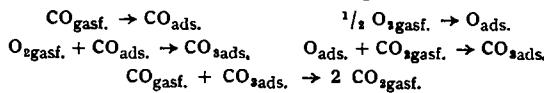
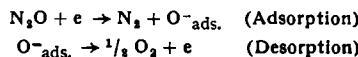


wicklung der Untersuchungen über die elektronischen Eigenschaften der Oxyde und des Wagner-Schottky-Modells über die Festkörper ergab sich ein neuer Aufschwung bei der Untersuchung der Eigenschaften der Oxyde als Katalysatoren. Es werden die einfachen Fälle: Oxydation des CO und der Zerfall von  $N_2O$  besprochen. Der Einfluß der Elektronenstruktur des Festkörpers auf die Adsorption und Desorption von Sauerstoff wird diskutiert. Dabei darf nicht übersehen werden, daß der Mechanismus nicht nur rein elektronisch ist und daß z. B. die Fähigkeit der Bildung von Anionen-Fehlstellen auch sehr wichtig ist. Im Falle der Oxydation von CO kann der Reaktionsmechanismus bei einem gegebenen Katalysator auch von dem Temperaturbereich abhängen, in welchem die Reaktion stattfindet. Mögliche Reaktionen bei der CO-Oxydation bei tiefer Temperatur sind:



Durch Einbauen anderer Oxyde in den Katalysator ( $NiO$ ) wird die Aktivierungsgenergie verändert. Beim  $N_2O$ -Zerfall wird folgender Mechanismus angenommen:



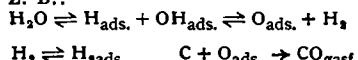
Die Desorption geht langsamer vor sich als die Adsorption.

**F. S. STONE:** Die katalytische Crackung von Kohlenwasserstoffen.

Bis jetzt sind zwei Reaktionstypen bekannt. Der erste Typus, welcher bei Abwesenheit irgend eines Katalysators vor sich geht, führt über den freien Radikal-Mechanismus, wie es Rice und Kossiakoff dargetan haben (z. B. über  $CH_3$  oder  $C_2H_5$ ). Der zweite Reaktions-Typus wird bei Gegenwart von  $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysatoren beobachtet, und die Zusammensetzung der Produkte zeigt wenig oder keine Beziehung zu den Produkten, die man bei der thermischen (freien Radikal) Crackung erhält. Untersuchungen haben ergeben, daß der  $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysator eine saure Natur zeigt. Ferner wurde gefunden, daß der Grad seines Säurecharakters ein zuverlässiges Maß für seine Aktivität ist. Man kommt zu der Ansicht, daß die Tätigkeit des Katalysators darin besteht, Kettenreaktionen einzuleiten, bei welchen die aktiven Zwischenzustände Carbonium-Ionen des Kohlenwasserstoffes sind, der gespalten wird. Dabei ergeben sich Produkte, die reich an Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten sind. Bei der katalytischen Crackung entsteht außerdem Kohlenstoff, der, wenn er sich anhäuft, den Katalysator vergiftet. Die dadurch notwendige häufige Regeneration des Katalysators bei hoher Temperatur begrenzt seine Lebensdauer.

**R. C. SEYMOUR:** Reaktionen an Kohlenstoff.

Von den Reaktionen von oxydierenden Gasen mit Kohlenstoff werden diejenigen von Wasserdampf und  $CO_2$  herausgegriffen. Zuerst wird eine Molekel von Wasserdampf oder  $CO_2$  durch den Übertritt eines Sauerstoff-Atomes zur Oberfläche des Kohlenstoffes zerstetzt. Dieses Sauerstoff-Atom reagiert dann mit einem Kohlenstoff-Atom und verläßt die Kohlenstoff-Oberfläche als gasförmiges CO. Z. B.:



In beiden Fällen wird als Folge der mikrokristallinen Struktur des Kohlenstoffes nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Ober-

fläche beansprucht, da nur ein kleiner Anteil der Oberflächenatome, die an den Ecken gelegen sind, wegen ihrer schwachen Bindung zum Rest des Festkörpers besonders reaktiv ist. Dampf und  $CO_2$  reagieren aber mit verschiedenen Teilen der Oberfläche des Kohlenstoffes. Ähnliches liegt auch bei der Reaktion von Sauerstoff bzw.  $N_2O$  mit Kohlenstoff vor. Die Wassergas-Reaktion schließt weitere Komplikationen ein. Reaktionen von diesem Typus werden durch Verunreinigungen im Kohlenstoff katalysiert.

**E. B. MAXTED:** Allgemeine Einführung über Katalysatorgifte.

Es werden die Vergiftungsscheinungen bei metallischen Katalysatoren, insbes. durch Substanzen, die die nichtmetallischen Elemente der V. und VI. Nebengruppe enthalten, behandelt. Giftwirkung tritt auf, wenn die Molekel der Substanz ein freies Elektronenpaar enthält, da dadurch eine starke chemisorptive Bindung an den Katalysator gegeben ist. So zeigen z. B.  $SO_3^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $Me_2S$  usw. Giftwirkung, nicht aber  $SO_4^{2-}$  oder  $NH_4^+$ . Die spezifische Giftwirkung ist eine Funktion der mittleren Dauer der Adsorption des Giftes auf der Katalysatoroberfläche und des Größenfaktors, der ein Maß für die effektive Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch die adsorbierten Molekülen des Giftes ist.

**E. B. MAXTED:** Die Unschädlichmachung von Katalysatorgiften.

Die Unterdrückung des Giftcharakters durch chemische Methoden wird so vorgenommen, daß man die freien Bindungslektronen des Giftes auf eine andere Weise besetzt, so daß die Fähigkeit, eine feste chemisorptive Bindung mit der Katalysatoroberfläche einzugehen, verschwindet. So wird z. B. Cystin durch Anlagerung von zwei Atomen Sauerstoff am Schwefel entgiftet (durch Behandlung mit Persulfat oder Perphosphat usw.). Diese Methode kann auch benutzt werden, um vergiftete Katalysatoren zu regenerieren. Die Entfernung eines adsorbierten Giftes von einem vergifteten Katalysator durch einfache Desorption (Auswaschen) ist mit Rücksicht auf seine Einfachheit und unerwartete Wirkung von Interesse. Es findet dabei keine Änderung des chemischen Charakters des Giftes statt und die Methode wird dort angewendet, wo eine chemische Entgiftung nicht möglich ist. Bedingung ist jedoch, daß die adsorptive Bindung des Giftes an den Katalysator nicht in einen irreversiblen Zustand übergegangen ist (z. B. Sulfid-Bildung bei  $Pd-SH_2 \rightarrow PdS + H_2$ ).

**E. B. MAXTED:** Synthese organischer Substanzen durch katalytische Methoden.

Die neueren Richtungen vieler katalytischer Reaktionen lassen sich einteilen in: Reaktionen, bei welchen bei Olefinen eine Seitenkette eingefügt wird, und in Oxydationsreaktionen. Die Hauptmethode, ein C-Atom an ein  $\alpha$ -Olefin unter Bildung eines Aldehydes oder Alkohols anzufügen, besteht bei der sog. Oxo-Reaktion, wobei an der Doppelbindung katalytisch die Hydroform in einem Gemisch von Olefinen mit Wasserstoff und CO gebildet wird. Die Reaktion ist auch mit einem reinen Olefin möglich, z. B. Äthylen. Sie wird besonders beim Fischer-Tropsch-Verfahren auf Olefine oder Olefingemische angewendet, womit dieses Verfahren zu einer wesentlichen Quelle für aliphatische Chemikalien wird.

Außerdem fanden in 4 Abendsitzungen folgende Vorträge statt: **P. Zweitering** (Limburg/Holland): Adsorption von Stickstoff auf Eisenkatalysatoren. **C. F. Frank** (Bristol/England): Einige physikalische Aspekte über die feste Oberfläche. **K. Torkar** (Graz/Osterreich): Die Anwendung der Mischkörper-Theorie auf Sinterprozesse. **Dunning** (Bristol/England): Keimbildung und Kristallwachstum. **To. [VB 500]**

## Internationaler Kongreß für Mikrobiologie in Rom

Am 6. 9. 1953 wurde in der Aula der Universität in Rom der Kongreß eröffnet, an dem mehrere 1000 Wissenschaftler aus allen Ländern der Erde teilnahmen. Innerhalb von 6 Tagen wurden 1027 Vorträge gehalten, wobei zusammenfassend in Symposien und in 22 parallel laufenden Sektionen über alle Gebiete der Mikrobiologie berichtet wurde. Einige der chemisch interessanten Probleme seien im folgenden kurz referiert.

**M. BARBIER** und **E. LEDERER**, Paris: Über die Mycoläuren aus *Mycobacterium smegmatis*.

Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd konnten drei Säuren aus *M. smegmatis* (Stamm Nr. 8151 der National Collection, Lister Institute London) isoliert werden, die  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Smegmamycolsäuren. Sie entsprechen der Formel  $C_{65}H_{106}O_4 \pm 5CH_2$  und enthalten kein Methoxyl. Das Molekulargewicht ist wahrscheinlich 1228, durch Titration wurde gefunden: 1220—1250. Die

Schmelzpunkte für die freien Säuren und einige Derivate konnten bestimmt werden.

Oxydation mit  $CrO_3$ , Dehydrierung, Ozonisation und Absorption wurden besprochen. Es scheint nach sämtlichen Befunden, als ob die Mycolsäuren vom Typus *humanus* und *bovinus* der *M. tuberculosis* durch Kondensation von zwei Molekülen Hexacosansäure mit 2 Molekülen einer  $C_{14}$ - oder  $C_{18}$ -Säure<sup>1,2)</sup> gebildet werden, während die Mycolsäuren von *M. phlei*<sup>3)</sup> und *M. smegmatis* durch Kondensation von 2 Molekülen Tetraacosansäure mit 2 Molekülen einer  $C_{14}$ - oder  $C_{18}$ -Säure gebildet werden.

<sup>1)</sup> E. Lederer, Chimie et Biochimie des Lipides Mycobactériens. Rapport au 2ème Congrès International de Biochimie, Paris 1952. J. Asselineau, E. Lederer: Chimie des Lipides bactériens, Progrès de la Chimie des substances naturelles. Vol. 10, Springer, Wien, im Druck.

<sup>2)</sup> J. Asselineau, Bull. Soc. Chim. France 1953, 427.

<sup>3)</sup> M. Barbier, E. Lederer, Biochim. Biophys. Acta 9, 330 [1952].

Der Lipoidegehalt in *Salmonella*-Arten ist im allgem. relativ gering. Der Phosphorlipoid-Anteil der gesamten Lipoide ist je nach der Art sehr unterschiedlich, es treten Schwankungen von 10 bis 50 % auf. Diese Phosphorlipide enthalten sehr viel Stickstoff und Phosphor, wie beim Behandeln mit heißem Aceton gezeigt werden konnte. Durch Chromatographie der Säurehydrolyse konnten folgende Aminosäuren in *S. bellerup* nachgewiesen werden: Asparaginsäure, Serin, Glycin, Alanin, Lysin und Arginin. Der nicht hydrolysierbare Anteil enthielt Stickstoff-reiche Substanzen. Aus *S. typhosa* konnte das Triterpenketon „Friedelin“ gewonnen werden, welches *Ruzicka* und Mitarb. als erste isoliert hatten.

Die festen und flüssigen Fettsäuren in den *Salmonella*-Lipiden verhalten sich etwa 1 : 1. Die flüssigen sind nicht hoch ungesättigt und bestehen in der Hauptsache aus Oleinsäure. Die Fettsäureester der neutralen Lipide sind vermutlich Glyceride. In Chloroform-Extrakten der Bakterien konnten Wachse nachgewiesen werden, die denen der säurfesten Bakterien entsprachen.

H. DEMARTEAU-GINSBURG und E. LEDERER, Paris: Über zwei Begleiter des Phthiocerols aus Tuberkulosebakterien.

Das Phthiocerol ist ein methoxyliertes Glykol  $C_{35}H_{72}O_3$ , Fp 73 °C, welches im Typus *humanus* und Typus *bovinus* vom *M. tuberculosis* gefunden wurde. Die tierischen Stämme enthalten nun neben dem Phthiocerol noch zwei nicht methoxylierte Substanzen, die von den Vortr. durch Aluminiumoxyd-chromatographie isoliert und kristallisiert wurden. Es handelt sich um:

1.) Phthiotriol, Fp 90 °C,  $C_{34}H_{70}O_3 \pm CH_2$ ,  $[\alpha]_D = -47^\circ$  ( $CHCl_3$ ), ist ein gesättigtes Triol und gibt ein Triacetat, Fp 31 °C,  $C_{40}H_{76}O_6 \pm CH_2$ .

2.) Phthiodiolon, Fp 80 °C,  $C_{34}H_{68}O_3 \pm CH_2$ ,  $[\alpha]_D = -80^\circ$  ( $CHCl_3$ ), gibt ein Monoxim, Fp 71 °C,  $C_{43}H_{69}O_5N \pm CH_2$ , und ein Diacetat, Fp 30 °C,  $C_{38}H_{72}O_5 \pm CH_2$ . Bei Reduktion von Phthiodiolen mit  $NaBH_4$  entsteht ein Triol, Fp 73 °C,  $C_{34}H_{70}O_3 \pm CH_2$ . Dasselbe Triol entsteht vermutlich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid aus Phthiodiolon.

JUNE LASCELLES, Oxford (England): Porphyrin-Synthese durch *Rhodopseudomonas sphaeroides*.

Durch kohlenstoffmarkierte Verbindungen wurde bewiesen, daß das Glyzin und andere Zwischenstufen des Tricarboxylsäure-Cyclus Vorstufen des Porphyrins bei Tieren sind<sup>4)</sup>. Ferner wurde in Excreten von *Corynebacterium diphtheriae* Porphyrin gefunden, in dem N-Glyzin eingebaut war<sup>5)</sup>. Es ist also zu vermuten, daß die Biosynthese der Porphyrine in Bakterien und Tieren auf dem gleichen Wege verläuft.

Die Porphyrin-Synthese wurde an *Rhodopseudomonas sphaeroides* (*Athiorhodaceae*) untersucht. Eine Kultur, die bei Belichtung und 32 °C auf einem Nährbeden aus Salzen, Glyzin und den Salzen der  $\alpha$ -Ketoglutaräure und Fumarsäure gezüchtet wurde, bildete 200–300  $\mu\text{g}/\text{mg}$  Trockensubstanz-Zelle in 24 Stunden. Das Porphyrin war vor allem in der überstehenden Flüssigkeit, jedoch kaum in den Zellen enthalten. Vorwiegend besteht das Pigment vermutlich aus Coproporphyrin, Type III, und nur zum kleineren Teil aus Uroporphyrin, Type I, und anderen Typen. Unter gewöhnlichen Bedingungen stieg der Bakteriochlorophyll-Gehalt innerhalb der Zellen um das Zweifache an.

Fügt man kein Glyzin oder Salz der  $\alpha$ -Ketoglutaräure zu der Nährösung zu, verringert sich die Porphyrin-Synthese auf etwa ein Zehntel. Fumarsäure hat keine so starke Wirkung.  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  und  $NH_4^+$  verringerten die Farbstoffbildung ebenfalls. Im Dunkeln wurde überhaupt kein Farbstoff gebildet, obwohl die Zellen weiterwuchsen. Fe verhinderte die Synthese des Porphyrins vollständig, der Bakteriochlorophyll-Gehalt stieg jedoch auf das Dreifache. Anscheinend stehen beide Prozesse nicht unmittelbar miteinander im Zusammenhang.

*Chlorella* bildet ebenfalls größere Mengen Porphyrin, ohne jedoch zur Chlorophyll-Synthese befähigt zu sein<sup>6)</sup>.

H. NOLL, New York: Die Chemie der toxischen Lipoide aus virulenten Tuberkulosebakterien („Cord Faktor“).

Vortr. berichtete über die Reinigung, Verteilung und die chemischen Eigenschaften des „Cord-Faktors“, einer giftigen Bakterienkomponente, die zunächst aus Petrolätherextrakten von jungen virulenten Tuberkulosebakterien isoliert wurde<sup>7)</sup>.

<sup>4)</sup> H. M. Muir u. A. Neuberger, Biochemic. J. 47, 97 [1950]. D. Shemin u. S. Kumin, J. biol. Chemistry 198, 827 [1952].

<sup>5)</sup> J. H. Hale, W. A. Rawlinson, C. H. Gray, L. B. Holt, C. Rimington u. Wilson Smith, Brit. J. exp. Pathol. 31, 96 [1950].

<sup>6)</sup> S. Granick, Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 115 [1951].

<sup>7)</sup> H. J. Bloch, J. exp. Medicine 91, 197 [1950].

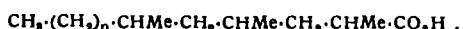
Es handelt sich hierbei um ein Lipoid, welches unter verschiedenen Bedingungen und Ausbeuten aus mehreren Stämmen gewonnen werden konnte (PN, DT, C, H, Rv, Brevanne)<sup>8)</sup>. Bei der Fraktionierung des Chloroform-Extraktes zeigte sich, daß der typisch toxische Anteil in dem gereinigten Wachs der Bakterien zurückbleibt. Mit Hilfe von Chromatographie und UR-Spektren konnte die toxische Komponente neben einigen nicht toxischen Fraktionen gewonnen werden. Neben den bekannten Bestandteilen: Mycolsäure und Phthiocerol-mycocerosat wurden einige weitere nicht toxische Fraktionen gewonnen. Die gereinigte toxische Komponente ist ein schwach saures Lipoid, (entsprechend 1 mm<sup>3</sup> 0,1 n Lauge/mg) mit hohem Molekulargewicht: 1400–1600. Die mehrfach wiederholte Mikroanalyse ergab: C = 79,0 %, H = 12,9 %, N = 0,9 %, P = 0,0 %, aktiver H = 0,26 %. Die UR-Spektren zeigten typische —OH und C=O-Bande. Die C=O-Absorption verschwand nach Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid und gleichzeitig damit die Toxizität. Die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid ergab ein Diacetat, das 5–10 mal weniger toxisch war als das Ausgangsprodukt<sup>9)</sup>. Nach alkalischer Hydrolyse waren etwa 70 % des Materials ätherlöslich und konnten als Mycolsäure<sup>10)</sup> identifiziert werden. Der wasserlösliche Anteil konnte nicht aufgeklärt werden, mit Nessler's Reagenz wurde NH<sub>3</sub> nachgewiesen, und die UR-Spektren ergaben die Anwesenheit mehrerer Oxy-Gruppen. Nach den bisherigen Ergebnissen wird folgende Formel vorgeschlagen:  $C_{93-105}H_{180-210}O_6-N$ . In der toxischen Moleköl konnten weiterhin folgende Gruppen festgelegt werden: —OCH<sub>3</sub>, —OH, —C=O (Ester oder Amid). Die letale Dosis für Mäuse beträgt 3–4 Injektionen je 5 mg.

N. POLGAR, Oxford (England): Mycolipen- und Mycoeransäure.

Die Lipide von humanen Tuberkulosebakterien wurden untersucht. Bei der Hydrolyse mit methanolischer Kalilauge konnte eine rechtsdrehende Mischung von Säuren erhalten werden, die eine  $\beta$ -ungesättigte Säure, die Mycolipensäure enthielt. Bei weiterer Hydrolyse des nicht sauren Rückstandes, wobei der in Methanol lösliche Teil der freien Säuren abgetrennt wurde, erhält man eine gesättigte linksdrehende Säure, die Mycoeransäure. Die Konstitution der beiden Säuren wurde durch oxydative Abbau ermittelt. Bei der Mycolipensäure handelt es sich um 2,4,6-Trimethyltetracos-2-ensäure:



und bei der Mycoeransäure um die folgende Struktur, wobei n vermutlich = 21 ist:



Dr. J. Ungar der Glaxo Laboratories Ltd. stellte physiologische Untersuchungen über die beiden Verbindungen an. Nach vorläufigen Ergebnissen scheint es, als ob die Mycoeransäure bei Meerschweinchen eine Granulozytose hervorrufen könnte.

YUSUKE SUMIKI, AKIRA KAWARADA, HIROSHI KITAMURA, YASUO SETA, und NOBUO TAKAHASHI, Tokio: Über die Biochemie des *Gibberella fujikuroi* und die chemische Konstitution des Gibberellin.

Gibberellin, ein Stoffwechselprodukt von *Gibberella fujikuroi* W. wirkt in geringen Konzentrationen auf das Wachstum höherer Pflanzen. Als Versuchspflanzen wurden unter anderem Tabak, Tee und daneben auch Malz verwendet.

Die Struktur des Gibberellin A, B, C sowie Iso-gibberellin A wurde besprochen. Gibberellin A,  $C_{24}H_{34}O_7$ , Fp 242 °C,  $[\alpha]D = 36,1^\circ$  gibt beim Behandeln mit warmer verd. Salzsäure das Gibberellin B,  $C_{19}H_{22}O_8$ , Fp 197–8 °C, und Gibberellin C,  $C_{22}H_{30}O_8$ , Fp 251–2 °C. Bei Behandlung mit kochender verd. Salzsäure kann aus Gibberellin A Gibberellin C und Gibberellinsäure gewonnen werden. Gibberellin B ergibt ebenfalls Gibberellinsäure, nicht aber Gibberellin C. Gibberellinsäure  $C_{19}H_{22}O_8$ , Fp 154 °C, zeigt keine physiologische Wirksamkeit und optische Aktivität (im Gegensatz zu A, B und C) und besitzt einen Fluoren-Kern. Durch Behandlung mit 10proz. KOH erhält man aus Gibberellin A und C Iso-gibberellin A,  $C_{22}H_{30}O_7$ , Fp 258 °C, welches keine physiologische Aktivität zeigt. Gibberellin A ergibt bei katalytischer Reduktion mit Pd-Schwarz und PtO<sub>2</sub> ein Dihydro-Derivat,  $C_{22}H_{32}O_7$ , Fp 273 °C, mit physiologischer Aktivität. Gibberellin C und Iso-Gibberellin A nehmen keinen Wasserstoff mehr auf. Die Stabilität gegenüber Säuren und Alkali ist bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Gibberellin B zeigt im Gegensatz zu A

<sup>8)</sup> H. Bloch, E. Sorkin u. H. Erlemeyer, Amer. Rev. Tuberc. 67, 629 [1952]. H. Noll u. H. Bloch, ebenda 67, 828 [1952]. H. Bloch u. H. J. Noll, J. exp. Medicine 97, 1 [1953].

<sup>9)</sup> H. Noll, z. Zt. im Druck.

<sup>10)</sup> E. Lederer: Colloquium on the Chemotherapy of Tuberculosis, Dublin [1951].

und C ein charakteristisches UV-Spektrum, welches dem der Gibberellinsäure sehr ähnlich ist. Durch UR-Spektren konnten für die Gibberelline folgende Gruppen festgelegt werden:

Gibberellin A:  $-COOH, -CHOH, -CH_2OH, CO, -O-, CH-CH_2,$



Dihydrogibberellin A:  $-COOH, -CHOH, -CH_2OH, -CO, -O-,$   
 $-CH=CH_2.$

Gibberellin B:  $-COOH, -OH.$

Gibberellin C:  $-COOH, CO, -(OH)_x.$

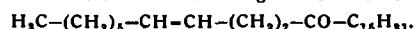
J. PUDLES, Paris: Über zwei Ketone aus der Fettsubstanz von Diphtheriebakterien.

Vortr. beschrieb die Isolierung von einem ungesättigten und einem gesättigten Keton aus neutralen Fettextrakten von *Corynebacterium diphtheriae* mit Hilfe von Aluminiumoxyd-Chromatographie.

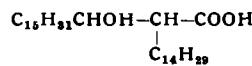
Das gesättigte Keton ist nach Fp, Fp des Oxims, Elementaranalyse und Mischschmelzpunkt mit Vergleichssubstanzen identisch mit dem Palmiton  $C_{15}H_{31}CO C_{15}H_{31}.$

Das ungesättigte Keton enthält eine Doppelbindung und gibt beim Hydrieren Palmiton. Die Lage der Doppelbindung ist durch Oxydation mit Permanganat festgelegt. Zunächst wird Oenanthäure gebildet, wie chromatographisch nachgewiesen werden konnte. Der nichtflüchtige Rückstand, der bei der Oxydation des ungesättigten Ketons entsteht, schmilzt bei  $90^{\circ}C$ , und die Elementaranalyse entspricht einer Keto-lignocerinsäure  $C_{44}H_{46}O_5.$

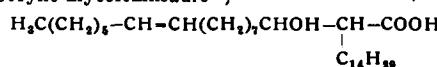
Durch Synthese konnte die Struktur des ungesättigten Ketons als Hentriaconten-7-en-16 nachgewiesen werden:



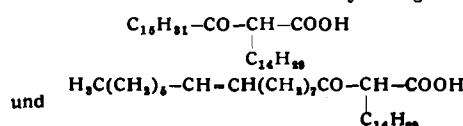
Kürzlich beschrieben Lederer und Pudles die Isolierung von zwei verzweigten Stämmen aus Diphtheriebakterien: Die Coryne-mycolinsäure<sup>11)</sup>



und die Coryne-mycoleininsäure<sup>12)</sup>



Man erhält die Ketone also durch Decarboxylierung der  $\beta$ -Ketosäuren:



die den Oxsäuren entsprechen. Die Isolierung der beiden Ketone dürfte daher als Beweis für die Anwesenheit der  $\beta$ -Ketosäuren als Ester in der Fettsubstanz der Bakterien dienen. Es sei an die Hypothese der Mycolinsäure-Synthese erinnert, wonach zwei Molekülen Fettsäuren zu  $\beta$ -Ketoestern kondensiert und zu Mycolinsäure reduziert werden<sup>13), 14).</sup>

E. WORK, London: Diamino-dicarbonsäuren aus Bakterien.

Die Verfasserin berichtete über  $H_2O_2$ -beständige Diamino-dicarbonsäuren aus Bakterien, wobei die Schwefel-haltigen ausgeschlossen wurden.

Aus Säurehydrolysaten von *Corynebacterium diphtheriae* und *Mycobacterium tuberculosis* sowie aus der Kulturflüssigkeit einer Lysin-bürstigen Mutante von *E. coli* wurde die Diaminopimelinsäure (DAP) isoliert<sup>15)</sup>, die keine optische Aktivität zeigt und vermutlich in der DL-Form vorliegt.

Die andere Aminosäure (A) wurde in der gleichen Weise wie DAP aus Actinomyceten<sup>16)</sup> durch Hydrolyse aus einem Streptomyces isoliert. Die Analyse ergab die empirische Summenformel  $C_8H_{14}NO_2$ . Der gesamte Stickstoff ist wahrscheinlich in der  $\alpha$ -Amino-Gruppe gebunden. Papier- und Aluminiumchromatographie, Ionenaustausch, Elektrodialyse und Ninhydrin-Reaktion bei  $pH = 1^{17)}$  sind bei beiden Säuren gleich. Es liegt also nahe, daß A auch eine Diamino-dicarbonsäure  $C_8H_{14}N_2O_4$  ist, die sich von DAP ( $C_7H_{14}N_2O_4$ ) nur durch ein  $CH_2$  unterscheidet. Ver-

<sup>11)</sup> E. Lederer u. J. Pudles, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 1003 [1951].  
E. Lederer, J. Pudles, S. Barberat u. J. Trillat, Bull. Soc. Chim. France 1952, 93; E. Lederer, V. Portelance u. K. Serck-hansen, ebenda 1952, 413.

<sup>12)</sup> J. Pudles u. E. Lederer, Biochim. Biophys. Acta 11, 163 [1953].

<sup>13)</sup> E. Lederer: Chimie et Biochimie des Lipides des Mycobactéries, Rapport au 2ème Congrès Internat. de Biochimie, Paris 1952.

<sup>14)</sup> J. Asselineau u. E. Lederer: Chimie des Lipides bactériens, in Progrès de la Chimie des substances naturelles organiques; Vol. 10, Springer, Wien, im Druck.

<sup>15)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 197 [1950]. E. Work, Biochemic. J. 49, 17 [1951]. E. Work u. R. F. Denman, Biochim. Biophys. Acta 10, 183 [1953].

<sup>16)</sup> E. Work, J. gen. Microbiol. (Proc.), im Druck.

<sup>17)</sup> F. P. Chinard, J. biol. Chemistry 199, 91 [1952].

mutlich ist A ein verzweigtes Homologes von DAP, möglicherweise mit einer Methyl-Seitenkette. Im Gegensatz zu DAP ist A empfindlich gegen Decarboxylierung durch Bakterienenzyme und zeigt in saurer Lösung optische Aktivität.

R. WIGAND und D. PETERS, Hamburg: Enzymatisch elektronenoptische Untersuchungen an Kokken.

Vortr. berichtete über die Wirkung kristallisierten Enzyms auf junge Kokken. Im lichtoptischen Präparat konnten die Bakterienkerne mit Ribonuclease und Giemsa-Färbung sichtbar gemacht werden. Bei Anwendung von Desoxyribonuclease verschwand die Färbbarkeit im lichtoptischen Präparat, weniger deutlich dagegen trat die Kontrastminderung im Elektronenmikroskopischen Präparat auf. Pepsin bewirkt nur eine geringe Retraktion des Cytoplasmas. Wird es aber zusätzlich zu den Nucleasen angewandt, so löst es das Cytoplasma heraus und die Kerne werden auch elektronenoptisch gut sichtbar. Weitere Behandlung mit Desoxyribonuclease und Pepsin bewirkt völlige Auflösung des Kernmaterials, während die Zellwände meistens noch zu sehen sind.

Lichtoptisch sind die Dipolformen meist gut sichtbar. Elektronenoptisch waren nach Behandlung mit Ribonucleasen und Pepsin zwei Kerne zu sehen, die durch Septen voneinander getrennt waren. Durch Abbau mit Trypsin konnten die Septen dargestellt werden. Im Phasenkontrastmikroskop wurden im allgemein die gleichen Ergebnisse erzielt wie im Elektronenmikroskop. Nach den bisherigen Resultaten ist anzunehmen, daß die Nucleasen die Nucleinsäuren depolymerisieren, wodurch das Protein des Cytoplasmas und der Kernsubstanz für Pepsin angreifbar wird. Im Alter nimmt der Ribonucleinsäure-Gehalt der Kerne ab, was eine erhöhte Angreifbarkeit des Cytoplasmas erklären könnte.

Obwohl zu erwarten ist, daß die Kernstruktur durch die beschriebene Behandlung beeinflußt und verändert wird, ergeben sich durch die Fermentkombination weitere elektronenoptische Möglichkeiten.

D. PETERS und W. STOECKENIUS, Hamburg: Enzymatisch-elektronenoptische Untersuchungen an Viren der Pockengruppe.

Am Vaccine-Virus wurde der Einfluß von Pepsin auf die Resistenz der Elementarkörper untersucht. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß bei verschiedenen Viren der Pockengruppe nebeneinander völlig resistent Elementarkörper und solche, deren Cytoplasma durch Pepsin angegriffen wurde, existieren. In den völlig resistenten Elementarkörpern der Vaccinieviren konnte zwischen einem dichten Innenkörper („Kern“) und einem plasmatischen Anteil unterschieden werden. Ähnlich wie bei Bakterien konnte kristallisierte Desoxyribonuclease nur bei nachfolgender Behandlung mit Pepsin das Kernmaterial auflösen. Streptodornase kann die Desoxyribonuclease ersetzen. Trypsin löst bei Chabaud-fixierten Elementarkörpern Plasma sowie Kernmaterial heraus. Das gleiche Ergebnis wurde bei Bakterien gefunden. Die umhüllende Membran war ebenso wie die Zellwand der Bakterien meist noch nach der Einwirkung der Fermente sichtbar. Die Pepsin-empfindlichen Elementarkörper sind vielleicht mit den älteren Kokken zu vergleichen, und man könnte daher die resistenten Elementarkörper für jüngere Stadien halten. Der Nachweis von Ribonucleinsäure in den Elementarkörpern ist allerdings noch nicht erbracht. Die nach Pepsin-Behandlung sichtbaren Kerne zeigen vielfache und merkwürdig symmetrische Formen, woraus man vielleicht auf eine Vermehrung der Viren durch Teilung schließen könnte. Die Größenverhältnisse sprechen ebenfalls nicht dagegen. Radiologische und serologische Untersuchungen lassen außerdem auf eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Bakterien- und Pockenviren schließen.

T. WIKÉN und F. ZOBRIST, Zürich: Die Verwertung der Propionsäure durch Butyl-Bakterien.

Butyl-Bakterien können Essigsäure in Aceton und Iso-propylalkohol, n-Butylalkohol oder auch n-Buttersäure in n-Butylalkohol umwandeln, wobei das quantitative Verhältnis der entstehenden Produkte je nach Art des Stammes verschieden ist. Nach Wood-Werkman tritt n-Propylalkohol u. U. als Endprodukt der Propionsäure-Gärung auf. Es sollte geprüft werden, ob auch Butyl-Bakterien Propionsäure reduzieren können.

Die Versuche wurden mit *Clostridium* Nr. 174 vorgenommen. Dieser Mikroorganismus produziert neben Essigsäure und n-Buttersäure besonders n-Butylalkohol und daneben auch Iso-propylalkohol und Aceton, wenn er auf Glukose-Hefe-extrakt-nährboden gezüchtet wird. Bei variierten Glukose-Mengen änderte sich die Menge der verbrauchten Propionsäure sowie deren in n-Propylalkohol umgewandelten Anteil. So wurden ca. 18, bzw. 21, 38, 49 und 42% der Propionsäure verbraucht und zu etwa 66, bzw. 80, 83 und 78% in n-Propylalkohol umgewandelt.

*M. J. CROSS*, Oxford (England): *Leuconostoc-citrovorum-Faktor und die Serin-Synthese durch Mikroorganismen.*

*Streptococcus faecalis R* kann bei Gegenwart von Glyzin, Formiat, Pteroylglutamat, Pyridoxal und Glukose Serin und gleichzeitig den Leuconostoc-citrovorum-Faktor synthetisieren.

*Leuconostoc mesenteroides* kann unter ähnlichen Bedingungen (wobei für sein Serin-Bedürfnis  $\text{CO}_2$  oder Leucovorin zugefügt wird) bei Anwesenheit von Pyridoxal und großen Glyzin-Konzentrationen etwas Serin synthetisieren<sup>18)</sup>. Unter bestimmten Bedingungen kann jedoch eine Variante des Stammes größere Mengen Serin produzieren. Daneben tritt die Bildung des Leuconostoc-citrovorum-Faktors auf. Außerdem wird noch ein Faktor synthetisiert, der zum Wachstum von *Streptococcus faecalis R*, nicht aber für *Lactobacillus casei* benötigt wird. Eine angereicherte  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre begünstigt besonders die Bildung des Leuconostoc-citrovorum-Faktors, während sonst nur p-Aminobenzoësäure, Glucose und Formiat erforderlich sind.

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert hat ebenfalls Einfluß auf die Synthese des Leuconostoc-citrovorum-Faktors. Nach Versuchen mit markiertem  $\text{CO}_2$  scheint es, als ob das  $\text{CO}_2$  eine Vorstufe für das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Serins sein könnte.

*T. ASAII und K. AIDA*, Tokio: *Über neuere Umwandlungsprodukte aus Zucker durch oxydative Bakterien.*

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß *Gluconoacetobacter sp.* Comensäure aus Galactose und Kojisäure aus Fructose darzustellen vermag. Vortr. berichten über die Isolierung von drei neuen ähnlichen Substanzen (I, II und III) aus *Gluconoacetobacter*.

<sup>18)</sup> *J. A. Brockmann, B. Roth, H. P. Broquist, M. E. Hultquist, M. E. Smith jun., M. J. Fahrenbach, D. B. Cosulich, R. P. Parker, E. L. R. Stokstad u. T. H. Jukes*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4325 [1950]. *J. Lascelles, M. J. Cross u. D. D. Woods*, *Biochemic. J.* 49, lxi [1951]. *J. Lascelles u. D. D. Woods*, *Nature* [London] 166, 649 [1950].

ter liquefaciens. Mit  $\text{FeCl}_3$  geben alle drei Verbindungen eine rote Farbe. Substanz I wurde Rubiginol genannt und hat die Konstitution des 3,5-Dioxy-1,4-pyron. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln prismatisch aus dem Ätherextrakt der angeäuerten Kulturfiltrate ( $F_p$  203,5 °C), ist schwach sauer und löslich in Wasser, Methanol und Äthanol. *Fehlingsche Lösung* wird reduziert. Die Isatin-Reaktion ist dagegen negativ. Bei potentiometrischer Titration reagiert die Substanz als 2-basige Säure.

Die II. Substanz kristallisiert in Nadeln, geht aus  $\text{NaHCO}_3$  nicht in Äther (im Gegensatz zu I),  $F_p$  226 °C. In der Hitze zerfällt sie sich in  $\text{CO}_2$  und Substanz I.

Substanz III kristallisiert in Platten,  $F_p$  279 °C. Weitere Untersuchungen sind im Gange. Es scheint, als ob die  $\gamma$ -Pyrone eine größere Rolle in dem Mechanismus der oxydativen Bakterien spielen.

*E. WORK und D. L. DEWEY*, London: *Die Verteilung der Diamino-pimelinsäure und ihre Beziehung zur Systematik der Bakterien.*

125 Mikroorganismen wurden hydrolysiert und papierchromatographisch auf Diamino-pimelinsäure untersucht. Um die Diamino-pimelinsäure von Äthanolamin-phosphorsäure und Cystin zu trennen, wurden die Hydrolysate elektrodialysiert und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorbehandelt. Es stellte sich heraus, daß Diamino-pimelinsäure in verschiedensten Konzentrationen (1–0,05 %) in allen Eubakterien, außer den gram-positiven Kokken sowie in Äthiorrhodaceen und Mybakterien vorkommt. Sie fehlt den Streptomyeten und Actinomyceten, die dafür aber eine Verbindung enthielten, die nur eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe mehr als die Diamino-pimelinsäure enthält. Unter den untersuchten Algen, Pilzen und Viren war sie nur bei den Myxophyceae zu finden. Die Diamino-pimelinsäure ist in der löslichen Aminosäure-Fraktion und in mehreren löslichen und unlöslichen Protein-Fraktionen einiger Organismen anwesend.

—K. [VB 514]

## Technik und Anwendung der Ultrarot-Spektroskopie

Im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg fand vom 15. bis 16. Juli 1953 eine Aussprache über das oben genannte Thema statt.

*E. FUNCK*, Freiburg i. Br.: *Einige Erfahrungen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 112.*

Das Einzelstrahlgerät 112 ist mit dem neuen „Double-pass“-Monochromator ausgerüstet. Auf Grund seiner besonderen Bauart ist dieser vollkommen frei von Streustrahlung und liefert 25 % Gewinn an Energie oder Auflösung gegenüber einem normalen Monochromator gleicher Abmessungen. Infolge des doppelt langen Lichtweges im Monochromator sind die atmosphärischen Absorptionen besonders stark. Zu ihrer Beseitigung muß mit getrockneter Luft gespült werden, und zwar bis zu 12 l/min zur vollkommenen Beseitigung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bande bei 6  $\mu$  ( $\text{CaF}_2$ -Optik). Der vom Mod. 12 C her bekannte Spaltausgleichsmechanismus erweist sich beim Mod. 112 nicht als zweckmäßig, insbesondere, wenn mit verschiedenen Prismen gearbeitet werden soll. Zur Behebung dieser Schwierigkeit ist von Seiten der Lieferfirma ein elektrischer Spaltantrieb angekündigt, der jedes beliebige Spaltprogramm einzustellen gestattet.

*M. KRUSE*, z. Zt. Freiburg/Br.: *Messungen an kristallisierten Substanzen mit polarisierter Infrarot-Strahlung.*

Es wurde versucht, an zwischen Steinsalzplatten aus der Schmelze kristallisierten dünnen Schichten, die im allgemeinen keine vollkommenen Einkristalle darstellen, ohne Zuhilfenahme von Mikroskop und Röntgenanalyse Aussagen über die Kristallstruktur zu erhalten und eine eindeutige Zuordnung der Banden eines IR-Spektrums zu den Hauptschwingungsrichtungen der Molekel vorzunehmen.

Die Kristallschichten (Dicke 5 bis 10  $\mu$ ) wurden auf der Kofler-Heizbank mit einer kleinen Presse hergestellt, indem die unterkühlte Schmelze an einer Stelle mit einem kleinen Kristall geimpft wurde. Die Spektren wurden immer von derselben Zone des Kristalls mit einem Zweistrahlgerät (PE 21) aufgenommen, wobei zum Abgleich ein zweiter Polarisator im Vergleichsstrahl diente. Die seitliche Strahlablenkung durch die schrägstehenden Polarisatorplatten ( $\text{AgCl}$ ) wurde mit entsprechend schräggestellten, 10 mm dicken Steinsalzplatten korrigiert. Die Verluste an Strahlungsenergie durch die Polarisatoren konnten durch die Anwendung geringeren Auflösungsvermögens (größerer Spaltweiten) ausgeglichen werden. Jedoch war es z.T. notwendig, mit sehr geringem Störpegel (hoher Dämpfung) zu arbeiten und das Spektrum weit auseinanderzuziehen (bis 50 Zoll/ $\mu$ ).

Beim Spektrum des p-Dinitrobenzols zeigen die meisten Banden im Gegensatz zu anderen Substanzen nur einen äußerst geringen Dichroismus. An allen diesen Banden lassen sich Aufspaltungen in zwei senkrecht zueinander schwingende Komponenten mit geringen Frequenzunterschieden nachweisen, die ohne Polarisator nicht aufgelöst werden könnten (0,15 bis 5,8  $\text{cm}^{-1}$ ). Es wird daraus geschlossen, daß die Moleküle im Kristall zwei zueinander senkrechte Lagen einnehmen und daß die durch intermolekulare Felder bewirkten Frequenzverschiebungen für diese zwei Orientierungen etwas verschieden sind. Die in der Ebene dieser 90°-Drehung liegenden Schwingungsrichtungen der Moleküle müssen naturgemäß etwa gleiche Effekte aufweisen und sind daher nicht voneinander zu trennen. Im Gegensatz dazu zeigt die dritte, auf der Drehebene senkrecht stehende Dipolrichtung recht beachtlichen Dichroismus, so daß eine Bestimmung der in dieser Richtung schwingenden Banden leicht möglich ist.

Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und weisen noch einige Unsicherheiten auf, die durch weitere Messungen vor allem an zur Einfallsrichtung des Lichtes gekippten Kristallen und durch Messungen an anderen Substanzen aufgeklärt werden sollen.

*R. ZIEGLER*, Mainkur/Frankfurt-Fechenheim: *Über einen neuen registrierenden Spektrographen für das nahe Ultrarot.*

Der beschriebene Spektrograph arbeitet mit einer Halbleiterzelle als Empfänger. Dementsprechend wird das Licht mit einer Frequenz von 625 Hz durch einen rotierenden Sektor zwischen Monochromator und Empfänger moduliert. Durch einen zweiten rotierenden Spiegel werden mit 12 Hz wechselnd der Meßstrahl und ein Vergleichsstrahl gemessen. Aus den beiden verstärkten 625 Hz-Signalen wird auf rein elektrischem Wege der Logarithmus des Quotienten gebildet und anschließend aufgeschrieben.

*R. MECKE*, Freiburg/Br.: *Allgemeine Gesichtspunkte zur Ausdeutung von UR-Spektren<sup>1)</sup>. Über die Anwendung der Auswahlregeln zur Deutung von UR-Spektren, erläutert am Beispiel einiger cyclischer Verbindungen.*

*H. SIEBERT*, Clausthal-Zellerfeld: *Modellmäßige Berechnung von Eigenfrequenzen und Kraftkonstanten.*

Die Modellrechnung ist nützlich für die Zuordnung eines gemessenen Schwingungsspektrums. Man schätzt die Kraftkonstanten ab und berechnet mit ihnen die ungefähre Lage der Frequenzen. Durch Vergleich mit der Beobachtung erhält man so

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht über die „3ième Réunion de Chimie Physique“ in Paris vom 6. bis 9. Juli 1953, demnächst in dieser Ztschr.