bei  $-15^\circ\text{C}$ . Die dargestellten Halogenverbindungen hydrolysieren an feuchter Luft sehr rasch. Schon bei Raumtemperatur setzt eine merkliche Disproportionierung in  $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BCl}_3$  bzw.  $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BBr}_3$  ein. (Z. Naturforschg. 8b, 529, 530 [1953]). —Ro. (1168)

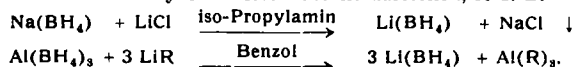
Zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak und von Cyanat wird von *J. M. Kruse* und *M. G. Mellon* ein Pyridin-Pyrazolon-Reagenz verwendet. Sie stellen in 50 ml der Probe einen pH von  $\sim 3,7$  ein, geben 10 ml eines Acetatpuffers vom pH 3,7 und 0,9 ml einer 3proz. Lösung von Chloramin T zu und setzen nach 90 sec 30 ml des Reagenz zu (5 Teile einer Lösung von 0,63 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 250 ml Wasser kurz vor Gebrauch mit einem Teil einer frisch bereiteten 0,1proz. Lösung von Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in Pyridin gemischt). Mit Ammoniak entwickelt sich eine purpurfarbene Verbindung, die nach 60 sec mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Die Extinktion wird bei 450 m $\mu$  gemessen. 0,05—2,5 Teile Ammoniak in 1 Mill.

<sup>1)</sup> A. Stock u. M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3099 [1901].

Teile Wasser und Abwasser lassen sich so mit einer Genauigkeit von etwa 4% bestimmen. Wenige Stoffe stören, z. B. Cyanid, Cyanat, Thiosulfat, die aber durch Anionenaustauscher abgetrennt werden. Cyanat, das durch Chloramin T quantitativ in Ammoniak übergeführt wird, läßt sich auf die gleiche Weise wie Ammoniak bestimmen. Die Cyanat-Bestimmung wird durch Cyanid gestört, doch wird eine Vorschrift zur gleichzeitigen Bestimmung von Cyanid und Cyanat nebeneinander gegeben. (Analyt. Chemistry 25, 1188—1192 [1952]). —Bd. (1131)

**Isonitrosodimedon als Reagenz auf Kobalt** läßt sich nach J. Gillis, J. Hoste und J. Pijck zum empfindlichen qualitativen Mikronachweis verwenden, der, wenn Fluorid zum Maskieren von Eisen und Uran zugesetzt wird, von allen gewöhnlich vorkommenden Ionen im 100fachen Überschuß nicht gestört wird. Das Reagenz ist auch zur quantitativen gravimetrischen Mikrobestimmung von Kobalt geeignet, wenn bei pH 5—7 und bei 0 °C gearbeitet wird. Eisen und Silber stören hier und müssen vorher abgetrennt werden, ein 10facher Überschuß an Nickel oder Kupfer stört dagegen nicht. Bei Kobalt-Mengen zwischen 0,5 und 3 mg waren die Bestimmungsfehler höchstens 1%. Eine Arbeitsvorschrift für die Darstellung des Reagenzes wird mitgeteilt. (Mikrochimica Acta 1953, 244—253). —Bd. (1132)

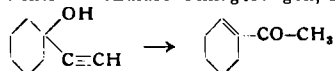
**Die bisher unbekannten Borhydride des Natriums, Kaliums und Urans** stellten H. J. Schlesinger, H. C. Brown und Mitarbeiter dar. Die Bor-Wasserstoffe und andere Bor-Verbindungen fungieren bei den Reaktionen als Säuren. Nach der Gleichung  $4 \text{NaH} + \text{P}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{NaOCH}_3$  wird Borsäure-methylester langsam zu gut gerührtem Natriumhydrid-Pulver bei 250 °C gegeben und das Natrium-borhydrid aus der Mischung mit Ammoniak oder primären Aminen, wie iso-Propylamin, in denen es im Gegensatz zum Natriummethylat leicht löslich ist, herausgelöst. Natrium-borhydrid wird durch Wasser nur langsam zersetzt und kann daher in wäßriger Lösung als Reduktionsmittel verwendet werden. Durch Umsatz von Borhydriden mit Metallhalogeniden kann man die Borhydride dieser Metalle darstellen, so z. B.



Interessant ist das Uran-borhydrid, das durch mildes Erhitzen der Partner der Reaktions-Gleichung  $2 \text{Al}(\text{BH}_4)_3 + \text{UF}_4 \rightarrow \text{U}(\text{BH}_4)_4 \uparrow + 2 \text{AlF}_3(\text{BH}_4)$  erhalten wird. Diese Verbindung bildet grüne Kristalle, die bei Raumtemperatur flüchtig und unter Luftabschluß unbegrenzt haltbar sind. (J. Amer. chem. Soc. 75, 186ff., 219 [1953]). —J. (1119)

**Ionenaustauscher mit magnetischen Eigenschaften** stellt E. C. Herkenhoff (Amer. Cyanamid Co.) her durch Zuschlag von magnetischen Substanzen (Magnetit, Ferrosilicium o. ä.) während der Kondensation. Die zur Regenerierung erforderliche Trennung von Kationenaustauschern und Anionenaustauschern eines Mischbetts ist damit magnetisch möglich. Die Mischbett-Vollentsalzung, die viele Vorteile bietet, jedoch hinsichtlich der Regenerierung Schwierigkeiten macht, ist damit weiter ausgebaut worden. (U.S.P. 2643514 [1953]). —He. (1170)

**Ionenaustauscher als Katalysatoren in der Acetylen-Chemie** verwendet M. S. Newman. Kationenaustauscher Dowex 50 in H<sup>+</sup>-Form katalysiert intramolekulare Umlagerungen, z. B. die Reaktion



Zur Anlagerung von H<sub>2</sub>O an die Dreifachbindung von Acetylen, Propargylalkohol, 4-Oktin u. a. kann statt eines löslichen Hg-Salzes ein mit Hg-Ionen beladener Kationenaustauscher als Katalysator verwendet werden. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4740 [1953]). —He. (1171)

**Kunststoffe ändern unter Bestrahlung ihre Eigenschaften.** Durch Bestrahlung im britischen Pile in Harwell konnte die Formbeständigkeit von Gegenständen aus Polyäthylen (Fp 115 °C) bis auf 250 °C gesteigert werden. Das Material wird in organischen Lösungsmitteln unlöslich, kochende Schwefelsäure und Königswasser bei 100 °C greifen nur noch oberflächlich an. Ähnliche Effekte sind mit γ-, Röntgen- und Kathodenstrahlen zu erreichen. Die General Electric Co. „härtet“ Polyäthylen-Flaschen mittels einer 10<sup>6</sup>-Volt-Röntgen-Anlage, deren Wolfram-Antikathode durch ein Metallfenster ersetzt ist, das die Elektronen austreten läßt. Die Flaschen können durch Kochen sterilisiert werden. Die Bestrahlung zerschlägt C—H-Bindungen unter H<sub>2</sub>-Entwicklung und bewirkt Vernetzung durch C—C-Eindungen zwischen benachbarten C-Ketten. Für eine Brücke sind ca. 20 eV erforderlich. Der Schmelzpunkt der kristallinen Bereiche wird nicht eigentlich verändert, doch erhält die Vernetzung die Form der „geschmol-

zenen“, durchsichtigen Substanz. Gegenständen aus bestrahltem Polystyrol kann durch Warmverformung und Abkühlen in der Form eine andere Gestalt gegeben werden, doch nehmen sie bei erneutem Erwärmen die ursprüngliche Gestalt wieder an („Formgedächtnis“). Vernetzung läßt sich ferner erreichen bei Polyamiden, Gummi, Neopren u. a. Das Verfahren versagt bei Fluoriden, da die C—F-Bindung zu stabil ist und bevorzugt die C-Ketten zerschlagen werden. Aus Polymethacrylsäure-methylester entsteht unter Bestrahlung ein Schaumstoff. Die induzierte Radioaktivität klingt in fast allen Fällen sehr rasch ab; eine Ausnahme bildet Polyvinylchlorid. (Ind. Engng. Chem. 45, No. 9 (Sept.), 11 A [1953]). —He. (1150)

**Prim. und sek. Alkohole addieren sich an Olefine** in Gegenwart von Peroxyden oder Licht. Damit konnten F. W. Urry, O. O. Juveland und C. H. McDonnell zeigen, daß Verbindungen mit direkt an einem elektro-negativen C-Atom stehenden Methylengruppen zu Radikalkettenreaktionen befähigt sind. Die Reaktionsmischungen enthielten Octen-1, tert.-Butylperoxyd und den Alkohol. Sie wurden im Autoklaven 40 h auf 120 °C erhitzt und die Gemische dann fraktioniert. Es wurden als Hauptprodukte erhalten mit:

Äthanol: Decanol-2, Kp 52/54 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4357, Naphthylurethan Fp 69 °C  
Propanol-2: 2-Methyl-decanol Kp 49 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4359, Allophanat Fp 114 °C  
Butanol-1: Dodecanol-4 Kp 83/84 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4409, Naphthylurethan Fp 57 °C  
Butanol-2: 3-Methyl-undecanol-3, Kp 58/60 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4418, Allophanat Fp 76/77 °C

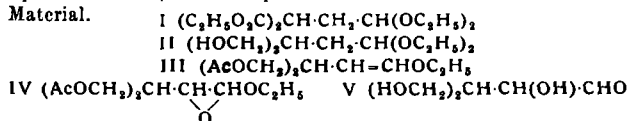
Daneben wurden die 2:1-Addukte erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 75, 250 [1953]). —J. (1122)

**Chromatographische Trennung optischer Isomerer mit Ionenaustauschern** gelang N. Grubhofer und L. Schleith. Sie führten die Carboxyl-Gruppen eines Kationenaustauschers (Amberlite XE 64) durch Kochen mit Thionylchlorid/Pyridin in die Säurechlorid-Form über und veresterten sie mit dem sek. Hydroxyl des Chinins. Sie erhielten so einen Anionenaustauscher mit optisch aktiven basischen Zentren. Beim Chromatographieren von racemischer Mandelsäure in Chloroform-Lösung enthielten die ersten Fraktionen des Ablaufs optisch fast reine (+)-Mandelsäure. Ferner konnten die Autoren durch Fixieren von Diastase, Pepsin u. a. an Ionenaustauscher „strukturgebundene Fermente“ herstellen. Hierzu diazotierten sie die Amino-Gruppen eines Anionenaustauschers (Polyaminostyrol) und kuppelten in schwach alkalischem Medium mit den Proteinen. Überschüssige Diazo-Gruppen wurden mit β-Naphthol verschlossen. Die neuen Protein-Harze ermöglichen es, die Wechselwirkungen zwischen Proteinen und anderen Substanzen für chromatographische Verfahren nutzbar zu machen. (Naturwiss. 40, 508 [1953]). —He. (1146)

**Die Papierchromatographie von Lebensmittel-Farbstoffen** beschreiben J. R. A. Anderson und E. C. Martin. Sie bestimmten die R<sub>F</sub>-Werte der 36 in Neu-Südwaales, Australien, zugelassenen Lebensmittelfarbstoffe und führten deren Nachweis durch Verteilungschromatographie auf Filterpapier durch. Es wurde die aufsteigende Methode angewandt. Zum Entwickeln der Chromatogramme wurden vier verschiedene Reagenzien verwendet, und zwar: eine Äthanol/Pyridin/Salzsäure-Mischung, eine Mischung von Butanol mit Äthylendiamin und Wasser, wässrige Phenol-Lösung mit Essigsäure und wässrige Phenol-Lösung mit Ameisensäure. Zur Untersuchung von Geleekristallen auf Farbstoffzusätze wurde 1 g Probe mit 5 ml warmem, mit 2 n Salzsäure gesättigtem, Butanol extrahiert. Der Extrakt wurde chromatographiert. Untersucht wurden selbst hergestellte und handelsübliche Gelees, wobei zufriedenstellende Ergebnisse erzielt wurden. Schwierig ist nur die Trennung von zwei Farbstoffen gleicher Farbe, die in sehr verschiedenen Mengen vorliegen. Für Monoazofarbstoffe wurde eine Beziehung zwischen Konstitution und R<sub>F</sub>-Werten beobachtet. (Analyt. Chim. Acta 8, 530 [1953]). —Ro. (1098)

**Die Synthese von Cordycepose, einem verzweigten Desoxyzucker**, beschreiben R. A. Raphael und C. M. Roxburgh. Cordycepose ist ein Glykosid Cordycepin, einem Stoffwechselprodukt von *Cordyceps militaris* Link, enthalten. Bromacetal und Äthyl-Namalonat werden zu Äthyl-2,2-diäthoxy-malonat (I, 64% Ausbeute) umgesetzt, das mit LiAlH<sub>4</sub> 1,1-Di-(oxymethyl)-3,3-diäthoxypropan gibt (II, 75%). Rasche Destillation des hieraus erhältlichen Diacetats, in Gegenwart einer katalytischen Menge von NaHSO<sub>4</sub>, liefert unter Abspaltung von 1 Mol Alkohol 1,1-Di-(acetoxy-methyl)-3-äthoxypropan-(2) (III, 83%). Behandlung des Vinyläthers mit Perbenzoesäure und Hydrolyse des rohen Epoxyäthers (IV) mittels warmer wäßrig-alkoholischer HCl ergibt nach Passage einer Anionenaustauschssäule und Eindampfen einen farblosen Sirup von roher ±-Cordycepose (V); p-Nitrophenylosazon,

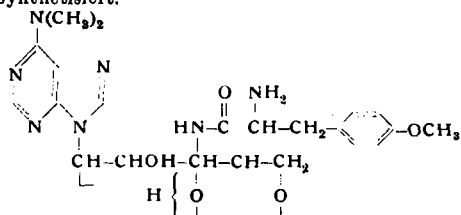
Fp 259–260 °C, keine Depression mit Osazon aus natürlichem Material.



(Chem. a. Ind. 1953, 1034). —Ma.

(1116)

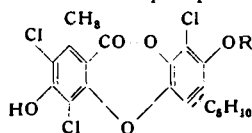
Die Struktur des Puromycins, eines gegen Trypanosomen wirksamen Antibiotikums aus *Streptomyces alboniger* wurde von C. W. Waller, P. W. Fryth, B. L. Hutchings und J. H. Williams weitgehend aufgeklärt. Es ist ein Nucleosid. Puromycin, Fp 175,5/77 °C,  $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$  ist eine zweisäurige Base. Spaltung mit alkoholischer HCl gibt 6-Dimethylamino-purin (Fp 257/58 °C), O-Methyl-L-tyrosin und einen Aminozucker (Fp des Chlorhydrats 158/58,5 °C,  $[\alpha]_D^{25} -24,6$  der als D-3-Amino-ribose identifiziert wurde. Der Zucker ist an N-9 des Purins  $\alpha$ - oder  $\beta$ -glycosidisch gebunden, so daß folgende Strukturformel für Puromycin aufgestellt wird, in der noch nicht bekannt ist, ob der Zucker furanosidisch oder pyranosidisch vorliegt. Die 3-Amino-D-ribose, die erste natürlich vorkommende Aminopentose wurde, ausgehend von L-Arabinose, über  $\beta$ -Methyl-2,3-L-ribofuranosid von B. R. Baker und R. E. Schaub synthetisiert.



(J. Amer. chem. Soc. 75, 2025, 3864 [1953]). —J.

(1120)

Nidulin und „Ustin“ (nor-Nidulin) sind Chlor-haltige antibiotische Stoffwechsel-Produkte des Schimmelpilzes *Aspergillus nidulans*. Sie bilden sich bis zu 5% seiner Trockensubstanz und werden aus den getrockneten Mycelien durch Petroläther extrahiert. Reines Nidulin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}_2$ , kristallisiert aus Äthanol in farblosen Prismen, Fp 180 °C, nicht optisch aktiv. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in verd. Alkalien. Nidulin ist der Monomethyl-äther des „Ustins“. Die noch nicht abgeschlossene chemische Untersuchung durch F. M. Dean, A. Robertson, J. C. Roberts und K. B. Raper spricht für folgende Struktur:



Nidulin R =  $\text{CH}_3$

Ustin oder nor-Nidulin R = H

Nidulin ist wirksam gegen menschliche Tuberkulose und eine Anzahl parasitischer Haut-Pilze. (Nature [London] 172, 344 [1953]). —J.

(1118)

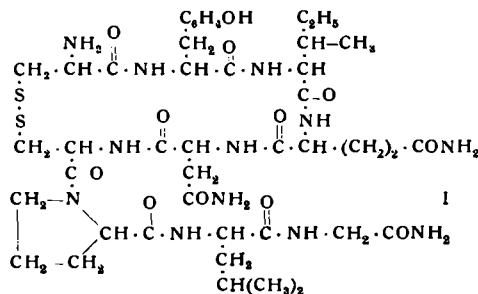
Die Konfiguration des Digoxigenins, eines wichtigen Aglykons der *Digitalis lanata* von der Formel  $\text{C}_{41}\text{H}_{64}\text{O}_{15}$  wurde von S. Pataki, K. Meyer und T. Reichstein aufgeklärt. Sein Abbau gab einen Diketo-ätiensäure-methylester, der mit dem aus Desoxycholsäure gewonnenen identisch war (Mason u. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 60, 2824 [1938]). Damit ist die Stellung der sekundären Hydroxyl-Gruppen in 3 und 12 erwiesen. Ihre sterische Stellung konnte jetzt durch Teilsynthesen der Isomeren festgelegt und das Digoxigenin als 3 $\beta$ , 12 $\beta$ , 14-Trioxycardenolid (I) identifiziert werden. Alle bis heute in ihrer Konfiguration aufgeklärten herzwirksamen Genine enthalten, mit Ausnahme des Ureigenins (*Tschesche u. Brathge*, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 1042 [1952]) eine 3 $\beta$ -Oxy-Gruppe. Das gleiche konnte auch für die Sapogenine nachgewiesen werden. (Experientia 9, 253 [1953]). —J.

(1121)

Arginase ist ein Teilungs-Hemmstoff in Gewebe-Kulturen. Das Ferment wurde von S. J. Bach und J. Simon-Reuss hoch gereinigt. Es bewirkt bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  vollständige und zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  50proz. Hemmung von Jensen-Sarcom-Kulturen. Der Grad der Hemmung steht in direktem Verhältnis zur Aktivität der Arginase. Von Interesse ist, daß die Ferment-Wirksamkeit in vivo durch den Hypophysen-Vorderlappen und die Nebennierenrinde gesteuert wird und daß Arginin bevorzugt von Tumor-tragenden Tieren aufgenommen wird. (Biochim. Biophys. Acta 11, 396 [1953]). —J.

(1117)

Die erste Synthese eines Polypeptids mit Hormonwirkung, eines Octapeptidamids mit Oxytocin-Aktivität gelang V. DuVigneaud, Ch. Kessler, J. M. Swan, C. W. Robert, P. G. Katsoyannis und S. Gordon. Der Abbau hochgereinigten Oxytocins, des uterus-kontrahierenden und die Milchsekretion auslösenden Prinzips des Hypophysenhinterlappens, ergab die Konstitution I, wobei die Aminosäuren L-Konfiguration besitzen. I ist durch Reduktion



und Umsetzung mit Benzylchlorid in S,S'-Dibenzylxytocin überführbar, das mittels flüss.  $\text{NH}_3$ -Na und durch Reoxydation wieder I liefert. Es gelang die Synthese des Nonapeptid-Derivates N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-L-isoleucyl-L-glutamyl-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-leucylglycinamid und dessen Überführung in der angegebenen Weise in ein Produkt, das nach biologischer Aktivität (Rattenuterus, Milchsekretion beim Menschen) optischer Drehung, elektrophoretischer Beweglichkeit, Verteilungskoeffizient und dem Flavianat mit I identisch oder diesem sehr ähnlich ist. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4879 [1953]). —Ma.

(1173)

Weitere Anhaltspunkte für die Rolle des Leucovorins ('folinic acid') und des Thymidins bei der Purin-Synthese aus 5-Amino-4-imidazolcarbonsäureamid und Ameisensäure gewannen Weaver und Shive. Die in Anwesenheit von Glucose und Phosphat (bei  $\text{pH} = 7$ ) durch ruhende oder zerstörte Zellen von *Lactobacillus arabinosus* ausgelöste enzymatische Synthese wird durch 4-Amino-4-desoxy-folinsäure stark gehemmt. Enthemmung tritt nur durch Thymidin ein, kaum durch Leucovorin, nicht durch andere Desoxyriboside oder Thymine; Leucovorin verstärkt aber die Wirkung des Thymidins erheblich. Unter verschiedenen Deutungsmöglichkeiten für diese Befunde wird eine solche bevorzugt, die Leucovorin als Vorstufe des eigentlichen Coenzym der Formylierung und Thymidin als einen Katalysator für dessen Bildung ansieht. (J. Amer. chem. Soc. 75, 4628 [1953]; s. a. Feder. Proc. 12, 639 [1953]). —Mö.

(1155)

Xanthin-Oxydase, ein Molybdän enthaltendes Gelbes Ferment. Nachdem kürzlich in der Butyryl-Coenzym A-Dehydrase das erste Schwermetall (Cu)-enthaltende Gelbe Ferment entdeckt worden war<sup>1)</sup>, zeigen weitere Befunde, daß das Vorkommen eines solchen Ferment-Typs offenbar nicht vereinzelt ist. So dürften auf Grund der Untersuchungen von Harrison<sup>2)</sup> Fumarsäure-Hydrazid und Bernsteinsäure-Dehydrase Eisen enthalten. Des weiteren erlauben die ernährungs-physiologischen Beziehungen zwischen Molybdän und Xanthin-Oxydase<sup>3)</sup> im Molybdän die lange gesuchte 2. Wirkungsgruppe der Xanthin-Oxydase zu vermuten. — Green und Beinert ist es jetzt gelungen, den Gehalt an Molybdän in diesem Ferment einwandfrei nachzuweisen, einmal durch Adsorptionsspektroskopie nach Veraschen und der für Mo spezifischen Überführung in einen Komplex mit Kaliumrhodanid und  $\text{SnCl}_2$ , zum anderen durch Auffinden der charakteristischen Mo-Banden im Funkenspektrum. Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen Xanthin-Oxydase und Butyryl-Coenzym A-Dehydrase: Während die letztere 2 Mole Cu auf 1 Mol Flavin-Adenin-Dinukleotid enthält und bei Dialyse gegen KCN Cu abspaltet, ist die Xanthin-Oxydase Schwermetall-ärmer (1 Mol Mo auf 2 Mole Flavin) und gegenüber KCN-Dialyse stabil. Das Mo in der Xanthin-Oxydase ist also noch viel fester gebunden als das Cu in der Butyryl-Coenzym A-Dehydrase. Seine Abspaltung gelingt erst durch Hitzeaggregation oder durch Ausfällen des Ferment-Proteins mit Trichloressigsäure. — Nach diesen Befunden sind somit die Schwermetalle in der Kette der fermentativen Wasserstoff-Übertragung einen Schritt näher an das Substrat herangerückt, so daß die seit Warburg geltende Unterscheidbarkeit zwischen den direkt auf das Substrat folgenden Wirkgruppen und den auf Seiten des Sauerstoffs stehenden auf Grund ihres Schwermetall-Gehalts nicht mehr möglich ist. (Biochim. Biophys. Acta 11, 599 [1953]). —Mö.

(1151)

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 65, 574 [1953].

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 65, 574 [1953].

<sup>3)</sup> S. diese Ztschr. 65, 310 [1953].