

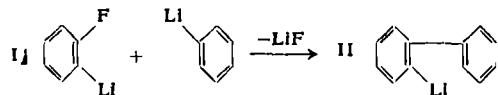
## Intermediäre Bildung von Dehydrobenzol (Cyclohexa-dienin)

Von Prof. Dr. G. WITTIG

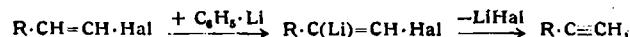
und Dipl.-Chem. LISELOTTE POHMER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Fluorbenzol setzt sich mit Phenyl-lithium in Äther zum o-Lithium-diphenyl (II) um<sup>1</sup>). Der Vorgang wurde so erklärt, daß sich entsprechend:

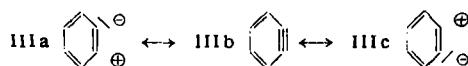


primär entstehendes o-Lithium-fluorbenzol (I) mit dem lithium-organischen Reagenz zu II kondensiert. Da ferner Halogenalkene bei Einwirkung von Phenyl-lithium in glatter Reaktion die zugehörigen Alkine<sup>2</sup>) liefern:



wurde bereits 1942 von G. Wittig<sup>3</sup>) die Möglichkeit diskutiert, daß Fluorbenzol nach seiner Metallierung Lithiumfluorid abspaltet und als Zwitterion IIIa, bzw. IIIc oder als Dehydrobenzol IIIb noch vorhandenes Phenyl-lithium zum o-Lithium-diphenyl addiert.

R. Huisgen und H. Rist<sup>4</sup>), die bei der Umsetzung von 1-Fluor-naphthalin mit Phenyl-lithium und durch nachfolgende Carboxylierung 1-Phenyl-naphthoësäure-2 und 2-Phenyl-naphthoësäure-1 erhielten, zeigten, daß bei der Metallierung der Fluoraromaten unter Austritt von Lithiumfluorid ein elektrosymmetrischer Bindungszustand angestrebt wird, über den hinweg die Kondensation stattfinden. Beim metallierten Fluorbenzol würde dieser Zwischenzustand durch die Mesomerie:



gekennzeichnet sein.

Um die störenden Kondensationen mit dem sehr reaktiven Metallierungsmittel auszuschalten, versuchen wir I oder III auf anderem Wege herzustellen. So wurde eine ätherische Lösung von o-Brom-fluorbenzol mit Lithium-amalgam geschüttelt, wobei sich

<sup>1)</sup> G. Wittig, G. Pieper u. G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1193 [1940].

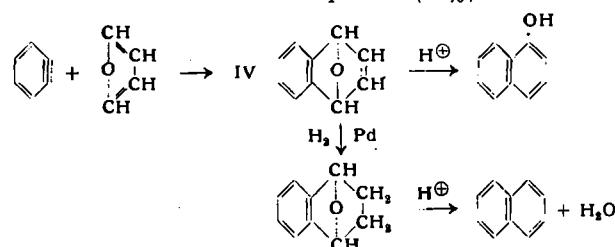
<sup>2)</sup> G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 [1941].

<sup>3)</sup> Naturwiss. 30, 700 [1942].

<sup>4)</sup> Naturwiss. 41, 358 [1954]; bei der Umsetzung von o-Fluor-anisol mit Phenyl-lithium gelang uns (G. Wittig u. G. Fuhrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1198 [1940]) der entscheidende Nachweis des zweiten Kondensationsproduktes nicht; vgl. ferner A. Lüttringhaus u. K. Schubert, Naturwiss. 42, 17 [1955].

24 % Diphenylen<sup>5</sup>) und 3 % Triphenylen isolieren ließen. Dieser Befund gestattet aber keine sichere Aussage darüber, ob die Kondensation über I oder III verlaufen ist.

Es wurde daher die Umsetzung des o-Brom-fluorbenzols mit Lithium-amalgam in Furan als Lösungsmittel<sup>6</sup>) wiederholt – in der Erwartung, daß sich das intermedial auftretende Dehydrobenzol III als dienophile Komponente an Furan anlagert. Man isolierte in 76 proz. Ausbeute eine wohlkristallisierte Verbindung  $C_{10}H_8O$ , Fp 55–56 °C, die im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar war und beim Aufkochen in methanolischer Salzsäure in  $\alpha$ -Naphthol überging. Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle führte zu einem Öl, das sich bei längerem Kochen in methanolischer Salzsäure zum Naphthalin (62 %) umwandelt.



Es ist also bei der *Diels-Alder-Addition* das stark gespannte 1,4-Dihydro-naphthalin-1,4-endoxyd (IV) entstanden. Mit seiner Bildungsweise dürfte gleichzeitig überzeugend dargetan sein, daß das auch hier zunächst auftretende o-Lithium-fluorbenzol (I) unter Abspaltung von Lithiumfluorid in Dehydrobenzol (III) übergeht, das dann als höchst reaktives Gebilde die beobachteten Anlagerungen eingeht.

Mit dem Ausbau dieser neuartigen Reaktionen sind wir noch beschäftigt.

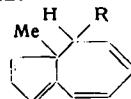
Eintrag am 21. Juni 1955 [Z 207]

<sup>5)</sup> Vgl. G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

<sup>6)</sup> Ein Blindversuch zeigte, daß Furan allein mit Lithium-amalgam unter den gewählten Bedingungen nicht reagiert.

## Berichtigung

In der Zeitschrift „Einführung von Substituenten in den 7-Ring des Azulens mit Hilfe metallorganischer Verbindungen“ (diese Ztschr. 67, 302 [1955]) wurden versehentlich in der Formel I an Stelle der Metallalkyl- oder -aryldihydroazulene die entspr. Alkyl- oder -aryldihydroazulene formuliert. Richtig muß I folgendermaßen geschrieben werden:



K. Hafer H. Weldes

[Z 206]

## Versammlungsberichte

### American Chemical Society

29. März - 7. April 1955 Cincinnati, Ohio

Aus den Vorträgen:

P. D. GARN und S. T. S. FLASCHEN, Murray Hill, N. J.: Die Erkennung von Phasenumwandlungen durch kontinuierliche Messung des elektrischen Widerstandes.

Bei Phasenumwandlungen mit geringem thermischen Effekt bzw. Überdeckungen durch die starke Wärmetönung einer anderen Phasenumwandlung bei ähnlicher Temperatur, kann die fortlaufende Messung des elektrischen Widerstandes die Ergebnisse der thermischen Analyse ergänzen. Versuche wurden mit Materialien vom Ba-Titanat-Typ und Silberjodid ausgeführt. Die Meßeinrichtung besteht aus einer Widerstandsmeßbrücke, einem Gleichstromverstärker und einem Schreiber. Außer für den angegebenen Zweck läßt sich das Verfahren auch zum Studium von Oxydations-Reduktionsvorgängen, Reaktionen im festen Zustand und Umsetzungen von Festsubstanzen mit Gasen verwenden.

J. M. DUNHAM und P. S. FARRINGTON, Los Angeles, Calif.: Coulometrische Titrationen mit elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer.

Metallisches Kupfer, das mit Cu(I)-Halogenid-Lösungen in Beziehung steht, ist als Reduktionsmittel so wirksam wie Ti(III)-

Lösungen. Überschüssiges Kupfer wird aus einer Cu(I)-Halogenid-Lösung auf einer Pt-Netzelektrode unter inerter Atmosphäre abgeschieden. Die Lösung der zu bestimmenden reduzierbaren Substanz wird von Sauerstoff befreit und in die Zelle gegeben. Nach Ablauf der Umsetzung wird umgepolzt und das Kupfer elektrolytisch von der Netzelektrode heruntergelöst. Das entstandene Cu(II) wird entweder direkt oder nach Zusatz von Jodid über das entstandene Jod amperometrisch titriert. Es wurden so Titrationen von Cu(II)-sulfat, Fe(III)-chlorid, K-Jodat und K-Dichromat ausgeführt. Die Ergebnisse waren bei Mengen von weniger als 1 mg Substanz auf 0,5–1 % genau.

R. H. MUNCH, St. Louis, Mo.: Gasphasen-Chromatographie.

Das Prinzip der Säulenchromatographie wurde auf die Analyse von Gasen und leicht verdampfbaren Flüssigkeiten ausgedehnt. Man benötigt Probemengen von nur 0,02 ml Flüssigkeit. Das Chromatogramm wird automatisch aufgezeichnet. Qualitative und quantitative Analysen sind möglich. Der z. Z. erreichte Entwicklungsstand läßt es als möglich erscheinen, daß die Methode als analytisches Hilfsmittel fast die gleichen Möglichkeiten bietet, wie der Massenspektrograph.

**H. TAUBE**, Chicago, Ill.: *Die Anwendung von Sauerstoffisotopen zur Aufklärung der Rolle des Wassers bei Reaktionen in Lösung.*

Zunächst wird betrachtet wie es möglich ist, solches Wasser, das unmittelbar an das Zentralatom eines Anions oder Kations gebunden ist, von weniger fest gebundenem Wasser zu unterscheiden. Weiter werden Substitutions- und Oxydations-Reduktions-Reaktionen in Wasser untersucht. Bei den meisten untersuchten Substitutionsreaktionen an Metall-Ionen in Wasser tritt Umsetzung mit Wasser (*aquation*) oder Hydrolyse als Zwischenstufe, wenn nicht als endgültige Stufe auf. Bei einigen Reaktionen, in denen ein „*oxyanion*“ ersetzt wird, konnte gezeigt werden, daß eine Bindung im Anion gelöst wurde, während die Metall-Sauerstoff-Bindung erhalten blieb. Versuche, unter Verwendung von  $^{18}\text{O}$  als Indikator zu klären, ob bei Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen einem Liganden und einem Metall-Ion die Reaktion über eine Zwischenstufe mit niedrigerer oder mit höherer Koordinationszahl geht, waren erfolglos. Abschließend wurde die Anwendung von Isotopen beim Studium des Mechanismus des Elektro-Neuüberganges in Lösungen beschrieben und diskutiert.

**L. N. MULAY und P. W. SELWOOD**, Evanston, Ill.: *Hydrolyse von Eisen(III)-Lösungen, magnetische und spektralphotometrische Untersuchungen an Fe(III)-Perchlorat-Lösungen.*

Die Hydrolyse von  $\text{Fe}^{3+}$  wurde im Hinblick auf das Vorkommen von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$  neben  $\text{FeOH}^{2+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$  untersucht. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen an Lösungen verschiedener Acidität, die 0,04 m an Fe(III)-Perchlorat und 3 m an Na-Perchlorat waren, wurde gefunden, daß  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$  diamagnetisch ist. Die Bildung des dimeren Ions ist ein endothermer Vorgang mit  $\Delta H = 9,8 \text{ kcal/Mol}$ . Aus den UV-Absorptionsspektren dieser Lösungen (bei 15°, 25° und 51 °C aufgenommen) wird abgeleitet, daß das Maximum bei 335 mμ fast ausschließlich durch das Dimere bedingt ist, während zu dem bei 242 mμ sowohl  $\text{Fe}^{3+}$  als auch  $\text{FeOH}^{2+}$  beitragen. Die Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierung bei 15° und 51 °C aus diesen und aus magnetischen Messungen stimmen gut überein. Wahrscheinlich ist das ungewöhnlich niedrige magnetische Moment des Eisens im hydratisierten Fe(III)-Oxyd auf die im Gel teilweise vorhandenen dimeren Ionen zurückzuführen. Unmittelbar vor der Fällung einer 0,04 m Fe(III)-Lösung liegt die Hälfte des Eisens in der dimeren Form vor.

**G. W. SCHAEFFER**, St. Louis, Mo.: *Reduktion anorganischer Substanzen mit Natriumborhydrid.*

Natrium-borhydrid ist wegen der Verschiedenartigkeit der möglichen Reaktionsprodukte und der Einfachheit der Anwendung als Reduktionsmittel für anorganische Substanzen von Interesse. In wässrigen Lösungen können folgende Erscheinungen auftreten:

1.) Keine Reaktion, dafür in günstig gelagerten Fällen Bildung neuer Borhydride. Der Grund für das Ausbleiben einer Reduktion kann entweder eine zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit (Perchlorat-, Nitrat-Ion) oder ungünstige Lage der Redoxpotentiale sein (Rb, Sr, Ga).

2.) Die Substanz kann in eine definierte niedrigere Wertigkeitsstufe überführt werden: (Fe(III) → Fe(II), V(V) → V(IV), Ti(III) → Ti(I)).

3.) Die Reduktion kann bis zum Element führen (Ag, Pb, Se).

4.) Es kann ein flüchtiges Hydrid gebildet werden (As, Bi, Sn).

5.) Es kann ein Borid des Elementes gebildet werden (Co, Ag, Bi, Pb).

Die verschiedenen Reaktionsweisen werden an Hand der Redoxpotentiale, die aus thermodynamischen Daten abgeschätzt sind, erläutert und Möglichkeiten der Anwendung dieser Reaktionen beim präparativen oder analytischen Arbeiten diskutiert.

**K. M. TAYLOR**, Niagara Falls, N. Y.: *Über hitzeverformtes Bornitrid.*

Es wurde ein Bornitrid-Körper beschrieben, der ohne Bindemittel durch Pressen in der Hitze hergestellt wurde. Er besteht zu 97 % aus Bornitrid, hat die Dichte 2,1 g/cm³ und elfenbeinartiges Aussehen. Kristallstruktur, Bearbeitungsmöglichkeiten und Schmier-eigenschaften ähneln dem Graphit. Wie dort sind die flächig ausgebildeten Kristalle durch die Verformung teilweise orientiert. Die Druckfestigkeit übersteigt bei Raumtemperatur erheblich die von Graphit, sie beträgt hier 2500 kg/cm², bei 1000 °C liegt sie jedoch etwas unterhalb der von Graphit. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering, bei 10° Hertz ist der Verlustfaktor  $9,5 \cdot 10^{-5}$  und die DK 4,15. In diesem Frequenzbereich ändern sich DK und Verlustfaktor von 25–500 °C nur geringfügig. Das Bornitrid ist in Luft bis 700 °C beständig und wird von 700 bis 1000 °C nur langsam oxydiert. Von Chlor wird es bei 700 °C kaum angegriffen, geschmolzenes Glas benetzt nicht.

**V. C. MEUNIER**, Philadelphia, Pa., J. H. REYNOLDS jr., US-Army und J. P. GNAEDINGER, Chicago, Ill.: *Änderung von Bodeneigenschaften durch Chemikalien.*

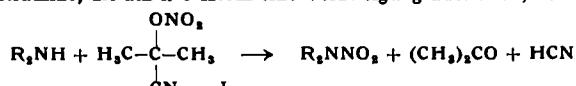
Angeregt durch die Bedürfnisse der Armee befaßt man sich in USA in steigendem Maße mit der Verfestigung von Böden durch Chemikalien, insbes. Kunststoffe, für Zwecke des Straßenbaues, der Erstellung von Gebäuden, Anlagen usw. Verwendet werden in erster Linie Acrylpolymer: Calcium-acrylat, Acrylamid und Methylen-bisacrylamid. Die Monomeren werden in Lösung zusammen mit Polymerisationskatalysatoren in den Boden gepumpt, wo sie polymerisieren und dadurch die Festigkeitseigenschaften verbessern. Sie finden Anwendung zum Bau von Tunnels, zum Verfestigen von Fließsand, Dämmen und dgl. Weiterhin sind sie hervorragend dazu geeignet die Wasseraufnahme und die Wasserdurchlässigkeit der Böden günstig zu beeinflussen, indem sie dort eine relativ plastische Gelstruktur ausbilden (Verwendung zum Abdichten von Tunnels, Erdmauern usw.). Neben dem Wassergehalt der Böden sind wichtige Faktoren die Temperatur, der Einfluß von Stoffen in den Böden auf die Polymerisation und die Zeit, die zur Vorbehandlung der Böden zur Verfügung steht.

**AVERY A. MORTON** und **CHESTER E. CLAFF jr.**, Cambridge, Mass.: *Metallierungen durch Kalium-Metall und Natriumoxyd am  $\alpha$ -Kohlenstoff.*

Die Kombination K-Metall und Na-Oxyd eignet sich hervorragend zur Einführung eines Alkalimetalls in die  $\alpha$ -Stellung von Kohlenwasserstoffen. Die Reaktionstemperatur ist im allgemeinen 90 °C. Die Reaktion wird mit 0,22 Mol. K und 0,9 Mol. Na-Oxyd im Kohlenwasserstoff selbst oder in Heptan vorgenommen. Die Metallverbindungen geben bei der Carboxylierung die entspr. Carbonsäuren (Ausbeute bez. auf K-Metall): Toluol → Phenyl Essigsäure, 87 %, Äthylbenzol →  $\alpha$ -Phenylpropionsäure, 31, Cumol →  $\alpha$ -Phenylisobuttersäure, 40, n-Hexylbenzol →  $\alpha$ -Phenylheptansäure, 38, m-Xylo → m-Tolylessigsäure, 71,  $\alpha$ -Methylnaphthalin →  $\alpha$ -Naphthylessigsäure, 53,  $\beta$ -Methylnaphthalin →  $\beta$ -Naphthylessigsäure, 55. Tert.-Butylbenzol wurde nicht metalliert, sym. Tetraphenyläthan zu Diphenylessigsäure (82 %) gespalten. Die beschriebene Reaktion unterscheidet sich strikt von der Metallierung durch Amyl-Na, bei der im allgemeinen, Toluol und m-Xylo ausgenommen, die Ringsubstitution begünstigt wird.

**WILLIAM D. EMMONS** und **JEREMIAH P. FREEMAN**, Huntsville, Ala.: *Alkalische Nitrierung. Die Nitrierung von Aminen mit Cyanhydrin-nitrat.*

Acetoneyanhydrinnitrat (I) stellt ein wirkungsvolles Reagens zur Nitrierung aliphatischer Amine zu Nitraminen unter wasserfreien alkalischen Bedingungen dar. I und die übrigen untersuchten Cyanhydrin-nitrate sind zur Zeit die einzigen Mittel, mit denen diese Reaktion bei einer Anzahl von Aminen mit befriedigender Ausbeute möglich ist. Geeignete Lösungsmittel für die Umsetzung sind Acetonitril und Tetrahydrofuran. Die Anwendbarkeit von I ist durch dessen Empfindlichkeit für sterische Effekte beschränkt. Nitramine, die am  $\alpha$ -C-Atom eine Verzweigung aufweisen, können



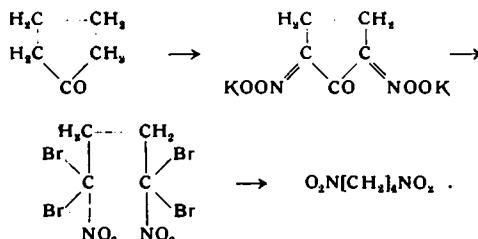
nicht nach dieser Methode erhalten werden. Die Salpetersäureester des Cyclopentanon- und Cyclohexanon-cyanhydrins verhalten sich sterisch gleichhartig. Alle Nitraten wurden durch Behandlung der Cyanhydrine mit rauender Salpetersäure in Acetanhydrid dargestellt. Ausbeuten: Dimethylnitramin 76 %, Di-n-butylnitramin 54, Diisobutylnitramin 60, N-Nitropiperidin 62, N-Nitromorpholin 81, n-Butylnitramin 52, Isobutylnitramin 54, n-Amylnitramin 55.

**WINFRED E. PARKER**, CONSTANTINE RICCIUTI, C. L. OGG und DANIEL SWERN, Philadelphia, Pa.: *Peroxyde. Darstellung, Charakterisierung und polarographisches Verhalten langketiger aliphatischer Persäuren.*

Ein neues Verfahren zur Darstellung aliphatischer Persäuren besteht in der Umsetzung von Fettsäuren mit 0,5–2,0 Mol. 50–65 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktion stellt ein ausgezeichnetes Beispiel für den nucleophilen Charakter von  $\text{H}_2\text{O}_2$  dar. Die Ausbeuten an  $\text{C}_n-\text{C}_{18}$ -Persäuren betragen 61–99 %. Die Reaktion verläuft rasch bei 10–30 °C. Die Isolierung ist einfach. Die  $\text{C}_n-\text{C}_{18}$ -Persäuren sind neue Verbindungen, die durch Fp sowie das chemische und polarographische Verhalten charakterisiert wurden. Die kinetische Untersuchung der Zersetzung von 8 Persäuren in Methanol-Benzol ergab bei 25 °C im Konzentrationsbereich von  $4-20 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Geschwindigkeitskonstanten von  $0,93-1,92 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

KARL KLAGER, Azusa, Calif.: Die Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Nitro-Verbindungen.

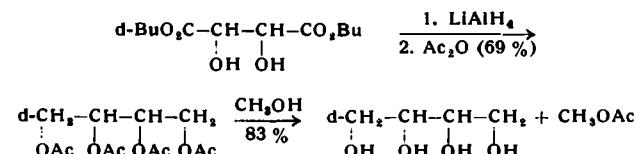
Eine neue Methode zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Dinitro-Verbindungen besteht in der Ringöffnung von Nitro-Derivaten cyclischer Ketone. Werden die nach Wieland und Mitarb. erhältlichen K-Salze von Dinitro-cycloketonen, wie von 2,4-Dinitro-cyclopentanon oder 2,5-Dinitro-cyclohexanon, in wässriger Lösung bromiert, dann entstehen mit guter Ausbeute  $\alpha,\omega$ -Dinitro- $\alpha,\alpha',\omega,\omega'$ -tetrabromparaffine. Die Überführung der halogenierten Verbindungen in die gewünschten  $\alpha,\omega$ -Dinitro-paraffine gelingt unter Ausnutzung der selektiven Reaktionsfähigkeit von  $\text{NaBH}_4$ . Bei dessen Einwirkung auf die Dinitro-tetrabromparaffine bei  $\text{pH} 3-5$  wird Br



durch H ersetzt, wobei  $\alpha,\omega$ -Dinitro-paraffine in ausgezeichneter Ausbeute entstehen. Es wurden 1,4-Dinitro-butanol und 1,5-Dinitropentanol dargestellt. Die Reaktion ist anscheinend allgemeiner Anwendung fähig.

WILLIAM J. BAILEY und MARK J. STANEK, College Park, Md.: Reduktive Acetylierung mit  $\text{LiAlH}_4$  und Acetanhydrid.

Die Isolierung des bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion einer polyfunktionellen Verbindung gebildeten Produktes ist häufig schwierig, da letzteres sehr wasserlöslich und daher schwer von den anorganischen Salzen abtrennbar ist. Die gebräuchliche Arbeitsweise, bei der die Salze in Form eines Komplexes, z. B. als Tartrat, oder als  $\text{Al(OH)}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abgetrennt werden, ist umständlich und gibt meist schlechte Ausbeuten. Zersetzt man jedoch das Reaktionsgemisch nach der Reduktion an Stelle von wässriger Säure mit Acetanhydrid, dann können die Salze abfiltriert und das entspr. Polyacetat in guter Ausbeute isoliert werden. Wenn der Alkohol benötigt wird, schließt man an die reduktive Acetylierung einen Ester austausch mit Methanol an:



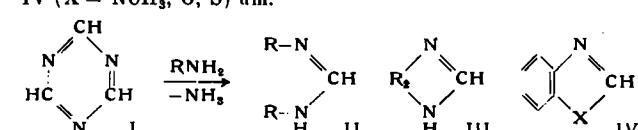
Die Methode eignet sich auch für N- und S-haltige Verbindungen. Ausbeuten:  $\gamma$ -Valerolacton  $\rightarrow$  1,4-Diacetoxypentan, 98%; Hexahydro-phthalsäure-diäthylester  $\rightarrow$  Hexahydro-phthalylacetat, 94%; Cyanessigsäure-äthylester  $\rightarrow$   $\text{AcO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ac})_2$ , 52%.

C.H. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER, Columbus, Ohio: Die Ringspaltung von sym. Triazin durch Amine. Eine neue Methode zur Synthese von Heterocyclen.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften des sym. Triazins (I), eines durch saure Polymerisation von HCN entstehenden Trimeren, ergab Einwirkung prim. Amine eine Aufspaltung aller C-N-Bindungen unter Bildung N,N'-disubstituierter Formamidine (II,  $R=\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_{18}, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Als Zwischenstufe tritt vielleicht ein Hexahydro-triazin und ein N,N'-disubstituiertes Triaminomethan auf. Die Reaktion verläuft leicht mit prim. aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Aminen. Die Ausbeuten sind gut, da als einziges Nebenprodukt  $\text{NH}_3$  entsteht. Die gleiche Umsetzung erfolgt ferner mit geeigneten Diaminen, wobei eine heterocyclische Verbindung des Typs, III

( $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , usw.) entsteht.

Auch verschiedene andere bifunktionelle Verbindungen setzen sich analog mit I unter Bildung heterocyclischer Ringe des Typs IV ( $X = \text{NCH}_3, \text{O}, \text{S}$ ) um.



C. L. MEHLTRETTER, B. T. HOFREITER, B. H. ALEXANDER und J. A. WOLFF, Peoria, Ill.: Einwirkung von Alkali auf Perjodat-oxidierte Stärke. Eine neue Methode zur Bestimmung der Dialdehyd-Gruppen.

Bei der Oxydation von Stärke mit Perjodat wird die Bindung zwischen  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  gespalten und eine Dialdehyd-Gruppe gebildet. Behandelt man solche Perjodat-Oxystärke mit Alkali, so wird sie weiter abgebaut unter Verbrauch von Alkali. Durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es, die Alkalibehandlung so zu lenken, daß je perjodat-oxidierte Einheit 1 Äquivalent Alkali aufgenommen wird. Man gewinnt auf diese Weise eine rasche und bequeme Methode zur quantitativen Bestimmung der mit Perjodat oxidierten Polysaccharide, z. B. Oxystärke, Oxycellulose, Oxydextran.

B. A. DAVIDSON, K. MEYER und E. D. FAULKNER, New York: Strukturuntersuchungen an Chondroitinschwefelsäure. Die Glucuronid-Bindung.

Chondrosin, das Disaccharid der Chondroitinschwefelsäure, besteht aus je einer Molekül Glucuronsäure und Chondrosamin. Die Verknüpfungsstelle zwischen diesen beiden Molekülen war bisher unbekannt. Vortr. führen Chondrosin in 2-( $\beta$ -D-Glucopyranosyl-uronsäure)-D-Lyxose über durch oxidative Desaminierung des kristallinen Methylester-hydrochlorids mit Ninhydrin. Nach nochmaliger Veresterung wird mit Natriumborhydrid in kaltem methanolischem Borat-Puffer reduziert zu 2-( $\beta$ -D-Glucopyranosyl)-D-Arabin, der als kristallisiertes Octaacetat charakterisiert ist. Nach katalytischer Entacetylierung erhalten die Vortr. den Stickstofffreien Zucker, dessen Struktur sich durch Perjodatoxydation aufklären läßt. Unter Verbrauch von 4 Mol Perjodat entstehen 2 Mol Ameisensäure und 1 Mol Formaldehyd. Daraus wird auf 1-2-Bindung im Glucosidoarabin und auf 1-3-Bindung im Chondrosin geschlossen.

CHEH-CHUAN TU und K. WARD jr., Appleton: Chromatographische Trennung von Disacchariden an erhitzen Säulen.

Die Strukturuntersuchung von Polysacchariden gründet sich vielfach auf die bei der Hydrolyse entstehenden Disaccharide. Es soll daher eine bequeme Methode zu deren Trennung entwickelt werden. Vortr. trennen verschiedene Paare von Disacchariden, z. B. Lactose-Cellobiose, Melibiose-Lactose, Gentiofiose-Cellobiose und Melibiose-Cellobiose an erhitzen Säulen mit A-Kohle. Eluiert wird mit 3 proz. wässrigem Alkohol. Die Schärfe der Trennung nimmt bei erhöhter Temperatur wesentlich zu.

K. SARKANEN und C. SCHUERCH, Syracuse: Konduktometrische Bestimmung der phenolischen Gruppen in Gemischen, z. B. in isoliertem Lignin.

Zur Charakterisierung von Lignin-Präparaten fehlt es an einer zuverlässigen Bestimmungsmethode für die phenolischen Gruppen. Die sonst üblichen Methoden sind für die Lignin-Chemie wenig brauchbar. Als spezifische und leicht übersehbare Reaktion bietet sich die Neutralisation gelöster Lignin-Präparate mit Alkali an, die vorteilhaft konduktometrisch gemessen wird. Folgende Reaktionsbedingungen werden empfohlen: Eine Lignin-Menge, die 1,2 bis 1,8 Milli-Äquivalente Phenol enthält, wird in 5 ml Aceton und 10 ml Alkohol gelöst, man setzt 15 ml Wasser zu und titriert die Lösung oder Dispersion bei 20 °C unter Stickstoff mit 2,5 n Lithiumhydroxyd ohne Unterbrechung. (Zellenkonstante der Leitfähigkeitszelle: 1-2). Man erhält genaue, gut reproduzierbare Werte, außer bei sehr schwach phenolischen Gruppen. Ergebnisse an verschiedenen Lignin-Typen werden mitgeteilt.

T. E. TIMELL, Montreal: Kettenlänge und Kettenlängenverteilung bei nativer Baumwolle-, Flachs- und Ramie-Cellulose.

An den Nitraten von Baumwolle-, Flachs- und Ramiecellulose wird der Polymerisationsgrad (DP) viscosimetrisch gemessen unter Berücksichtigung der Korrekturen für Schubspannung und Substitutionsgrad. Vortr. findet folgende Werte: Ramie DP 5750, Baumwolle DP 4700, Flachs DP 4650. Man fraktionierte nach der Fällungsmethode mit Aceton-Wasser. Da die Niträte in Aceton sich instabil erwiesen, konnte nur beschränkt umgefällt werden. Bei Berücksichtigung der Schubspannungskorrektur erhält man engere Verteilungskurven. Die Häufigkeitsverteilungskurven wiesen in allen Fällen nur 1 Maximum auf. Bei Ramie verläuft die Kurve symmetrisch im DP-Bereich 4500 bis 6000. Die Baumwolle- und Flachskurven sind einander sehr ähnlich, sie fallen im Bereich niedriger DP-Werte flacher ab, etwa 50 % der Ketten befinden sich im Bereich DP 2500-4500.

**W. G. PARKS, R. M. ESTEVE, M. H. GOLLIS, R. GUERCIA und A. PERTRARCA**, Kingston, R. I.: Mechanismus der thermischen Zersetzung von Cellulose.

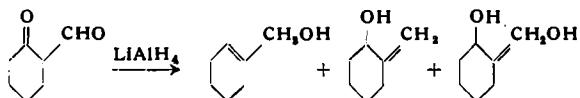
Bei der thermischen Zersetzung der Cellulose stellt der Abbau zu Lävoglucosan den ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar, er verläuft nach 1. Ordnung. Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Aktivierungsentropie und der Einfluß von Inhibitoren werden bestimmt und ein entspr. Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Salze, Säuren und Basen haben keinen katalytischen Einfluß auf die Depolymerisation (die Aktivierungsenergie bleibt konstant) sie erhöhen aber die Abbaugeschwindigkeit, indem sie die Entropie der Cellulose vergrößern, d. h. die Kohäsion zwischen den Celluloseketten herabsetzen. Folgende Werte werden für relative Reaktionsgeschwindigkeit ( $K$ ) und Aktivierungsentropie ( $\Delta S^*$ ) angegeben:

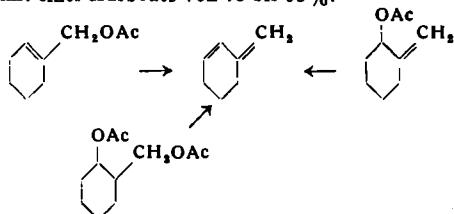
	$K$	$-\Delta S^*$
Leinen .....	0,7	15,2
Baumwolle .....	1,0	14,4
Rayon .....	2,8	12,3
Baumwolle behandelt mit		
0,8 % $\text{KClO}_4$ .....	1,5	13,5
1,5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	1,9	13,1
1,7 % $(\text{NH}_4)_4\text{HPO}_4$ .....	17,5	8,7

**W. J. BAILEY und J. C. GOOSSENS**, Maryland: Poly-3-methylenecyclohexen.

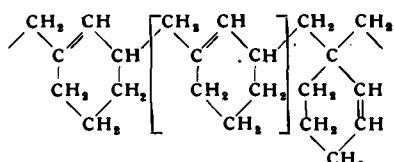
Die Darstellung eines polymeren, mit Naturkautschuk strukturverwandten *eis*-Diens aus einem cyclischen Dien begründete die Annahme, daß beim Ringschluß in 1,3-Stellung ein polymeres, mit Guttapercha strukturverwandtes trans-Dien entsteht. 3-Methylen-cyclohexen wurde synthetisiert:



Durch Pyrolyse der entspr. Acetate bei etwa  $500^\circ\text{C}$  entstand das Dien mit einer Ausbeute von 78 bis 95 %.



Die Struktur der Verbindung wurde durch UR- und UV-Absorptionsspektren sowie durch Ozon-Spaltung zu Formaldehyd und Glutarsäure bewiesen. Das bei  $-20^\circ\text{C}$  mit  $\text{BF}_3$  polymerisierte 3-Methylen-cyclohexen ist kristallin und erwärmt bei 116 bis  $121^\circ\text{C}$ . Ultrarot-Untersuchungen zeigen, daß bei Poly-3-methylen cyclohexen, im Gegensatz zu Poly-1,2-dimethylenecyclohexan, zu 15 bis 20 % 1,2-Verknüpfungen oder verschobene Doppelbindungen vorliegen.



Der niedrige Erweichungspunkt ist zum Teil eine Folge der Asymmetrie ebenso wie bei Naturkautschuk und Guttapercha.

**S. L. MADORSKY und S. STRAUS**, Washington: Thermischer Abbau von Polytrifluor-monochloräthylen, Poly- $\alpha,\beta,\beta$ -trifluorstyrol und Poly-p-xylylen im Vakuum.

Die Temperatur, bei der Depolymerisation bzw. Kettenbruch eintritt sowie das Verhältnis von Monomerem zu größeren Bruchstücken und die Anfangsgeschwindigkeit des Abbaus hängen ab von der chemischen Natur der Polymeren-Kette, d. h. von der Art der Elemente oder Element-Gruppen, die vom Kettenkohlenstoff gebunden sind. Beim Erhitzen von Poly- $\alpha,\beta,\beta$ -trifluor-monochloräthylen auf  $380^\circ\text{C}$  entstehen 28 % Monomeres, während Poly-tetrafluoräthylen bei  $500^\circ\text{C}$  100 % Monomeres ergibt. Poly- $\alpha,\beta,\beta$ -trifluor-styrol benötigt eine geringere Temperatur als Polystyrol;

die Ausbeute an Monomerem ist mit 74 % entsprechend höher als bei Polystyrol mit 42 %. Der Abbau von Poly-p-xylylen erfordert  $430^\circ\text{C}$  und ergibt nur wenig Monomeres. Die Anfangsgeschwindigkeit des Abbaus bei  $350^\circ\text{C}$ ,  $k_{350}$ , ist ein Maß für die thermische Stabilität und liefert für die sechs Polymeren folgende numerische Werte: Poly- $\alpha,\beta,\beta$ -trifluorstyrol 2,4; Polystyrol 0,24; Polytrifluor-monochloräthylen 0,44; Polybenzyl 0,006; Poly-p-xylylen 0,0002; Polytetrafluoräthylen 0,000002.

**L. J. DEWEY und R. BYERRUM**, East Lansing, Mich.: Biosynthese des Pyrrolidin-Rings von Nicotin.

Schon 1917 hatte R. Robinson die Hypothese aufgestellt, daß der Pyrrolidin-Ring in Alkaloiden, die einen solchen Ring enthalten, aus der Aminosäure Ornithin entsteht. Diese Hypothese wurde jetzt im Falle der Nicotin-Synthese durch die Tabakpflanze bewiesen. Nach Verfütterung von  $\alpha^{14}\text{C}$ -Ornithin konnte tatsächlich radioaktives Nicotin aus dem Pflanzen isoliert werden. Überdies ergaben Abbau-Versuche die hälfte Verteilung fast der gesamten Radioaktivität auf die C-Atome 2 und 5 des Pyrrolidin-Rings, nur 1–2 % Aktivität in der N-Methyl-Gruppe und keine meßbare Aktivität im Pyridin-Ring. Damit ist nicht nur Ornithin als Muttersubstanz des Pyrrolidin-Rings im Nicotin nachgewiesen, sondern auch die Existenz eines symmetrischen Zwischenprodukts im Verlauf der Synthese des Pyrrolidin-Teils.

**T. H. T. OTANI und A. MEISTER**, Bethesda, Md.:  $\gamma$ -( $\alpha$ -Ketoglutaryl)- und  $\beta$ -Oxalacetyl-Peptide.

Es wird u. a. erstmalig über die Synthese eines Peptids durch enzymatische Transaminierung berichtet und zwar über die Synthese des  $\beta$ -Asparagylglycins durch Transaminierung zwischen  $\beta$ -Oxalacetylglycin und Glutamin.  $\beta$ -Oxalacetylglycin existiert in beträchtlichem Ausmaß in der Keto-Form. Andere „Ketopeptide“, z. B.  $\gamma$ -( $\alpha$ -Ketoglutaryl)-glycin und  $\gamma$ -( $\alpha$ -Ketoglutaryl)- $\beta$ -alanin, die fast völlig in enolierter Form vorliegen, sind aus diesem Grunde der enzymatischen Transaminierung nicht zugänglich.

**J. A. BERNSTEIN**, Ann Arbor, Mich.: Synthese von Ribose in Escherichia coli und in der Ratte.

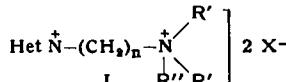
Die Ribose-Synthese scheint in verschiedenen Organismen auf verschiedenen Wegen abzulaufen. In *Bacterium coli* dürfte sie durch den „Nebenweg“ der Hexose-monophosphorsäure-Oxydation unter Abspaltung des C<sub>1</sub>-Atoms der Glucose entstehen, da die synthetisierte Ribose eine entspr. Verteilung der Radioaktivität zeigte wie die zur Vergärung eingesetzte 3,4-<sup>14</sup>C-Glucose. Eine ganz andere Verteilung der Radioaktivität wurde in der Ribose aus der Ribonucleinsäure in den Lebern von Ratten, deren Futter  $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$  enthielt, nachgewiesen. Dasselbe gilt nach früheren Versuchen auch bei Hühnchen, denen <sup>14</sup>C-markierte Verbindungen verabreicht wurden. Offenbar kann der Hauptweg der Ribose-Synthese bei höheren Tieren – im Gegensatz zu Bakterien – nicht über die Abspaltung des C-Atoms 1 der Glucose verlaufen.

**R. O. BRADY**, Bethesda, Md.: Herstellung und Eigenschaften von Fluoracetyl-Coenzym A.

Fluoracetyl-Coenzym A wurde analog der Synthese von Acetyl-Coenzym A von F. Lynen und L. Rueff (s. diese Ztschr. 65, 186 [1953]) hergestellt. Im UV-Spektrum ist es nicht von der Fluorfreien Verbindung zu unterscheiden, wohl aber durch Papierchromatographie und durch die direkt erfolgende Nitroprussid-Reaktion. Es ist ferner weniger stabil als Acetyl-Coenzym A. Besonders bemerkenswert erscheint seine (qualitative) Gleichwertigkeit mit Acetyl-Coenzym A in vielen enzymatischen Systemen, z. B. denen der Phosphotransacetylase, der Thioltransacetylase, der Arylaminacetalyse, der Coenzym A-Deacylase, sowie in „condensing enzyme“-Systemen.

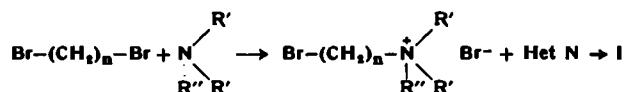
**ALLAN P. GRAY, ERNEST E. SPINNER, DOROTHY C. SCHLIEPER, WESLEY L. ARCHER und CHESTER J. CAVALLITO**, Decatur, Ill.: Unsymmetrische Bis-Ammoniumsalze, eine neue Klasse wirksamer blutdrucksenkender Substanzen.

1954 fanden Vortr. und Mitarb., daß symmetrische Bis- $\beta$ -Carbolin-Salze blutdrucksenkende Wirkung von relativ kurzer Dauer besitzen. Sie untersuchten die pharmakologischen Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen vom Typ (I):



Het N ist ein Stickstoff-haltiger Heterocyclus, z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carbolin mit der Seitenkette am Indol-N, N-Methyl-tetrahydro- $\beta$ -carbolin mit der Seitenkette am Pyridin-N und verschiedene

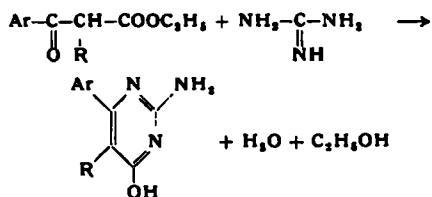
**Isochinoline, Chinoline und Phenanthridine.** Die meisten Verbindungen wurden durch folgende Reaktion hergestellt:



Untersuchungen an anaesthetisierten Hunden zeigten eine Blutdrucksenkung um fast 50 % während 2-4 h bei Dosen von 0,25 bis 2 mg/kg intravenös. Systematische Abänderungen von I ließen vorsichtige Schlüsse zu über den Einfluß der Kettenlänge, des Ionisationsgrades, der Art des Heterocyclus und anderer Faktoren. Wichtig ist, daß bei diesen Verbindungen die blutdrucksenkende Wirksamkeit getrennt ist von der ganglienblockierenden.

**KURT RORIG** und **ROBERT NICHOLSON**, Skokie,  
Ill.: Synthese C-substituierter Pyrimidine als Diuretica.

Es wurde eine Serie von tri- und tetrasubstituierten Pyrimidinen hergestellt und als oral wirksame Diuretica geprüft. Die Pyrimidine, die nur an C-Atomen substituiert sind, werden mit Hilfe der klassischen Alkali-katalysierten Kondensation von substituierten  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen mit Guanidin, Thioharnstoff oder Amidinen gewonnen. Man synthetisiert die 2-Amino-5-alkyl-6-aryl-4-pyrimidinole (5,6-disubstituierte Isocytosine) wie folgt:



Die  $\beta$ -Aryl- $\beta$ -ketoester erhält man entweder durch Claisen-Kondensation von Äthylacetat mit Äthylestern geeigneter aromatischer Säuren oder durch Acylierung von Acetessigestern mit Säure-

chloriden aromatischer Säuren und nachfolgende selektive Hydrolyse. Die Arylketoester werden dann in  $\alpha$ -Stellung mit Natrium-methylat und Alkyhalogeniden alkaliert.

Substituiert man in der 6-Phenyl-Gruppe oder ersetzt diese Phenyl-Gruppe durch Thienyl-, Furyl- oder Pyridyl-Reste, so wird die diuretische Wirksamkeit vermindert oder geht sogar verloren; ebenso wirken eine Verlängerung der Alkyl-Gruppe in 5-Stellung und Ersatz der OH-Gruppe in 4-Stellung durch Cl-, NH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>O-Gruppen. 2-Amino-5-methyl-6-phenyl-4-pyrimidinol, das bei Ratten eine der diuretisch wirksamsten Verbindungen war, wirkt auch bei Hunden und Menschen.

**HENRY G. MAUTNER und W. D. KUMLER**, San Francisco, Calif.: Synthese und Eigenschaften einiger Seleno-semicarbasonen und verwandter Verbindungen.

Die antituberkulöse und keimtötende Wirkung von Thiosemicarbasid-Derivaten wird zurückgeführt auf ihre Fähigkeit, mit Kupfer Chelate zu bilden, und die Nichtwirksamkeit der Sauerstoff-Analoga führt man darauf zurück, daß sie solche Komplexe nicht bilden können. Seleno-semicarbazone sollten noch mehr befähigt sein, Chelate zu bilden und sollten deshalb auch größere keimtötende Wirkung haben als die Schwefel-Verbindungen. 2-Phenyl-seleno-semicarbasid wurde in guter Ausbeute erhalten durch Addition von H<sub>2</sub>Se an 2-Phenylhydrazin-cyanid. Mit dieser Verbindung synthetisierte man eine Reihe p-substituierten Benzaldehyd-2-phenyl-seleno-semicarbazone, stabile, kristallisierte Verbindungen. Versuche 1-Acyl-seleno-semicarbaside

sierte Verbindungen. Versuche, 1-Acyl-seleno-semicarbazide durch Addition von  $H_2Se$  an 1-Acylhydrasino-cyanide herzustellen, schlugen fehl. Die Dipolmomente von Semicarbazid, Thiosemicarbazid, 2-Phenyl-semicarbazid, 2-Phenyl-thiosemicarbazid und 2-Phenyl-seleno-semicarbazid wurden in Dioxan bestimmt, sie steigen an von Sauerstoff über Schwefel zum Selen. Tests bezüglich der keimtötenden Wirkung zeigten, daß 2-Phenyl-seleno-semicarbazid über 300 mal wirksamer ist als 2-Phenylthio-semicarbazid, während 2-Phenylsemicarbazid fast unwirksam ist.

[VB 685]

Deutsche Gesellschaft für Innere Medizin

Wiesbaden 18. bis 21. April 1955

### **B. HESS, Heidelberg: Zum Einfluß von Viren auf die Enzymaktivitäten von Wirtszellen.**

Vortr. stellte wäßrige Extrakte von embryonierten Hühnereiern bzw. von deren Eihäuten her, nachdem diese mit dem Influenza-Virus oder dem Virus der klassischen Geflügelpest infiziert worden waren. In diesen Extrakten wurde die Aktivität der Aldolase mit einem gekoppelten optischen Test nach Warburg bestimmt. Im Vergleich zu normalen Eiern fand sich bei den beimpften Eiern ein Anstieg der Aldolase-Wirkung. In den Versuchen mit klassischer Geflügelpest wurde ein Aktivitätsmaximum nach 12 h, bei den Influenza-Eiern nach 48 h erreicht. Dieser Anstieg ging etwa parallel der durch den Infektiositätstest nachweisbaren Menge in der Zelle gebildeter Viren. Vortr. nimmt an, daß diese Ferment-Aktivitäts-Steigerung ein Hinweis auf eine verstärkte Glykolyse in der infizierten Zelle darstellt. S. Cohen hatte gezeigt, daß bei mit Phagen infizierten Coli-Bakterien die direkte Oxydation der Glucose über das 6-Phosphogluconat gegenüber einer verstärkten Glykolyse zurücktritt.

*W. D. GERMER, Tübingen: Neuere Erkenntnisse und Probleme der Virusforschung in klinischer Sicht.*

Durch die Fortentwicklung der Gewebekulturtechnik kann man bei einer Reihe von Viruskrankheiten, wie der Poliomyelitis, den Masern, den Windpocken, Röteln, den Krankheiten der Coxsackie-Gruppe u. a., den Erreger in ausreichend einfacher Weise züchten, so daß mit dem Erregernachweis eine Untermauerung der klinischen Diagnose, die Klärung des Übertragungsmodus und der Ausbreitungswege von Epidemien möglich ist. Eine antibiotische Therapie gibt es nur bei den großen Viren der Lymphogranulomatinguinale-Psittakose-Gruppe. Wegen des Fehlens eines eigenen Stoffwechsels der Viren sind die Angriffsmöglichkeiten der antibiotischen und der Chemotherapie gering. Die im Experiment bestehende Möglichkeit durch Gabe von abgewandelten Bausteinen, wie z. B. des 2,6-Diamino-purins oder des Benzimidazoles an Stelle der natürlich vorkommenden Purin-Derivate, die Bildung von nicht infektionsfähigen Viren in der Zelle zu erreichen, hat bisher zu keiner praktischen Anwendung geführt. Erfolgversprechend sind bisher nur die Impfmethoden mit inaktivierten oder abgeschwächten vermehrungsfähigen Viren. Bei der spinalen Kinderlähmung bedeutet der amerikanische Salksche Impfstoff bzw. der Haassche Impfstoff der Behring-Werke einen Fortschritt, doch

umfassen die klinischen Erfahrungen bisher nur kurze Zeiträume. Vor allem ist die Dauer des Impfschutzes noch weitgehend ungeklärt.

W. WEIDEL, Tübingen: *Infektionsmechanismus bei Viren*.

Die Zeitdauer einer zufälligen Berührung von Zellwand und Virus reicht nicht aus, um dem Virus das Eindringen in die Zelle zu ermöglichen. Wie am Beispiel einiger hämagglutinierenden tierischen Virusarten und der Bakteriophagen gezeigt werden konnte, sind spezifische Stoffe in der Zellwand eine Voraussetzung für ein Haften der Virusteilchen an der Zelle und damit auch für das Eindringen. Vortr. hat diese Rezeptorsubstanzen bei *Escherichia coli* untersucht; sie erwiesen sich als Lipoglykoproteide, die jeweils für bestimmte Phagentypen als Anheftsubstanz spezifisch sind. Die Rezeptorsubstanz für das T 5 Phagenteilchen erwies sich bei der Elektrophorese und in der Ultrazentrifuge als einheitlich und zeigte auch im Elektronenmikroskop eine ganz gleichmäßige Kugelform. Bringt man diese Substanz mit der dazugehörigen Phagenart zusammen, so heftet sich je ein Phagenteilchen mit seiner Schwanzspitze an je eine Kugel des Rezeptorstoffes, wie in elektronenmikroskopischen Bildern gezeigt wurde. Nach diesem Anheften der Phagen wird deren Nucleinsäure der Einwirkung von zugesetzter Desoxyribonuclease zugänglich, woraus zu schließen ist, daß diese Phagenteilchen infolge der Bindung an die Rezeptorsubstanz ihre Nucleinsäure abgeworfen haben. Diesen Vorgang kann man ebenfalls auf den elektronenmikroskopischen Bildern erkennen. Es entspricht dies den Ergebnissen von *Hershey* und *Chase*, die gezeigt haben, daß bei der Bakterien-Infektion mit T 2 Phagen nur die Nucleinsäuren in die Zelle eindringen, die Proteinhülle außerhalb zurückbleibt. Nun kann man mit Hilfe der isolierten Rezeptorsubstanz zeigen, daß dieser Einspritzvorgang auch ausgelöst wird, wenn die spezifische Substanz gar nicht mehr ein Teil der Wand einer zur Infektion geeigneten Zelle ist.

**H. FRIEDRICH-FREKSA**, Tübingen: *Neuere Ergebnisse der Virusforschung.*

Die Ähnlichkeit der Viren mit Lebewesen ist durch die Entdeckung ihrer Mutationsfähigkeit, der Kreuzbarkeit verwandter Virusarten im Sinne einer Rekombination ihrer Erbeigenschaften und durch die Beobachtung einer Art von Entwicklungseyclus wieder mehr in den Vordergrund getreten. Während dieses Entwicklungseyclus, der in der Zelle nach deren Infektion abläuft,