

Wachstumshormon beeinflußt wird. Man hofft, so nicht nur neue Erkenntnisse über Wirkungsweise des Hormones zu erhalten, sondern auch über den Verlauf der Protein-Synthese. Vielleicht ergeben sich auch Ausblicke auf die Natur des Leberkrebses, denn diese Krankheit geht mit Anomalien der Cytoplasma-Teilchen einher.

Nach A. L. Greenbaum (London) ist die Anhäufung von Fett in Rattenlebern 6 h nach Gabe des Wachstumshormons einerseits auf die Mobilisierung von Körper-Depotfett, zum andern auf die verringerte Möglichkeit seiner Oxydation zurückzuführen. Die Leber behandelter Ratten zeigt eine verringerte Möglichkeit zur Fettsynthese. 12 h nach der Hormonbehandlung ist die

Fettoxydation weit über den Normalwert gestiegen, das Fett aus der Leber wieder verschwunden und gleichzeitig zeigen sich im Blut Keton-Körper.

S. J. Folley und F. G. Young (Reading) haben vor fünf Jahren gefunden, daß das Somatotropin die absinkende Milcherzeugung von Kühen gegen Ende der Lactations-Periode wieder zu erhöhen vermag. Folley teilt nun mehr mit, daß es gelungen sei, dünne Schnitte des Brustdrüsengewebes von Ratten in entsprechendem Medium mehrere Stunden am Leben zu erhalten und an diesen Präparaten die unter dem Einfluß des Hormones fortbestehende Milchbildung zu studieren. Man hofft, auf diese Weise Näheres über die Chemie der Milchbildung ermitteln zu können. [VB 627]

Rundschau

Über die Wirkung von Feuerlöschmitteln auf brennendes Diboran berichtet P. D. George. Er kommt zu dem Ergebnis, daß von allen gebräuchlichen Löschmitteln wie CO_2 , NaHCO_3 , Stickstoff, Wasser, Sand und Wasserdampf das Wasser das beste Bekämpfungsmittel darstellt, da es das Diboran-Gas (B_2H_6) durch Hydrolise unschädlich macht. Diboran ist giftig, bildet mit Luft explosive Gemische, ist aber nicht selbstentzündlich. Die Flamme brennt in CO_2 -Atmosphäre mit blaßblauer Farbe weiter und kann mit einem CO_2 -Löschergerät nur gelöscht werden, wenn dieses direkt vor der Flamme lange genug wirken kann. Tetrachlorkohlenstoff ist völlig unwirksam, es entsteht ein schwarzer Rauch, der HCl und Phosgen enthält. Trockener Sand ist wirksamer als nasser. Die Diboran-Flamme brennt über und unter der Oberfläche von flüssigem Stickstoff noch 20 sec weiter. Wasserdampf wirkt nur aus nächster Nähe, doch bei Berieselung mit Wasser verlischt die Flamme sofort und entzündet sich auch nicht wieder. (Ind. Engng. Chem. 46, 1709 [1954]). —Be. (Rd 286)

Ein neues Metalcarbonyl, Dimangan-dekacarbonyl I konnten E. O. Brimm, M. A. Lynch jr. und W. J. Sesny synthetisieren, als sie Mangan-(II)-jodid bei Raumtemperatur mit Magnesium in Diäthyläther bei Gegenwart von Kohlenoxyd unter Druck reduzierten. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bildet gold-gelbe, durchscheinende Kristalle ($\text{Fp} 154\text{--}155^\circ\text{C}$), die sublimierbar und in CO -Atmosphäre längere Zeit stabil sind. Beim Erhitzen mit Jod im evakuierten Rohr auf $130\text{--}140^\circ\text{C}$ geht I in Mangancarbonyljodid $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$, rubinrote Kristalle ($\text{Fp} 115^\circ\text{C}$) über. (J. Amer. chem. Soc. 76, 3831 [1954]). —Bm. (Rd 319)

Photographische Abbildungen durch explosive Zersetzung des Jodstickstoffs beschäftigten B. Meerkämper im Rahmen einer Untersuchung über das Verhalten des Jodstickstoffs (I) beim Belichten mit Strahlung verschiedener Intensität. Er konnte zeigen, daß es möglich ist, sowohl die langsame wie auch die explosive Zersetzung von I durch Lichtwirkung zu einem photographischen Abbildungsverfahren auszunutzen. Bei hinreichend feiner Verteilung durch Einlagerung in Cellulosepapier ist I soweit phlegmatisiert, daß die mit heftigem Knall verlaufende Detonation bei der Belichtung mit Blitzlicht auf die belichteten Stellen begrenzt blieb. Es wurden relativ scharfe „Explosionskopien“ erhalten, mit einer Auflösung von etwa 10 Linien/cm. Bei Ausnutzung der langsam Zersetzung (Belichtung mit einer Hg-Lampe) betrug das Auflösungsvermögen ca. 100 Linien/cm. Durch Überführen des unzersetzten I in Silberjodid, das dann zu Silber reduziert wurde, konnten die Bilder fixiert werden. (Z. Elektrochem. 58, 387 [1954]). —Bm. (Rd 320)

Isotopenanreicherung durch thermische Zersetzung organischer Stoffe prüfte R. B. Bernstein. Die Bindungsenergie einer ^{13}C — ^{13}C -Bindung ist etwas größer als die einer ^{12}C — ^{12}C -Verknüpfung. Daraus bleibt bei der wiederholten, teilweisen Zersetzung eines organischen Stoffes ^{13}C im unzersetzten Anteil angereichert zurück. Der Grad der Anreicherung ist $S = \left(\frac{K}{K^*}\right)^N$, dabei ist $\frac{K}{K^*}$ das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ^{13}C — ^{13}C - zu ^{12}C — ^{12}C -Bindung und N die Gesamtzahl der Reaktionsstufen. Zwei Verfahren werden beschrieben: Die „Strömungsmethode“ zersetzt die in einem Lösungsmittel gelöste Substanz in einer Umlaufsapparatur und liefert z. B. für die thermische Zersetzung von Nickel-tetracarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) einen S-Wert von 0,0345. Die „statische Methode“ arbeitet in einem verschlossenen Kolben ohne Lösungsmittel und ergibt z. B. bei Malonsäure eine Anreicherung von 8 % an ^{13}C im unzersetzten Rückstand. (J. phys. Chem. 58, 893 [1954]). —Be. (Rd 311)

Eine vorteilhafte Methode zur Darstellung von Stannan geben G. W. Schaeffer und S. M. Emilius an. Bei der Reduktion von Stannochlorid mit Natriumborhydrid in verdünnter Salzsäure wurde mit guter Ausbeute Stannan (Zinnwasserstoff) erhalten. Man tropft unter Stickstoff eine 5 proz. NaBH_4 -Lösung (20 cm³) zu einer Lösung von SnCl_4 (0,46 Millimol Sn) in 0,6 n HCl (50 cm³). Die gebildeten Gase werden durch Tiefkühlung von Wasserdampf befreit und das Stannan bei -196° ausgefroren. Die weitere Reinigung erfolgt durch Fraktionierung bei -112° . Die Ausbeute beträgt 84 %, sie hängt von der Säure- und Sn-Konzentration ab. In analoger Reaktion wurde mit geringer Ausbeute Wismutwasserstoff erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1203 [1954]). —Ma. (Rd 334)

Eine neue Methode zur Darstellung von Alkoxy silanen beschreibt L. M. Shorr. Bei der bislang gebräuchlichen Methode zur Synthese von Alkoxy silanen aus Alkoholen und Halogensilanen sind verschiedene Nebenreaktionen möglich. Das neue Verfahren verwendet Orthoameisensäureester und Halogensilane: $\text{Si}-\text{X} + \text{HC}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{Si}-\text{OR} + \text{RX} + \text{HCOOR}$. Aus Dimethyldichlorsilan und Äthylorthoformiat wurden in Gegenwart katalytischer Mengen AlCl_3 durch Erhitzen Chlor-äthoxydimethylsilan, $\text{Kp}_{740,5} 94\text{--}95^\circ$, Ausbeute 56 %, und Diäthoxydimethylsilan, $\text{Kp}_{740,5} 110^\circ$, 15,8 % erhalten. Methyldichlorsilan und Orthoameisensäureester geben in spontaner Reaktion Methyldiäthoxysilan, $\text{Kp}_{731,5} 94^\circ$, 82 %, und Methyltriäthoxysilan, $\text{Kp}_{731,5} 135\text{--}138^\circ$, 16 %. Die analoge Äthoxylierung von Phenyltrifluorsilan führt zu Phenylfluoriäthoxysilan, $\text{Kp}_{25} 110^\circ$, 39,6 %, und Phenyltriäthoxysilan, $\text{Kp}_{25} 133^\circ$, 57,5 %. (J. Amer. chem. Soc. 76, 1390 [1954]). —Ma. (Rd 335)

Die quantitative Bestimmung von Propionaldehyd neben anderen Aldehyden und Ketonen gelang L. R. Jones und J. R. Ridick. Propionaldehyd gibt mit Ninhydrin in konz. H_2SO_4 eine tiefe rotblaue Färbung, die zur colorimetrischen Bestimmung dienen kann. Die Reaktion wird durch Formaldehyd gestört, doch kann dieser zuvor bequem entfernt werden, indem man die Aldehyd-Dämpfe mit Hilfe eines Luftstromes durch eine Waschflasche mit Glycin-Lösung saugt. Formaldehyd wird dabei durch Bildung von $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ entfernt. Die restlichen Aldehyddämpfe werden anschließend in 5 proz. Bisulfit-Lösung absorbiert. 0,5 ml der Bisulfit-Lösung werden dann mit 4 ml H_2SO_4 versetzt, auf 25°C gekühlt und 0,2 ml 3 proz. Ninhydrin-Lösung zugegeben. Nach 1 h wird die Absorption bei $595 \mu\text{m}$ gemessen und aus einer Eichkurve der Gehalt an Propionaldehyd ermittelt. n-Butyraldehyd stört, wenn er in höherer Konzentration als Propionaldehyd vorliegt, zahlreiche sonstige Aldehyde sind ohne Einfluß, ebenso Aminosäuren. Die Bestimmung von 1—3 γ ist noch möglich, der Fehler beträgt $\pm 5\%$. (Analytic. Chem. 26, 1035 [1954]). —Be. (Rd 372)

Eine bequeme Jodierungsmethode beschreibt V. Franzen. Grignard-Verbindungen und Dijodacetylen sind Komponenten der Gleichgewichtsreaktion (1). Infolge der Schwerlöslichkeit des Acetylen-bis-magnesiumhalogenids in Äther ist die Lage des

(1) $2 \text{R}-\text{MgX} + \text{JC} \equiv \text{CJ} \rightleftharpoons \text{XMgC} \equiv \text{CMgX} + 2 \text{RJ}$
Gleichgewichts ganz nach rechts verschoben und die fast quantitative Bildung der Alkyl- bzw. Aryljodide ist in der Kälte nach höchstens 5 min beendet. Da das Dijodacetylen durch Einleiten von Acetylen in eine KJ-Lösung unter gleichzeitigem Zutropfen einer Hypochlorit-Lösung leicht zugänglich ist, außerdem das Acetylen-bis-magnesiumhalogenid zu in Äther unlöslichen Produkten hydrolysierbar ist, eignet sich die Franzensoche Jodierungsmethode vorzüglich dazu, Brom und Chlor in aliphatischen und aromatischen Verbindungen gegen Jod auszutauschen, wobei das

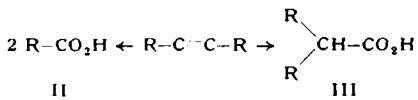
eingesetzte Jod im Gegensatz zu bisher bekannten Verfahren durchschnittlich zu 87 % ausgenützt wird. (Chem. Ber. 87, 1148 [1954]). —Bm. (Rd 316)

Eine Methode zur schnellen Darstellung von Thionylbromid geben *M. J. Frazer* und *W. Gerrard* an. Sie beruht auf einer Beobachtung von *Jander* und *Wickert*, wonach in flüssigem SO_2 Thionylchlorid und Kaliumbromid SOBr_2 und KCl bilden. KBr (50 g) wird in flüssigem SO_2 (150 cm³) gelöst, innerhalb 10 Minuten SOCl_2 zugetropft (23,8 g), wobei ein weißer Niederschlag entsteht, und das SO_2 in eine auf -80° gekühlte Vorlage abdestilliert. Nach halbstündigem Stehen des Reaktionsgemisches wird das SOBr_2 bei 20° und 0,1 mm in eine tiegfkühlte Vorlage überdestilliert. (hellorangefarbene Flüssigkeit, K_p $58-60^\circ/40$ mm; Ausbeute 52 %). Die Verbindung zersetzt sich langsam und wird zweckmäßig sofort verarbeitet. (Chem. and Ind. 1954, 280). —Ma. (Rd 336)

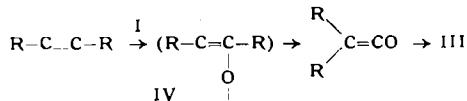
Chinolinaldehyde haben *W. Mathes* und *W. Sauermilch* im technischen Maßstabe zugänglich gemacht. Leitet man bei 410°C Dämpfe von Methyl- bzw. Dimethylchinolinen in Gegenwart von Wasser und Luft über Silikagel, das mit MoO_3 imprägniert ist, so werden 40–60 % der Basen umgesetzt und die entsprechenden Aldehyde in einer Ausbeute von 40–50 % erhalten. Bemerkenswert ist, daß nur solche Methyl-Gruppen zu Carbonyl-Gruppen oxydiert werden, die am Stickstoff-haltigen Ring sitzen. Interessant ist außerdem, daß Chinolin- und Pyridin-(4)-aldehyd mit Lepidin wasserhaltige, kristallisierte Molekельverbindungen bilden. (Chem. Ber. 87, 1179 [1954]). —Bm. (Rd 317)

Eine vereinfachte Synthese optisch reiner L- und D- α -Polyglutaminsäure beschreiben *V. Brückner*, *K. Kovács*, *J. Kovács* und *A. Kötas*. Der Methylester der L- und D- α -Polyglutaminsäure ist leicht aus dem γ -Ester der Glutaminsäure zugänglich. Durch Schütteln des Polyesters mit überschüssiger 0,5 n NaOH , die frischgefällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ enthält, erhält man L- bzw. D-Säure, ohne daß Racemisierung eintritt. Nach dem Ansäubern scheidet sich die schwerlösliche α -Polyglutaminsäure aus dem Filtrat ab. Das Molekulargewicht beträgt ca. 13000. Die Methode liefert demnach wesentlich höhermolekulare Polyglutaminsäure, als sie bislang durch Verseifung des Polyhydrazids erhalten werden konnte. Der optische Reinheitsgrad wird durch hydrolytischen Abbau mit 44 proz. Bromwasserstoffsäure zu L- und D-Glutaminsäure ermittelt. (Experientia 10, 166 [1954]). —Ma. (Rd 337)

Eine neue Umlagerung entdeckte *V. Franzen* bei der Oxydation von Acetylenkohlenwasserstoffen mit Peressigsäure (I). Disubstituierte Acetylene werden bei der Einwirkung von 1 zu 2 Molen Carbonsäure II aufgespalten. Daneben bewirkt I eine molekulare Umlagerung der Acetylene, die mit einer Oxydation verbunden ist und zu α -verzweigten Carbonsäuren III führt:



Diese Reaktion, der auch unsymmetrisch substituierte Acetylenkohlenwasserstoffe unterworfen werden können, ist präparativ geeignet, Dialkyl- bzw. Diaryl-essigsäuren zu synthetisieren (Ausbeuten 20–50 %). Der Verlauf der Franzen'schen Umlagerung



wird so gedeutet, daß zunächst ein Sauerstoffatom an die Acetylenbindung angelagert wird, sich dann das hypothetische Zwischenprodukt IV zum Keten stabilisiert, das schließlich Wasser anlagert. (Chem. Ber. 87, 1219 [1954]). —Bm. (Rd 318)

Ein neues Oxyamin: 1-Amino-2-methyl-2-propanol wurde aus der Cephalin-Faktion von *Neurospora crassa* (Wildstamm 5256 A) von *Ellman* und *Mitchell* isoliert. Nach Überführen in die Dinitrophenylcephaline und Hydrolyse mit HCl ließen sich die entstandenen Dinitrophenylamine an Kiesel-säule-Celit-Kolonnen chromatographieren. Neben Äthanolamin und Serin konnte eine neue Oxyaminosäure gefunden und durch Vergleich ihres Dinitrophenol-Derivats mit einem synthetischen Produkt identifiziert werden: 1.) durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt; 2.) durch Papierchromatographie an Whatman-Papier Nr. 1 mit Butanol (gesättigt mit 1 proz. NH_3 -Lösung) als flüssige Phase ($R_F = 0,58$). (J. Amer. chem. Soc. 76, 4028 [1954]). —Mö. (Rd 326)

Eine neue Funktion der p-Oxybenzoësäure, die zuerst als Wuchsstoff bei bestimmten *B. coli*-Mutanten von *Davis*¹) erkannt worden war, wurde jetzt von *Lerner* und *Victor* gefunden. Bebrütet man gewaschene und mit Formalin abgetötete Zellen von *Brucella abortis* oder *B. coli* wenige Stunden in p-Oxybenzoësäure-haltiger physiologischer Kochsalzlösung, so werden die Bakterien-Zellen vielleicht durch neutrophile Blutzellen phagocytisiert. Durch 1 mg p-Oxybenzoësäure wird z. B. die Zahl der von den Neutrophilen eingeschlossenen Bakterien auf fast das Doppelte erhöht. Die Prozentzahl der Phagocytose erleidenden Bakterien erwies sich als dem log der p-Oxybenzoësäure-Konzentration proportional. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 86, 456 [1954]). —Mö. (Rd 329)

Eine neue Synthese von Adenosin-5'-diphosphat und von Adenosin-5'-triphosphat durch Behandlung einer Mischung von Adenosin-5'-monophosphat und 85 proz. H_3PO_4 mit einem Überschuß an Di-cyclohexyl-carbodiimid in wäßriger Pyridinlösung bei Zimmertemperatur wird von *H. G. Khorana* mitgeteilt. Das Di-cyclohexyl-carbodiimid geht dabei in Di-cyclohexyl-harnstoff über. Diese Darstellung von zwei biologisch wichtigen Adenosinphosphaten dürfte einfacher als die von *A. R. Todd* u. Mitarb. angegebene Synthese sein. (J. Amer. chem. Soc. 76, 3517 [1954]). —Sz. (Rd 342)

Hexosami-haltige Peptide wurden von *Strange* und *Powell* in Extraktten von ruhenden Sporen, Exsudaten von keimenden Sporen, nicht aber in den vegetativen Zellen von *Bacillus subtilis*, *B. megatherium* und *B. cereus* gefunden. Sie sind nicht dialysabel und alle sehr ähnlich zusammengesetzt. Das Peptid aus *B. megatherium* hat nach Sedimentations- und Diffusionsmessungen von *Record* und *Grinstead* ein Mol.-Gew. von 15300. Während der Sporeneimung scheint allmählich Depolymerisierung einzutreten, bis schließlich nur noch dialysable Peptide vorhanden sind. Bisher wurden als Komponenten α, ϵ -Diaminopimelinsäure, Glutaminsäure, Alanin und die Acetyl-Derivate von Glucosamin und eines weiteren, noch nicht identifizierten Hexosamins nachgewiesen. Damit sind diese Befunde von auffallender Ähnlichkeit mit denjenigen von *Cummins* und *Harris* über die Zusammensetzung der Zellwände von *Corynebacterium diphtheriae*; aus Hydrolysaten der Zellwände ließen sich nämlich neben denselben Aminosäuren ebenfalls Glucosamin und ein zweites Hexosamin, das nicht mit Chondrosamin identisch ist, isolieren. (Biochemic. J. 58, 80, 85 [1954]; 57, XXXII [1954]). —Mö. (Rd 331)

Komplexe Mechanismen bei der Hemmung durch Halogen-substituierte Nicotinsäuren konnte *Hughes* feststellen. Nach *Shive* und *Roberts*²) sollten solche nahverwandten Analoga der Nicotinsäure direkte Antagonisten dieses Vitamins sein, also kompetitive Hemmung gegenüber Nicotinsäure, keine Hemmung in Gegenwart „höherer biologischer Derivate“ der Nicotinsäure bis zur Cozymase zeigen. Tatsächlich war aber 5-Fluor-nicotinsäure beim Wachstum von *L. arabinosus* und *Staph. aureus* nicht nur ein kompetitiver Antagonist der Nicotinsäure, sondern auch ein solcher von Nicotinsäureamid und Cozymase. Weiterhin ließ sich die Cozymase-Synthese durch gewaschene Suspensionen dieser (und einiger weiterer) Mikroorganismen durch 5-Fluor-nicotinsäure hemmen, gleichgültig ob Nicotinsäure, ihr Amid, dessen Ribosid oder Ribonucleotid als Vorstufen verwendet wurden. Wurde das Analogon gleichzeitig mit dem Metaboliten zugegeben, dann war der Antagonismus kompetitiv, bei vorheriger Zugabe jedoch nicht; d. h. im letzteren Falle waren die Vorstufen der Cozymase, einschließlich Nicotinsäure, nicht mehr in stande, die Hemmung aufzuheben. Auffallend war die enorme Wirkungssteigerung des Hemmstoffes durch vorherige Bebrütung mit der Bakteriensuspension. So genügten u. U. 1000 mal kleinere Konzentrationen an 5-Fluor-nicotinsäure, um dieselbe Hemmwirkung, die bei gleichzeitiger Zugabe des Hemmstoffs eintrat, zu erzielen. *Hughes* nimmt an: 1.) daß 5-Fluor-nicotinsäure nicht nur die direkte Verwertung der Nicotinsäure — also ihre Umwandlung in das Amid — sondern auch einen oder mehrere weitere Schritte der Cozymase-Synthese hemmt; 2.) daß diese Hemmungen nicht durch 5-Fluor-nicotinsäure selbst, sondern durch die entspr. Fluor-Analoga der Cozymase-Vorstufen erfolgen und 3.) daß solche Analoga aus 5-Fluor-nicotinsäure auf einem Wege entstehen, der genau dem Syntheseweg der Cozymase entspricht. Damit dürfte sich also 5-Fluor-nicotinsäure ähnlich wie Fluoresigsäure³) oder Desoxyadernin⁴) verhalten, die ebenfalls erst eine der Metabolit-Synthese-analoge Synthese-Kette durchlaufen müssen, um den eigentlichen Antagonisten (hier Fluor-citronensäure bzw. Desoxyaderninphosphat) zu bilden. (Biochemic. J. 57, 485 [1954]). —Mö. (Rd 332)

¹) Siehe diese Ztschr. 63, 150 [1951]. ²) J. Biol. Chem. 162, 463 [1946].
³) S. diese Ztschr. 64, 318 [1952].
⁴) *Umbreit* u. *Waddell*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 70, 293 [1949] (S. a. diese Ztschr. 64, 518 [1952]).