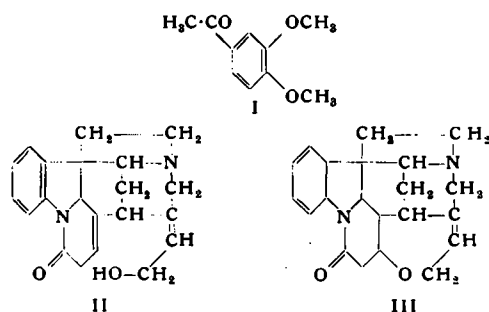


Die Stabilisierung von freien Stickstoff-Wasserstoff-Radikalen gelang I. L. Mađor und M. C. Williams. Gasförmiges HN_3 wurde durch elektrische Entladung zersetzt und die Reaktionsprodukte in verschiedenen Versuchen in einer optischen Zelle bei 4° K ausgefroren. Das Infrarot-Spektrum des blauen Festkörpers zeigte, daß im wesentlichen unzersetztes HN_3 vorlag. Beim Erwärmen auf 149° K verschwand die Farbe. Wenn reine HN_3 auf 77° K abgekühlt wird, erhält man eine farblose, glasige Masse, die bei 148° K kristallin wird. Bei den blauen Proben beobachtet man neben dem Spektrum von NH_4N_3 noch Banden bei 3500 Å und 6500 Å, wobei die letzte für die blaue Farbe verantwortlich ist. Es liegt nahe, daß diese Banden von der Zersetzung HN_3 in die beiden Radikale NH_2 und NH herrühren, da das gasförmige NH_2 eine breite Bande bei 6300 Å hat und die NH -Schwingungsfrequenz nachgewiesen wurde. Bei 148° K verschwinden beide Banden. Die Radikale NH_2 und NH lassen sich also bei 149° K stabilisieren. Die Konzentration ist allerdings sehr gering. (J. Chem. Physics 22, 1627 [1954]). — Wj. (Rd 399)

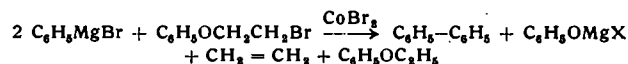
Elne Verschiebung des Isotopenverhältnisses von natürlichem Lithium erreichten *C. Wagner, A. Pelz und M. J. Higginsberger* auf chemischen Wege. Das Li wurde aus einer Chlorid-Lösung mit konzentrierter Natrium-Ammoniumcarbonat-Lösung teilweise ausgefällt. Das ausgefallene Li_2CO_3 wurde in Salzsäure gelöst und erneut gefällt. Nach vielfacher Wiederholung dieses Vorganges hatte das Lithium die Zusammensetzung 93,35 % ^7Li und 6,65 % ^6Li . Das natürliche Lithium setzt sich aus 92,58 % ^7Li und 7,42 % ^6Li zusammen. Das schwerere Isotop wird also im Niederschlag angereichert. (Mh. Chemie 85, 464 [1954]). — Stf. (Rd 397)

Die Totalsynthese des Strychnins, das 1818 von *Pelletier* und *Caventou* in reinem Zustand isoliert wurde, gelang *R. B. Woodward*, *M. P. Cava*, *W. D. Ollis*, *A. Hunger*, *H. U. Daeniker* und *K. Schenker*. Ausgehend von Phenylhydrazin und Acetoveratron (I) konnte über 26 Stufen hinweg das Isostrychnin (II) aufgebaut werden, das nach einer bereits von *V. Prelog*, *J. Baltegay* und *W. I. Taylor* (1948) angegebenen Reaktion durch cyclisierende Isomerisation in Strychnin (III) überging, das mit dem Naturprodukt



identisch war. Damit fand das in den letzten 10 Jahren besonders intensiv bearbeitete Strukturproblem des Strychnins Lösung und Abschluß. (J. Amer. chem. Soc. 76, 4749 [1954]). —Bm. (Rd 424)

Nachweis freier Phenoxyäthyl-Radikale in Lösung gelang *M. S. Kharasch, R. D. Mulley und W. Nudenberg*. Zum Nachweis intermediär entstehender freier Radikale bei dem Umsatz:

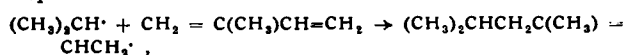


wird den Ausgangsprodukten Isopren zugesetzt. Dieses, wie auch Butadien und Chloropren, reagiert mit freien Radikalen mindestens 200mal schneller als andere Olefine und ist bereits früher zum Nachweis freier Alkoxy-Radikale benutzt worden. Die Reaktion läuft dann über folgende Stufen:

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr} + \text{CoBr}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCoBr} + \text{MgBr}_2$
- (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCoBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ + (\text{CoBr})^-$ (Kobaltsubbromid!)
- (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + (\text{CoBr})^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2^- + \text{CoBr}_2$
- (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2^- + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$ (A_1)

Das Radikal A kann sich anschließend zu 3 verschiedenen Isomeren dimerisieren (A_1-A_1 ; A_1-A_2 ; A_2-A_2). Nachweis durch Ozonisierung und übliche Aufarbeitung. Die Reaktion verläuft ebenso mit Mg

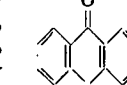
statt Grignard-Verbindungen. Nebenreaktion bei Grignard-Verbindungen: Das in (2) entstehende Isopropylradikal reagiert mit Isopren:



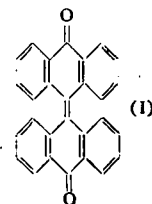
das mit A weiterreagieren kann. (J. Org. Chemistry 19, 1477 [1954]). —Be. (Rd 386)

Dehydrodianthron (I) und seine Derivate gehen unterhalb -78°C durch Bestrahlung in eine grüne Molekelform über (Photochromie). Die Erscheinung ist reversibel, beim Erwärmen werden die Lösungen wieder farblos. Absorptions- und Fluoreszenzmessungen von G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun und die Beobachtung, daß der Übergang nur in flüssigen Lösungen, nicht aber im festen Zustand stattfindet, machen es sehr wahrscheinlich, daß die grüne Form ein echtes Biradikal mit um 90° gegeneinander verdrehten Molekelhälften darstellt. Bei den thermochromen Dehydrodianthron-Formen (Umwandlung durch Erwärmen auf oberhalb $+27^{\circ}\text{C}$) dagegen liegt ein reversibles Gleichgewicht zwischen der nicht ebenen Normalform und einer Form mit resonanzstabilisierten ebenen, aber gegeneinander etwas verdrehten Molekelhälften vor. (Z. physik. Chem. N. F. 2, 179 [1954]). — Bh.

(Rd 385)



The chemical structure of Dehydrodianthron (I) is shown. It consists of two naphthalene-like rings connected by a central double bond. Each ring has a carbonyl group (=O) at the 1 and 8 positions. The structure is labeled (I).



Die chromatographische Trennung von Wachsgemischen gelang *G. Spengler* und *E. Wöllner*. Gemische von Fettsäuren, Fettalkoholen und ihrer Ester, sowie Kohlenwasserstoffe (Paraffine) und Wachse wurden an Säulen von Polytrifluor-monochloräthylen, Silicagel, Aktivkohle und verschiedenen Aluminiumoxyden getrennt, wobei der Trennungseffekt durch Messung der Refraktionsindizes der Eluatfraktionen verfolgt wurde und eine eigens zu diesem Zweck entwickelte Durchflusssküvette eine kontinuierliche Bestimmung gestattete. Die in Abhängigkeit des Eluatvolumens aufgetragenen Refraktionsindizes ergeben für die einzelnen Wachse charakteristische Kurvenbilder, die in der Praxis Aufschlüsse über Zusätze und Veräufschungen ergeben. (Fette, Seifen, Anstrichmittel 56, 775 [1954]). —Bm. (Rd 434)

Eine Fadenelektrophorese zur Trennung kleinster Eiweißmengen (0,01 bis 1,0 γ) beschreibt G. Nöller. Zur Untersuchung von Eiweißspektren genügen für diese Methode 5 bis 7 cm³ Blut. Als Elektrophores-Träger dienen Kunstseidefäden von 0,1 bis 0,2 mm Dicke, die man in die für die Papierelektrophorese üblichen Kammern einspannt und mit Pufferlösung benetzt. Die Eiweiß-Lösung wird auf einen Knoten aufgebracht. Man arbeitet bei 10 V/cm (Laufzeit 8 bis 20 h). Zum Nachweis der Eiweiß-Fractionen werden die Fäden darauf mit einem radioaktiven Farbstoff (z. B. mit ¹³¹I markiertem Tetrahydrofluorescein) behandelt, dessen Anlagerung an die Eiweiße quantitativ bekannt ist, oder man markiert die Eiweiße, vor der Elektrophorese direkt mit ¹³¹I und wertet die Fäden unter einem Geiger-Zähler aus. Bei der Direktjodierung muß jedoch durch Kontrollversuche der Differenzfaktor für die einzelnen Fractionen festgestellt werden. Es ist wahrscheinlich, daß sich mit dieser Methode Eiweißgehalte größerer Einzelzellen bestimmen lassen. (Klin. Wochenschr. 32, 988 [1954]). —Mgl. (Rd 395)

Vorbeugung gegen Karies. L. S. Fosdick und Mitarb. haben gezeigt, daß durch eine enzymatische Steuerung der Gärung des Speisebreibelags, der sich auf den Zähnen festsetzt, die Karies verhindert werden kann. Karies wird verursacht durch Säuren, zu denen der Kohlehydratanteil der Nahrung, der den Zahnbelag bildet, von Mikroorganismen im Mund abgebaut wird. Die Säuren, hauptsächlich Milchsäure, lösen die Ca-Salze des Zahnschmelzes und zerstören im späteren Stadium auch seine organischen Bestandteile. Ein pH -Wert unterhalb 5,5 an der Zahnoberfläche ist karies-wirksam. Man muß also, um gegen die Karies vorzubeugen, die Säurebildung verhindern oder Bedingungen schaffen, unter denen die Säure schnell neutralisiert wird, oder die Zähne widerstandsfähiger machen gegen Säureeinwirkung (Fluor-Therapie!). Als wirksam stellte sich die Inaktivierung der säurebildenden Enzyme heraus. Der Enzym-Inhibitor muß vom Zahnbelag aufgenommen werden, muß mehrere Stunden im Mund bleiben und darf nicht toxisch sein. Mehrere hundert Substanzen wurden von Fosdick und Mitarb. geprüft (s. J. Dental Research 32, 486 [1953]), aber nur wenige erwiesen sich als Zahnpastenbestandteil geeignet

und wirksam. Die Antibiotica wie Penicillin scheiden aus, weil sie nur bei sehr gefährlichen Krankheiten verwendet werden dürfen. (Häufiger Gebrauch sensibilisiert den Organismus, der dann im Ernstfall allergisch reagieren kann!). Wirksam waren Na-N-lauroyl-sarkosinat ($\text{Lauroyl}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COONa}$), das schon in einer Zahnpasta, der Colgate-Palmolive-Peet, in USA im Handel ist, die Natrium-Verbindung von 3-Acetyl-6-methyl-1,2-pyran-2,4-dion (in USA genannt: Dehydroacetic Acid), die in einer Zahncreme der Lambert Pharmacal Comp. enthalten ist, und außerdem 1,3-Dicyclohexyläthyl-5-amino-5-methyl-pyrimidin. Zahnpasten mit diesen Zusätzen verhindern, daß der pH -Wert unter 5,5 sinkt. —Wi. (Rd 401)

Geomycin, ein Antibiotikum, das gegen gram-negative Bakterien wirksam ist, isolierten H. Brockmann und H. Musso aus dem Mycel von *Streptomyces xanthophaeus*. Mol.-Gew. 1650 ± 165 , vorläufige Bruttoformel $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_n$. Beim sauren Abbau entstanden CO_2 , NH_3 , L-β-Lysin, das auch als Abbauprodukt von Streptothricin, Streptolin, Viomycin und Roseothricin auftrat, und Geamin, eine neue Aminosäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Geomycin zeigte sich im Plattentest wirksam gegen Typhus-, Paratyphus-, Influenza-, E-Ruhrbakterien, Proteus u. a., im Tierversuch bei Ratten gegen den Erreger der Amoenruhr. Nicht wirksam war es gegen Entero-, Pneumo- und Streptokokken. Für die Nieren ist Geomycin wie Streptothricin und Neomycin schädlich. (Naturwiss. 47, 451 [1954]). —Wi. (Rd 402)

Hochwirksam, auch gegen Amöben-Infektionen, ist Puromycin¹⁾, ein von *Streptomyces albo-niger* erzeugtes Antibiotikum. Schon früher²⁾ war seine chemotherapeutische Aktivität bei Bakterien- und besonders Trypanosomen-Infektionen erkannt worden. Versuche von D. J. Taylor, J. F. Sherman und H. Bond ergaben jetzt bei Amöben-infizierten Meerschweinchen eine minimal wirksame Dosis von 6,25 mg/kg. 50 mg/kg zeigten sich noch völlig harmlos und erst bei 600 mg/kg lag die *dosis letalis* für 50 % der Versuchstiere (DL₅₀). Andere Antibiotica, z. B. Erythrocine, Magnamycin und Tetraacycline, waren bis zu 50–100 mg/kg ganz unwirksam. (J. Amer. chem. Soc. 76, 4497 [1954]). —Mö. (Rd 418)

Benztriazol als Regler des Pflanzenwachstums erkannte David Davis. Werden Tomatenpflanzen mit Benztriazol (I) behandelt, so zeigen sie, falls dieses durch die Wurzeln zugeführt wurde, eine beachtliche morphologische Veränderung: Verringerung des Spitzenwachstums, die Blätter bekommen weniger Teilblättchen, die außerdem leicht eingerollt sind, die Blattzählung wird geringer und eine beträchtliche Verlängerung der Blattstiele vermindert deren Tragfähigkeit. I, das auch das Austreiben der Kartoffel-

knollen verhindert, wirkt nur auf die Blätter ein, die nach dem Versuchsbeginn wuchsen. Die Strukturähnlichkeit von I zum Indol und zu den Purinbasen macht diese in biologischen Systemen nachgewiesene Kerne ersetzende, antagonistische Wirkung wahrscheinlich. (Science [Washington] 120, 989 [1954]). —Bm. (Rd 433)

Der kristalline Hauptanteil des Seidenfibroins konnte von E. Waldschmidt-Leitz und O. Zeiß isoliert werden. Seide wurde durch Papain entbastet, das Fibroin in 50proz. Lithiumrhodanid gelöst und die Lösung dialysiert, wobei — ebenso wie beim Entbasten — kein Abbau des Fibroins stattfand. Die dialysierte, salzfreie Lösung wurde erschöpfend mit Chymotrypsin behandelt, wobei sich ein unlösliches kristallines Spaltprodukt in einer Ausbeute von 60 % abschied, das nur aus den vier Aminosäuren Tyrosin, Alanin, Serin und Glykokoll im Verhältnis 1:1:2:3 bestand. In wäßriger Suspension wird die Substanz von Papain nicht angegriffen, in Lithiumrhodanid dagegen leicht. Partielle Hydrolyse mit konz. HCl bei 37 °C liefert drei Peptide, von denen eins aus Glykokoll und Serin, das zweite aus Glykokoll und Tyrosin und das dritte aus Glykokoll, Serin und Alanin besteht. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 298, 239 [1954]). —Schm. (Rd 396)

Spezifitätsverhältnisse bei den Stereoisomeren des Chloramphenicols (Chloromycetin). Nach F. E. Hahn, C. L. Wiseman jr. und H. E. Hopps wird die Synthese des D(–)-Glutaminyl-Polypeptids (Kapselsubstanz) von *B. subtilis* nur durch die L(+)-erythro-Form unterbunden, während sein Wachstum wie bei anderen Mikroorganismen spezifisch durch die „natürliche“ D(–)-threo-Form gehemmt wird¹⁾. Die beiden weiteren optischen Formen erwiesen sich als inaktiv, sowohl bei der Polypeptid-Synthese, als auch beim Wachstum. (J. Bacteriol. 67, 662 [1954]). —Mö. (Rd 419)

Tetrahydrofolsäure²⁾ und Pyridoxalphosphorsäure sind Coenzyme bei der enzymatischen Serin-Synthese aus Glycin und Formaldehyd, wie R. L. Blakeley nach weiterer Anreicherung eines Enzympräparates aus Kaninchenleber fand. Bemerkenswert erscheint, daß ein durch halbstündige Behandlung bei $\text{pH} = 8,6$ und 37 °C weitgehend inaktiviertes Präparat nur dann voll reaktiviert werden kann, wenn es mit Pyridoxalphosphorsäure mindestens 2 h bei $\text{pH} = 7,2$ und 37 °C bebrütet wird. Über den Wirkungsmechanismus der Pyridoxalphosphorsäure, die in der relativ hohen Konzentration von 0,5 m molar optimal wirkt, sind noch keine Vermutungen geäußert worden. (Nature [London] 174, 652 [1954]). —Mö. (Rd 420)

¹⁾ Siehe diese Ztschr. 67, 394 [1949].

²⁾ Siehe diese Ztschr. 66, 214 [1954]. Inzwischen wurde festgestellt, daß nicht Folsäure das eigentliche Coenzym ist, sondern Tetrahydrofolsäure oder sogar ein Derivat derselben; s. z. B. Nature [London] 173, 729 [1954].

Literatur

Lehrbuch der Organischen Chemie, von F. Klages. II. Band: Theoretische und Allgemeine Organische Chemie. Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin. 1954. 1. Aufl. XV, 603 S., 126 Abb., 40 Tabellen, gebd. DM 72.—.

Auf das Erscheinen des Theorie-Bandes des Klageschen Lehrbuches wurde allgemein mit Spannung gewartet, zumal sich in den ersten beiden Teilbänden (Systematische Organische Chemie) schon viele Hinweise auf diesen Band fanden¹⁾. Man konnte damals im Zweifel sein, ob sich die Trennung von Systematik und Theorie bewähren würde; denn sicher wird durch diese Trennung mancher Zusammenhang zerrissen. Heute muß man jedoch feststellen, daß die damalige Skepsis unberechtigt war: Wir besitzen vielmehr nun das geschlossenste und modernste Lehrbuch der Theoretischen Organischen Chemie in deutscher Sprache, das auch unabhängig von dem systematischen und dem noch zu erwartenden Teil (Sondergebiete der Org. Chemie) angeschafft und verwendet werden kann.

Nach einem kurzen Abschnitt über die Geschichte der Organischen Chemie vermittelt der Verfasser in sechs Kapiteln (Physikalische Methoden, Bindungen und Bindungssysteme, Reaktionen und Reaktionsmechanismen, Tautomerie, Zwischenmolekulare Kräfte, Stereochemie) ein abgerundetes Bild der heutigen organischen Chemie auf der Grundlage der Elektronentheorie. Dabei geht es ihm in erster Linie um die großen Zusammenhänge. In weiser Beschränkung geht der Umfang der besprochenen Stoffe und Reaktionen kaum über den der systematischen Bände hinaus. Aber das dort gebrachte Tatsachenmaterial wird nun zu erklären

versucht und in immer neue Zusammenhänge gebracht. Dadurch wird der Student daran gewöhnt, auch die altbekannten Reaktionen nicht als selbstverständlich hinzunehmen, sondern über sie nachzudenken.

Da somit das Hauptziel des Autors ein didaktisches ist, muß natürlich vieles einfacher dargestellt werden als es in Wirklichkeit ist. Wenn zum Beispiel alle Oxydationen als Wirkung von O-Atomen oder OH-Kationen, die vom Oxydationsmittel abgespalten werden, gedeutet werden, so ist das als ordnendes Prinzip sicher zu vertreten, aber man versteht dann nicht, warum z. B. zur Bildung von Äthylenoxyden aus Olefinen nur Persäuren brauchbar sind und nicht etwa auch Selendioxyd. Geteilter Meinung kann man auch über die Vorzeichengebung bei den induktiven und elektromeren Effekten sein; es wäre — gerade aus didaktischen Gründen — gut, wenn man hier wenigstens in der deutschen Literatur zu einer einheitlichen Verwendung von „+“ und „–“ käme. Bei den Cyclohexan-Derivaten vermißt man Angaben über die Bezeichnungen „äquatorial“ und „axial“ (früher „polar“) und die Bedeutung der Konstellation für das chemische Geschehen in diesem Bereich der Chemie. Auch der Begriff „Homomallylumlagerung“ könnte im Anschluß an die Allyl-Tautomerie am Beispiel Cholesterin → Isocholesterin wenigstens erwähnt werden. Aber das alles sollen keine ernststen Beanstandungen, sondern nur Anregungen für eine spätere Neuauflage sein. Eigentliche Irrtümer finden sich nur ganz selten (z. B. liegt auch *cis*-Dekalin in einer Sessel-Sessel-Form vor!) und die Zahl der Druckfehler ist erfreulich gering. Überhaupt ist die Ausstattung des Buches vorzüglich, und mit Formeln, Zeichnungen und Photographien wurde geradezu verschwenderisch umgegangen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 44 [1953]; 66, 91 [1954].