

H. DISSELHOFF, Ludwigshafen/Rh.: *Kunststofflatices als Anstrichmittel.*

Die Unterschiede im Aufbau einer (einphasigen) Lösung und einer (zweiphasigen) Kunststoffdispersion bestimmen den Vorgang der Verfilmung. Im ersten Fall können sich die Molekeln verfilzen, im zweiten müssen sich die Primärteilchen miteinander verkleben und verschweißen. Bei Lacken kommt es also mehr auf die Gestalt des Filmbildners, bei Bindern auf die plastischen Eigenschaften und damit auf die chemische Konstitution an. Außerdem muß bei Kunststofflatices die Temperatur berücksichtigt werden, da es sich um Thermoplasten handelt.

Aus der Art der Filmbildung ergeben sich Vor- und Nachteile. Vorteilhaft sind für Kunststofflatices: die Möglichkeit aus wäßriger Phase wasserfeste Anstriche zu erhalten; schnelle Trocknung; Unabhängigkeit der Viskosität vom Polymerisationsgrad; leichtes Abdichten eines saugfähigen Untergrundes. Nachteilig sind: die Koagulationsempfindlichkeit; die Grenzen, die der Anwendung sowohl des Anstrichmittels wie des fertigen Anstrichs durch die Thermoplastizität des Bindemittels gesetzt sind; die Schwierigkeit, wichtige Gebrauchseigenschaften wie Streichfähigkeit und Verlauf ohne wesentliche Nachteile abzuwandeln.

B. WAESER, Elmshorn-Hamburg: *Die Vorgänge an den Grenzflächen zwischen Deckschicht- und Grundmetall.*

Es sind Versuche mit Phosphorsäure-Polyvinylbutyral-Primern und Zinkchromat an Weichstahlproben ausgeführt worden. Das selektive Lösen mit Salzsäure, Dioxan und Dimethylformamid u. a. zeigt, wie sich die Primerschicht aufbaut und welche Rolle das lose suspendiert bleibende Eisenphosphat dabei spielt. Es werden weitere Versuchsbefunde und Vorergebnisse mitgeteilt, die einige Unterschiede zwischen üblichen Phosphatierungen und Primerbehandlungen aufzeigen, die Gefahr von Unterrostungen bei letzteren beweisen und sie hauptsächlich auf das verschiedene

Verhalten des Eisenphosphats zurückführen. Es folgt daraus eine neue Arbeitsvorschrift für die Primeranwendung unter schärferer Trennung der bisher üblichen Phasen. Weitere Ergebnisse beziehen sich besonders auf mit Eisenoxyd bedeckte Stahlbleche, das Verhalten von stromdurchflossenen und elektrophoretisch beeinflussten Stahlteilen sowie die Möglichkeit des Ersatzes von Phosphorsäure durch Borsäure bzw. Glycerinborsäure.

GERHARD MÜLLER, Frankfurt/Main-Höchst: *Vinylpolymerisate auf dem Korrosionsschutzgebiet.*

Art und Verteilung der Substituenten an der Polymolekelkette bestimmen neben der Molekelgröße, ob ein Vinylharz 1.) als selbsttragender Werkstoff, 2.) als Folie sowie flammgespritzt für Behälterauskleidungen, 3.) als Lackbindemittel im Korrosionsschutz brauchbar ist. Als Bindemittel für Korrosionsschutzlacke werden Mischpolymerisate auf Basis Vinylchlorid (85–90 %)/Vinylacetat (5–15 %), die zum Teil noch reaktionsfähige Gruppen enthalten, mehr und mehr verwendet. Diese Harze zeigen zwischen 250–270 m μ starke Lichtabsorption. Auswertbare Ergebnisse lassen sich mit dem in Höchst entwickelten Farben-Lichteinheit-Prüfer nach Hoffmann erzielen.

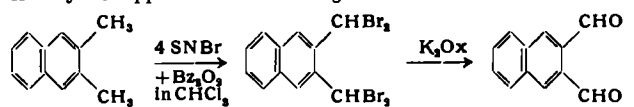
Bei Verwendung heller, kurzwelliges Licht reflektierender, sowie stabilisierend wirkender Pigmente können Korrosionsschutzlacke hergestellt werden, die seewasserbeständige und wetterfeste Anstriche ergeben. Auch ofentrocknende, reaktionsfähige Lacke sind in Kombinationen mit anderen hitzehärtbaren Harzen herstellbar. Eine Zwischenlackierung mit anverseiftem Mischpolymerisat schafft eine sichere Verbindung zwischen Wash-Primer (Polyvinylbutyral-Basis) und Deckstrichen, die Vinylchlorid-/Vinylacetat-Harze als Bindemittel enthalten. Freie Carboxyl-Gruppen enthaltendes Mischpolymerisat reagiert mit basischen Pigmenten, was beim Lagern der Lacke ein Eindicken bewirkt. Für bestimmte Fälle nützt man diese Reaktionsfähigkeit zur Erzeugung lösungsmittelfester Anstriche aus. [VB 681]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 12. Mai 1955

WALTER RIED, Frankfurt/M.: *Synthesen von und mit aromatischen und heterocyclischen o-Dialdehyden.*

In der Literatur sind der o-Phthalaldehyd und der Naphthalindialdehyd-(2,3) beschrieben. Die Darstellung von Naphthalindialdehyd-(2,3) konnte wesentlich verbessert werden. Durch Bromieren von 2,3-Dimethylnaphthalin mit N-Brom-succinimid und katalytischen Mengen Benzoylperoxyd in Chloroform nach K. Ziegler erhält man in guten Ausbeuten 2,3-Di-(dibrommethyl)-naphthalin, das sich glatt mit Kaliumoxalat zum Naphthalindialdehyd-(2,3) verseifen läßt. Der Naphthalindialdehyd-(1,2) ließ sich analog bisher nicht gewinnen. Die Bromierung läuft hier nur bis zu einem Monobrom-methyl-dibrommethyl-naphthalin, das beim Verseifen einen Methylol-naphthalin-aldehyd liefert, in dem sich wahrscheinlich die Methylol-Gruppe in der 1- und die Aldehyd-Gruppe in der 2-Stellung befindet.



Der Versuch Durol (1,2,4,5-Tetramethyl-benzol) in Octabromdurol umzuwandeln, gelang durch thermische Spaltung des Bis-

selenigsäure-esters vom 1,2,4,5-Tetramethylol-benzol mit geringen Ausbeuten.

Nach F. Weygand wurden aus den Bis-N-methyl-aniliden der entspr. o-Dicarbonsäuren durch Reduktion mit LiAlH₄ folgende heterocyclische Aldehyde hergestellt und durch die Dinitrophenylhydrazon charakterisiert: 1.) Pyridin-dialdehyd-(2,3), 2.) Pyridin-dialdehyd-(3,4), Chinolin-dialdehyd-(2,3).

Die Darstellung des Thionaphthen-dialdehydes-(2,3) gelang nach der Methode von F. Kröhnke. Thionaphthen wurde durch Chlormethylierung in 2,3-Di-(chlormethyl)-thionaphthen übergeführt. Über das Pyridiniumsalz, das anschließend in das Bis-nitron umgewandelt wurde, konnte schließlich in guter Ausbeute der gesuchte Aldehyd erhalten werden. Es ist dies der erste o-Dialdehyd, der nach dem Verfahren von Kröhnke dargestellt werden konnte.

Mit den o-Dialdehyden wurden Kondensationen durchgeführt. Mit Cyclohexan-dion-(1,4) wurde der o-Phthalaldehyd zu Pentacen-chinon-(6,13), der Naphthalindialdehyd-(2,3) zu Heptacen-chinon-(7,16), der Thionaphthen-dialdehyd-(2,3) zu 2,3-7,8-Bis-thionaphthyl-(2',3')-anthracenon umgesetzt. Mit Aceton-dicarbonsäureester und 1,3-Diketonen ließen sich carbocyclische 7-Ringsysteme, mit 1,2-Cyanmethyl-benzol Cyclo-octa-tetraen-Abkömmlinge, mit o-Phenylen-diamin ein Diaza-cyclo-octa-tetraen-Derivat herstellen. [VB 675]

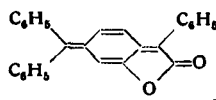
Rundschau

Zur Radon-Adsorption an Aktivkohle benutzten O. Gübeli und M. Störli das dynamische Verfahren der freien Gasdurchströmung durch ein Adsorptionsrohr mit 10 Schichtelementen. Der Beladevorgang wurde mit einem Geiger-Müller-Stirnfensterzählrohr zeitlich verfolgt. Bei Variation der Strömungsgeschwindigkeiten des Radon-haltigen Trägergases ergaben sich zwei deutlich voneinander verschiedene Verteilungstypen. Verteilungskurven mittlerer Strömungsgeschwindigkeiten zeigen den interessanten Effekt, daß nicht das erste Schichtelement zum erreichbaren Maximum aufgefüllt wird, sondern daß zuvor aktivere Plätze nachfolgender Schichten bevorzugt werden. Weiter wurden Desorptionsmessungen an Radon-haltiger Aktivkohle mit N₂ als Spülgas ausgeführt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit strebt bei konst. Temperatur und Spüldauer die prozentuale Radon-Abgabe einem Endwert zu, der unter den Versuchsbedingungen bei etwa 80 % lag. (Helv. chim. Acta 38, 180 [1955]). —Be. (Rd 569)

Über Metall-thionitrosyl-Verbindungen berichten M. Goehring, J. Weiß und G. Zirker. Beim Lösen von Tetrachwefel-tetranitrid (S₄N₄) in flüssigem NH₃ tritt Solvolyse ein, die zu HN=S und HN-S—NH führt. Diese bilden mit Schwermetallionen schwer lösliche Derivate. So entsteht aus PbJ₂ oder Pb(NO₃)₂ und S₄N₄ in flüssigem NH₃ das grüne Pb(NS)₂NH₃. Durch Ausheizen im Hochvakuum läßt sich das NH₃ aus der Verbindung entfernen. Man erhält dunkelrotbraunes Pb(NS)₂, löslich in Eisessig mit roter Farbe. In ähnlicher Weise ließ sich das Ti(NS)₂ darstellen und zwar aus TiNO₃, wobei das Ti³⁺ durch S₄N₄ zu Ti⁴⁺ oxydiert wird. Auch aus CuCl entsteht Cu(NS)₂ und sogar Ag⁺ wird unter Bildung von Ag(NS)₂ zu Ag³⁺ oxydiert. Will man zu den Thionitrosylaten des einwertigen Ag und Cu gelangen, so muß man das S₄(NH)₄ mit Cu⁺ bzw. Ag⁺ umsetzen. So erhält man in flüssigem NH₃ das Cu(NS) und in Pyridin das Ag(NS). Alle dargestellten Thionitrosylate sind explosive Substanzen von roter bis schwarz-

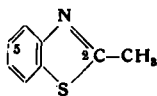
brauner Farbe und in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Bei der Hydrolyse, schon durch Kochen mit Wasser, entstehen NH_3 , Sulfid und Sulfat, aber kaum Sulfid. Alkyliert man AgNS mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, so entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NS})_4$. Diese Befunde machen es sehr wahrscheinlich, daß das Metall an den Stickstoff der NS-Gruppe gebunden ist, (Z. anorg. allgem. Chem. 278, 1 [1955]). —Be. (Rd 491)

Die Struktur der Langenbeckschen Verbindung untersuchten H. Wasserman u. a. Unter der „Langenbeckschen Verbindung“ versteht man eine schwarzviolette, kristalline Substanz vom Fp 169 °C, die durch Pyrolyse von Benzilsäure bei Anwesenheit von wenig Soda entsteht (W. Langenbeck 1928). Aus den Oxydationsreaktionen, die immer nur 1 Mol Benzoesäure und 1 Mol Benzophenon pro Mol Verbindung ergaben, wird geschlossen, daß nur einmal in der Molekel 2 Phenylkerne an einem C-Atom gebunden sein können. Da ein Kern anscheinend oxydativ zerstört wird, ist anzunehmen, daß er bereits oxydiert vorliegt. Diese Ansicht wurde durch die Eigenschaften der Reduktionsprodukte erhärtet, deren Infrarot-Spektren auf eine Lacton-Gruppierung hinweisen. Weitere Untersuchungen machten eine Chinodimethan-Gruppierung (I) wahrscheinlich, die dann durch eindeutige Synthese bewiesen wurde. Aus der Reaktion von Benzophenon-dichlorid mit 3-Phenyl-isocumaranon-Natrium entstand in 25proz. Ausbeute die Langenbecksche Verbindung. Die Möglichkeit einer o-isomeren Struktur wurde durch Modellreaktionen ausgeschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 973 [1955]). —Vi. (Rd 521)

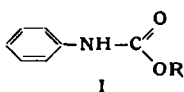


Als Reagens auf Alkohole eignet sich p-Phenyl-azobenzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, Fp 92–94°, wie E. O. Woolfolk mitteilt. Es hat gegenüber den übrigen Säurechloriden den Vorzug, an der Luft beständig zu sein. Die Umsetzungsprodukte, die durch einfaches Kochen der Komponenten in Äthanol + Pyridin als orangefarbene bis -rote, kristalline Substanzen erhalten werden, eignen sich vor allem auch zur chromatographischen Trennung der betreffenden Alkohole. Die Reihe der Schmelzpunkte zeigt bei den primären Alkoholen einen ähnlich alternierenden Verlauf wie bei den 3,5-Dinitrobenzoesäuren. Das Reagens fand Anwendung zur Trennung von Terpenalkoholen, Triterpenen, Sterinen und Zuckern. (J. organ. Chem. 20, 391 [1955]). —Hsl. (Rd 568)

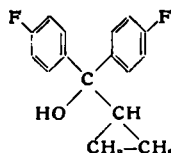
Eine anomale Kupplung beobachteten F. Pierrot und H. Wahl am 2-Methyl-benzthiazol. Während andere elektrophile Substituenten (NO_2 , SO_3H , Cl) in 5-Stellung eintreten, werden bei der Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung ($\text{pH} < 3$) die H-Atome der 2-ständigen Methyl-Gruppe angegriffen. Es wurden 30% einer Monoazo- und 6% einer Bisazo-Verbindung erhalten. Ähnlich verhält sich Imidazol¹⁾, das ebenfalls in 2-Stellung kuppelt, jedoch in 4- bzw. 5-Stellung nitriert wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 240, 879 [1955]). —Hsl. (Rd 496)



Die Struktur der Phenylurethane haben N. F. Hayes, R. H. Thomson und M. St. C. Flett untersucht und durch Vergleich der UR-Spektren verschiedener Phenylurethane mit denen einiger Anilide gefunden, daß nur die Struktur I zutreffen kann. Die 1953 von G. Illari und Mitarbeiter angenommene Struktur (molekulare Komplexe) wird damit ausgeschlossen. (Experientia 11, 61 [1955]). —Bm. (Rd 500)



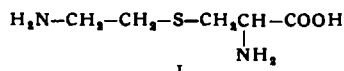
Über DDT-ähnliche Kontaktinsektizide mit relativ apolarem, lipoidaffinem Charakter berichten V. Biro, W. Voegli und P. Länger. Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß in der DDT-Gruppe das p,p'-substituierte Diphenylmethan-System in erster Linie für die insektizide Wirkung verantwortlich sei und die Trichlormethyl-Gruppe die Lipoidaffinität der Gesamtmolekel erhöhe, wurde in Anlehnung an die Meyer-Overtonsche Theorie der Narkotika die Trichlormethyl-Gruppe durch Cycloalkyl-Gruppen, speziell die Cyclopropyl-Gruppe ersetzt. Zur Synthese wurden die entspr. Cycloalkyl-carbonsäureester mit p-substituierten Phenylmagnesiumbromiden nach Grignard kondensiert, die Carbinole mit PBr_3 in die Bromide überführt und diese mit Hilfe von LiAlH_4 zum Kohlenwasserstoff reduziert. Von den an der Stubenfliege (*Musca domestica*) getesteten Verbindungen war das Di-(p-fluorphenyl)-cyclopropyl-methanol dem DDT an insektizider Wirksamkeit noch überlegen. (Helv. chim. Acta 37, 2230 [1954]). —Hsl. (Rd 497)



farbloses Öl $\text{Kp}_{0,01}$ 106 °C

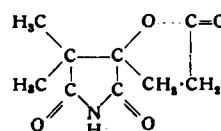
¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3937.

S-Aminoäthyl-cystein, eine neue Schwefel-haltige Aminosäure (I) haben D. Cavallini, C. DeMarco, B. Mondovi und G. F. Azzone durch Einwirkung von β -Bromäthylamin auf L-Cystein in alkalischer Lösung erhalten. I spielt eine Rolle als hypothetisches Zwischenprodukt bei der Bildung des Mercapto-äthylamins (II), das zur Synthese des CoA im Organismus benötigt wird. Es kann sein, daß II durch Transulfurierung zwischen Äthanolamin und Cystein oder Homocystein unter Durchlaufen der Stufe I synthetisiert wird, ähnlich wie für die Bildung des Cysteins eine biologische Transulfurierung zwischen Serin und Homocystein von anderer Seite aufgezeigt wurde. (Experientia 11, 61 [1955]). —Bm. (Rd 499)

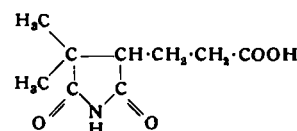


Das braune Pigment Lipofuscin konnte von G. Siebert, O. Heidenreich, R. Böhmig und K. Lang aus menschlichem Herzen in reiner, morphologisch intakter Form isoliert werden. Überraschenderweise besteht es zu einem wesentlichen Teil aus Protein, woraus zu schließen ist, daß die lebende Zelle unter pathologischen oder physiologischen Bedingungen chemisch inertes, unlösliches Proteinmaterial abscheiden kann. Lipofuscin enthält keine Nucleotide; neben C und H wurden 11,8% N, 0,42% P und 20% Gesamt-Lipide gefunden. S ist nur in der Schmelze nachweisbar. Der Gehalt an Spurenelementen und Mineralien entspricht dem für das Herzgewebe bekannten Größenordnungen. Das Pigment ist in Wasser praktisch unlöslich und gegen physikalische Einwirkungen verhältnismäßig stabil. (Naturwissenschaften 42, 156 [1955]). —Schm. (Rd 505)

Einen wesentlichen Fortschritt zur Konstitutionsaufklärung von Vitamin B₁₂ erzielten F. A. Kuehl jr., C. H. Shunk und K. Folkers. Sie oxydierten den nach Hydrolyse des Vitamins verbleibenden roten Co-Komplex mit Na-chromat in essigsaurer Lösung und konnten aus dem Reaktionsgemisch zwei Pyrrol-ähnliche Substanzen isolieren und zwar:



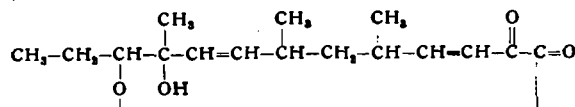
d,l-3,3-Dimethyl-2,5-dioxo-4-oxypyrrolidin-4-propiolacton



d,l-3,3-Dimethyl-2,5-dioxo-pyrrolidin-4-propionsäure

Es ist anzunehmen, daß freie COOH-Gruppen im Vitamin B₁₂ nicht vorkommen, sondern daß sie als CONH₂-Gruppen vorliegen; denn schon früher konnte für das Vitamin Polyamid-Charakter nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 77, 251 [1955]). —Mö. (Rd 483)

Die Konstitution des Kromycins, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$, das bei milder Hydrolyse aus dem Antibiotikum Pikromycin, $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{N}$, neben Pikrocin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, entsteht, wurde von H. Brockmann und R. Oster aufgeklärt. Folgende Formel wird angenommen:

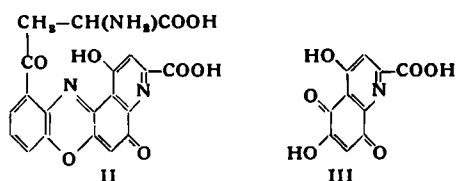


Aus dem beim Ozonabbau in Eisessig anfallenden Gemisch verschiedener Oxydationsprodukte konnte Pentan-dion(2,3) isoliert werden. Oxydation mit Zinkpermanganat lieferte meso- α,α' -Dimethylglutarsäure, während beim Erhitzen mit wässrigem Alkali Propionaldehyd und beim Erwärmen mit Kaliumhypojodit Jodoform entstand. Mit LiAlH_4 wurde ein amorphes Reduktionsprodukt erhalten, das beim Ozonabbau Pentan-dion(2,3) (neben anderen Produkten), beim Kochen mit wässrigem Alkali Propionaldehyd und bei der Perjodat-Spaltung in neutraler Lösung Formaldehyd, in saurer Lösung Propionaldehyd (neben Spuren von Formaldehyd) ergab. Alle diese Reaktionen, sowie die leichte Decarboxylierung des Kromycins in alkalischer Lösung und die CO-Bildung beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 lassen sich befriedigend mit der oben angegebenen Konstitutionsformel erklären. (Naturwissenschaften 42, 155 [1955]). —Schm. (Rd 506)

Die Komplexbildung zwischen dem Antibiotikum Polymixin E und verschiedenen Lipiden wurde von A. V. Few mit Hilfe der Oberflächenfilmtchnik untersucht. Als starke Komplexbildner erwiesen sich ein Cephalin-Präparat und Lipide aus dem Poly-

mixin-E-empfindlichen *Pseudomonas denitrificans*, weniger stark sind Cardiolipin und Lipide aus dem Polymixin-E-resistenten *Staphylococcus aureus*, während Lecithin überhaupt nicht mit Polymixin E reagiert. Vielleicht kann die antibiotische Wirkung von Polymixin E (wenigstens teilweise) darauf beruhen, daß es bei den empfindlichen Bakterien mit einem Lipid der Zellmembran reagiert, wodurch diese zerstört wird. Allerdings geht das Komplexbildungsvermögen verschiedener Lipide gegenüber Polymixin E nicht genau parallel ihrer Fähigkeit, die Wachstums- hemmung von *Ps. denitrificans* durch dieses Antibiotikum aufzu- heben. (Biochem. Biophys. Acta 16, 137 [1955]). —Mö. (Rd 481)

Die Konstitution des Xanthommatins haben A. Butenandt, U. Schiedt, E. Bickert und R. J. T. Cromartie aufgeklärt. Damit ist der erste Vertreter der Ommochrome strukturell bekannt. Die Bildung durch Oxydation von 3-Oxykynurenin (I) und die Eigen- schaften der Verbindung weisen auf Formel II hin. Dafür sprechen auch stark die UV-Spektren ähnlich gebauter Modellsubstanzen. Zur Synthese wurde folgender Weg eingeschlagen: (I) + (III) $\xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}}$ (II) (in 80proz. CH_3COOH 5 h bei 100°C). Die Umsetzung verläuft nicht eindeutig. Aus der Ausbeute (1,28 Mol) ließ sich aber



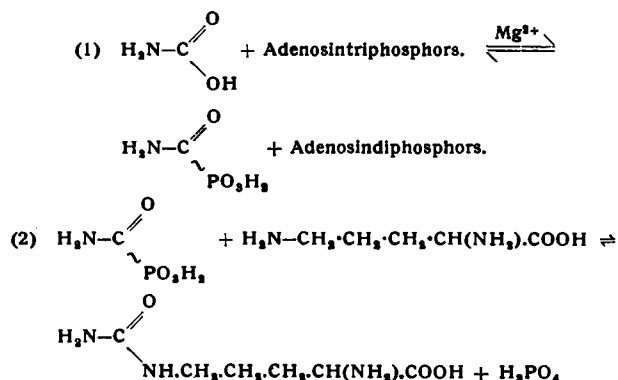
der Reaktionsweg festlegen. Das isolierte Produkt ist einheitlich und mit nativem Xanthommatin identisch. Für die Synthese der Oxychinolinohinon-carbonsäuren (III) wurde eine verallgemei- nerungsfähige Methode ausgearbeitet. (Liebigs Ann. Chem. 590, 75 [1954]). —Be. (Rd 492)

Sedoheptulose-diphosphat wird aus Sedoheptulose-7-phosphat + Fructose-1,6-diphosphat in Gegenwart von Aldolase und Transaldolase gebildet (B. L. Horecker u. Mitarbeiter). Das Reaktionsprodukt enthält 2 Phosphat-Gruppen, von denen eine relativ säurelabil ist und liefert bei Einwirkung von Aldolase 1 M Dioxyaceton-phosphat. Aldolase besitzt große Affinität gegenüber Sedoheptulose-diphosphat (etwa 60% der Aktivität des Enzyms gegenüber Fructose-1,6-diphosphat). Weiterhin ergeben sich Anhaltspunkte für eine Re- aktion zwischen Tetrosephosphat (gebildet aus Sedoheptulose-7-phosphat) und einem „aktiven“ Glykolaldehyd (entstanden aus Pentosephosphat durch Einwirkung von Transketolase) unter Bil- dung von Fructose-6-phosphat. Bei dem Tetroseester dürfte es sich sehr wahrscheinlich um Erythrose-4-phosphat handeln, da nur dieses als Partner bei der Transaldolasereaktion an der Bil- dung von Sedoheptulose-1,7-diphosphat beteiligt sein kann. (J. biol. Chemistry 212, 827—836 [1955]) —Sz. (Rd 479)

Spezifische Hemmstoffe der Muskelphosphorylase sind die als Mu- tationsauslöser bekannten methylierten Oxyurine. Eine Reihe sehr nahestandender Enzyme, die untersucht wurden, wie Kar- toffel- und Erbsenwurzel-Phosphatase, Nucleosidphosphorylase, Desoxyribonuclease, Hexokinase und Phosphoglucosemutase, wer- den von ihnen nicht gehemmt. Coffein zeigt totale Hemmung bei 10^{-3} m, 8-Aethoxycoffein und andere 8-Äther und -Thioäther des Coffeins sind noch wirksamer — parallel ihrer Wirksamkeit als Auslöser von Mutationen bei Bakterien oder Chromosomen- brüchen bei Pflanzenwurzeln. Ebenfalls spezifisch ist die Auf-

hebung der Hemmung durch Adenosin-5'-phosphorsäure (total bei 10^{-4} m); Adenosin-3'-phosphorsäure und Adenosin enthem- men nur schwach, Adenin, Ribonucleinsäure und Desoxyribo- nucleinsäure überhaupt nicht. Es ist möglich, daß zwischen den genetischen Effekten der methylierten Oxyurine und ihrer En- zymhemmung ursächliche Zusammenhänge bestehen. (Exp. Cell Res. 8, 252 [1955]). —Mö. (Rd 471)

Carbamyl-phosphorsäure, der energiereiche „Carbamyl“-Donat- or bei der Citrullin-Synthese aus Ornithin wurde von M. E. Jones, L. Spector und F. Lipmann im Enzymsystem aus *Streptococcus faecalis* gefunden und durch Vergleich mit einem synthetisierten Präparat identifiziert. Die biologische Citrullin-Synthese aus Ornithin, Carbamat und Adenosin-triphosphorsäure besteht somit wahrscheinlich aus den beiden Teilreaktionen:



Einen Beweis, daß Carbamylphosphorsäure tatsächlich Zwischen- produkt ist, brachte der Befund, daß die Citrullin-Synthese aus Ornithin und synthetischer Carbamylphosphorsäure (Teilreak- tion 2) unter gleichen Bedingungen (Enzymsystem aus *Sc. faecalis* oder Rattenlebermitochondrien) viel schneller verläuft als die Gesamtreaktion, die Citrullin-Synthese aus Ornithin, Carbamat und Adenosintriphosphorsäure. (J. Amer. chem. Soc. 77, 819 [1955]). —Mö. (Rd 482)

Picolinhydroxamsäure als hochaktiver Gegenspieler von Alkyl- phosphorsäureestern, die als die stärksten Giftgase und Insektizide bekannt sind und ihre Wirkung der Hemmung der Acetylcholin- bzw. Cholin-esterase verdanken, wurde von I. B. Wilson und S. Ginsburg erkannt. Sie ist noch weit aktiver als die bisher für am wirksamsten geltende Nicotin-hydroxamsäure¹⁾. So wird die re- lativ leicht enthemmbare Tetraäthyl-pyrophosphorsäure im Acetylcholinesterase-Versuch 10mal leichter durch Picolin- als durch Nicotin-hydroxamsäure enthemmt, die viel schwerer enthemmbare Diisopropyl-fluorophosphorsäure sogar 40mal leichter. Meßbare Enthemmungen lassen sich bereits nach 1 min beobach- ten. — Die bisher als Enthemmstoffe wirksamen Verbindungen sind nucleophilen Charakters; dies war vorauszusehen, nachdem I. B. Wilson, F. Bergmann und D. Nachmansohn²⁾ gefunden hat- ten, daß der Mechanismus der Hemmung auf einer Reaktion der Alkylphosphate mit einer basischen Gruppe der Acetylcholin- esterase beruht. (Arch. Biochem. Biophys. 54, 569 [1955]). —Mö. (Rd 484)

¹⁾ I. B. Wilson u. E. K. Meisllich, J. Amer. chem. Soc. 75, 4628 [1953].

²⁾ Siehe z. B. I. B. Wilson, S. 642 in: The mechanism of enzyme action. John Hopkins Press, Baltimore [1954].

Literatur

The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds, von G. M. Badger. Cambridge University Press London. 1954. 1. Aufl. XII, 456 S., gebd. sh. 63.—

Die Aromaten machen etwa ein Drittel aller bekannten organi- schen Verbindungen aus. Die vorliegende abgerundete Monogra- phie schließt eine fühlbare Lücke im chemischen Schrifttum. Es handelt sich nicht um ein Nachschlagewerk, sondern um ein flüssig geschriebenes Büchlein, das in weiser stofflicher Beschränkung der Gefahr enzyklopädischer Schwerfälligkeit entgeht.

In der Anlage zeigt das Werk eine didaktisch günstige Kom- bination von induktiver und deduktiver Methode. Auf das empirische „Benzolproblem“ folgt dessen moderne theoretische Lö- sung. Um in der zweiten Hälfte des Buchs die Einzelbesprechung

der aromatischen Substitutionen zu erleichtern, wird hier die Theorie der Substituenteneffekte unter Verwendung der Ingold- schen Klassifikation vorausgeschickt. Das Buch bietet eine Reihe recht origineller Schnitte durch das große experimentelle Material: Bei den kondensierten Aromaten findet die unterschiedliche Nei- gung zum Verlassen des vollaromatischen Zustandes durch Addi- tion, Tautomerisierung oder Chinon-Bildung besondere Beach- tung. Die nicht benzoiden Aromaten geben Gelegenheit, Wesen und Grenzen des „aromatischen Charakters“ festzulegen. Beson- ders glücklich erscheint es, die aromatischen Heterocyklen nicht in eigenen Kapiteln abzutrennen, sondern mit ihren Eigenschaften aus der Chemie des Benzols zu entwickeln; dabei wird der Ein- fluß der Heteroatome zusammen mit dem der Substituenten