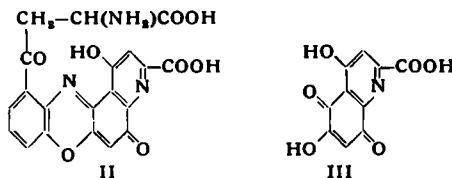


mixin-E-empfindlichen *Pseudomonas denitrificans*, weniger stark sind Cardiolipin und Lipoide aus dem Polymixin-E-resistenten *Staphylococcus aureus*, während Leioithin überhaupt nicht mit Polymixin E reagiert. Vielleicht kann die antibiotische Wirkung von Polymixin E (wenigstens teilweise) darauf beruhen, daß es bei den empfindlichen Bakterien mit einem Lipoid der Zellmembran reagiert, wodurch diese zerstört wird. Allerdings geht das Komplexbildungsvermögen verschiedener Lipoide gegenüber Polymixin E nicht genau parallel ihrer Fähigkeit, die Wachstums-hemmung von *Ps. denitrificans* durch dieses Antibioticum aufzuheben. (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-Oxykyurenin (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 80 proz.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5 h bei 100°C). Die Umsetzung verläuft nicht eindeutig. Aus der Ausbeute (1,28 Mol) ließ sich aber



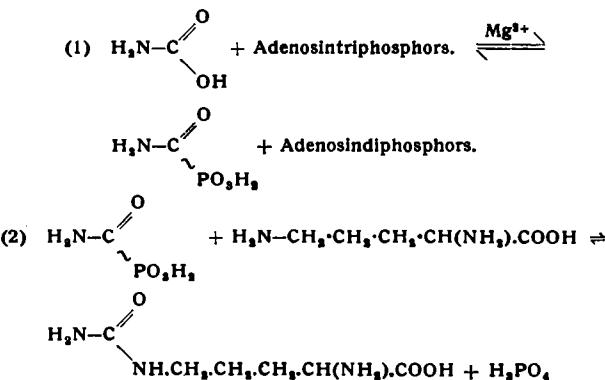
der Reaktionsweg festlegen. Das isolierte Produkt ist einheitlich und mit nativem Xanthomatin identisch. Für die Synthese der Oxychinolinon-carbonsäuren (III) wurde eine verallgemeinernungsfähige Methode ausgearbeitet. (Liebigs Ann. Chem. 590, 75 [1954]). —Be. (Rd 492)

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 Dioxyacetone-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 Reaktion zwischen Tetrosephosphat (gebildet aus Sedoheptulose-7-phosphat) und einem „aktiven“ Glykolaldehyd (entstanden aus Pentosephosphat durch Einwirkung von Transketolase) unter Bildung von Fructose-6-phosphat. Bei dem Tetroseester dürfte es sich sehr wahrscheinlich um Erythrose-4-phosphat handeln, da nur dieses als Partner bei der Transaldolaserreaktion an der Bildung 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 Mutationauslöser bekannten methylierten Oxyuridine. Eine Reihe sehr nahestehender Enzyme, die untersucht wurden, wie Kartoffel- und Erbsenwurzel-Phosphatase, Nucleosidphosphorylase, Desoxyribonuclease, Hexokinase und Phosphoglucomutase, werden 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 enthemmen nur schwach, Adenin, Ribonucleinsäure und Desoxyribo-nucleinsäure überhaupt nicht. Es ist möglich, daß zwischen den genetischen Effekten der methylierten Oxyuridine und ihrer Enzymhemmung ursächliche Zusammenhänge bestehen. (Exp. Cell Res. 8, 252 [1955]). —Mö. (Rd 471)

**Carbamyl-phosphorsäure**, der energiereiche „Carbamyl“-Dona-tor 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 Zwischenprodukt ist, brachte der Befund, daß die Citrullin-Synthese aus Ornithin und synthetischer Carbamylphosphorsäure (Teilreaktion 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-hydroxamsäure<sup>1)</sup>. So wird die relativ leicht enthemmbare Tetraethyl-pyrophosphorsäure im Acetylcholinesterase-Versuch 10 mal leichter durch Picolin- als durch Nicotin-hydroxamsäure enthemmt, die viel schwerer enthemmbare Diisopropyl-fluorphosphorsäure sogar 40 mal leichter. Meßbare Enthemmungen lassen sich bereits nach 1 min beobachten. — Die bisher als Enthemmstoffe wirksamen Verbindungen sind nucleophilen Charakters; dies war vorauszusehen, nachdem I. B. Wilson, F. Bergmann und D. Nachmansohn<sup>2)</sup> gefunden hatten, 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)

<sup>1)</sup> I. B. Wilson u. E. K. Meistlich, J. Amer. chem. Soc. 75, 4628 [1953].

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

## L iteratur

The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds, von G. M. Badger. Cambridge University Press London. 1964. 1. Aufl. XII, 456 S., gebd. sh. 63.—.

Die Aromaten machen etwa ein Drittel aller bekannten organischen Verbindungen aus. Die vorliegende abgerundete Monographie 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 Kombination von induktiver und deduktiver Methode. Auf das empirische „Benzolproblem“ folgt dessen moderne theoretische Lösung. 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 Neigung zum Verlassen des vollaromatischen Zustandes durch Addition, Tautomerisierung oder Chinon-Bildung besondere Beachtung. Die nicht benzoiden Aromaten geben Gelegenheit, Wesen und Grenzen des „aromatischen Charakters“ festzulegen. Besonders glücklich erscheint es, die aromatischen Heterocyclen nicht in eigenem Kapitel abzutrennen, sondern mit ihren Eigenschaften aus der Chemie des Benzols zu entwickeln; dabei wird der Einfluß der Heteroatome zusammen mit dem der Substituenten

behandelt. Kapitel über Diels-Alder-Reaktionen, Photo-oxydation und -dimerisation, Absorptionspektren und Atropisomerie bilden den Abschluß. Auf die Behandlung der Kern-Synthesen wird verzichtet. Die Literatur wurde bis 1951 berücksichtigt, was sich wohl vornehmlich auf die englischsprachige bezieht.

Über die didaktische Zweckmäßigkeit des Kapitels „Aromatische Doppelbindung“ (S. 116—183) läßt sich streiten. Bevor die moderne Auffassung der aromatischen Substitution zur Sprache kommt, wird dem Leser ein langer Weg durch das Labyrinth der historischen Irrwege zugemutet, die alle aus dem Substitutionsgeschehen inkl. der Ringschlußreaktionen auf die Lage der „Doppelbindungen“ in polycyclischen Aromaten zurückzuschließen versuchen. Ohne vorherige Aufklärung über die Aussichtlosigkeit dieses Bemühens werden dann die wirklichen „Doppelbindungs-Reagentien“ abgehendelt: Diazoessigester, Ozon, Osmiumtetroxyd. Die Auffassung *Wibauts*, der bei der Ozonisation einen mit der elektrophilen Substitution übereinstimmenden Primärakt annimmt, wird nicht diskutiert.

Ein paar kleine Anmerkungen: S. 65—66 würde die Diskussion der Oxy-pyridin-Struktur durch die Einbeziehung der zwitterionischen Grenzformel erleichtert; dem Leser muß es erstaunlich scheinen, daß die Pyridin-Resonanz nicht die Lactam-Bildung zu erzwingen vermag. Der niedrige  $pK$ -Wert des Acetamids kann schwerlich als Beispiel für den induktiven Effekt des Acetyls dienen (S. 193). Unter „Ortho-Effekt“ werden S. 214—223 H-Brücken und sterische Resonanzhinderung aufgeführt, nicht aber die klassischen Phänomene von V. Meyer und F. Kehrmann. Die Bevorzugung der 1-Substitution des Naphthalins (S. 248) hat mit dem niedrigeren Energiespiegel des  $\alpha$ -Naphthochinons nicht unmittelbar zu tun. Es war bislang nicht üblich (S. 313), unter dem Namen „Gomberg-Reaktion“ alle radikalischen Phenyllierungen zusammenzufassen; die Verdienste Bambergers sind zweifellos älter. Die Angabe von S. 318, daß bei der Pschorr-Synthese der  $\beta$ -Naphthyl-o-amino-zimtsäure die lineare Annellierung bevorzugt ist, ist irrtümlich.

Druck, Formelwiedergabe und Ausstattung des Buches sind ansprechend. Der Interessentenkreis findet hier eine gleichermaßen wertvolle wie begrüßenswerte Ergänzung der bereits gut eingeführten „Aromatischen Kohlenwasserstoffe“ von E. Clar.

Rolf Huisgen [NB 981]

**Structure and Mechanism in Organic Chemistry**, von C. K. Ingold. Cornell Univ. Press, Ithaca. 1953. 1. Aufl. VII, 828 S., mehrere Abb., gebd. \$ 9.75.

In dem mittlerweile recht stattlichen Bücherwald der theoretischen organischen Chemie bedarf das Werk von C. K. Ingold einer besonderen Begrüßung. Kaum ein anderer hat in solem Maße an der Formung des heutigen Bildes der Reaktionsmechanismen mitgewirkt wie eben Ingold mit seiner Schule. Es handelt sich um eine Sammlung von Vorlesungen, die trefflich mit den einschlägigen Literaturzitaten ausgestattet wurde.

Eine knappe Einführung macht mit den Grundzügen der Quantenmechanik der chemischen Bindung vertraut. Die gründliche physikalische Fundierung mit thermodynamischen Betrachtungen, „transition state“ — Theorie der Kinetik, Dipolmomenten, Bindungsenergien, Polarisierbarkeiten, absolut. Moleküldimensionen und Kraftkonstanten gibt der weitgehend auf Ingold zurückgehenden Klassifikation der Substituenten-Effekte, Reagentien und Reaktionen den Charakter der Zwangsläufigkeit. Es ist nicht nur die glänzende didaktische Gabe des Autors, die hier dem Leser den Eindruck vermittelt, daß die große Erkenntnis stets im Grunde einfach ist. Das Kernstück des Buches, etwa ein Drittel des Umfangs ausmachend, bilden die großen Kapitel über elektrophile aromatische und nucleophile aliphatische Substitution sowie die Olefin-Bildungsreaktionen, Ingolds ureigene Domäne. Es folgen sodann ausgereifte Darstellungen über Umlagerungen (170 S.), Additionen, Säure-Basen-Gleichgewichte, Carboxyl-Reaktionen und nucleophile aromatische Substitutionen.

In der Gesamtanlage wie in den zentralen Kapiteln trägt das Werk den Stempel der Originalität, was Vorteile und Nachteile einschließt. Wenn der Titel eine Gesamtschau verheißt, macht bereits das Vorwort auf die stofflichen Beschränkungen aufmerksam, die sicherlich dem Tiefenaspkt der Darstellung zugute kommen. Es wird den Leser nicht wundern, die wichtigen Beiträge des University College, London, ganz im Vordergrund stehend zu finden; hier vermittelt das Buch eine ebenso grandiose wie vollständige Übersicht. Auf der anderen Seite werden wesentliche Teile der organischen Chemie gar nicht berücksichtigt, so etwa die Gesamtheit der Radikalreaktionen, die Polymerisationen, die Reaktionen der metallorganischen Verbindungen, der Acetylene, Peroxyde, Azulene, Tropolone und Diazoalkane, um einige Beispiele zu nennen.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

nen. Ohne diese Beschränkungen hätte das Buch möglicherweise etwas von seiner wunderbaren inneren Geschlossenheit verloren.

Die Prophezeihung, daß „Structure and Mechanism“ auch künftig als eines der großen Standardwerke der organischen Chemie zitiert wird, dürfte kein Risiko einschließen. Das Buch bedarf der Empfehlung nicht; allein der Name des Autors gibt ihm gebuhrendes Gewicht und Bedeutung. Rolf Huisgen [NB 980]

**Hormone und ihre Wirkungsweise**. 5. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie am 30. April/1. Mai 1954 in Mosbach-Baden. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955. 238 S., 52 Abb., br. DM 25.80.

Das fünfte Mosbacher Kolloquium ist bereits besonders in dieser Zeitschrift 66, 569 [1954] gewürdigtd worden und wird nun in der ausführlichen Fassung der verschiedenen Vorträge samt jeweiligem Literaturanhang und einem Auszug der Diskussionen vorgelegt.

[NB 979]

**New Instrumental Methods in Electrochemistry. Theory, Instrumentation and Applications to Analytical and Physical Chemistry**, von P. Delahay. (Mit einem Abschnitt über Hochfrequenzmethoden von Ch. N. Reilley). Interscience Publishers, New York. 1954. 1. Aufl. XVII, 437 S., 158 Abb., gebd. \$ 11.50

Es muß auf das Nachdrücklichste begrüßt werden, wenn zu einer Zeit stürmischer Entwicklung elektrochemischer Analysenverfahren sich ein Autor zu einer Monographie bereit findet, der wie P. Delahay selbst entscheidende Beiträge zur Klärung der theoretischen Zusammenhänge dieser in verwirrender Fülle bekannt gewordenen Verfahren geliefert hat. Eine derartige Neuerscheinung wird aber trotz der Fülle neuer Fachliteratur von unschätzbarem Wert, wenn sie — wie die vorliegende — zudem in bestechender Klarheit systematisch zu ordnen weiß und dennoch vom Anfang bis zur letzten Seite in prägnanter Form sämtliche Grundlagen ansprechend zu schildern versteht.

Der Inhalt: Zunächst wird in einem ersten Kapitel eine hervorragende Übersicht über sämtliche Methoden gegeben (auf 27 S.). Ihr schließt sich im Hauptteil des Buches in 10 weiteren Kapiteln mit fast 240 Seiten die quantitative Charakterisierung der verschiedenen Methoden an. Teil 2 (50 S.) enthält die Grundlagen der Coulometrie und verwandter Methoden. Dem Abschnitt von Ch. N. Reilley über die Hochfrequenztitration als Teil 3 mit 30 Seiten ist als letzter die „Instrumentierung“ der Methoden angegeschlossen, knappe aber durchaus kritische Angaben zur Meßtechnik (70 S.).

Die Systematik baut auf der theoretischen Analyse von Stromspannungskurven, allgemein also auf der „Voltammetric“ auf, deren Charakteristika bei konstantem Strom oder bei konstanter Spannung, auch mit stetig oder periodisch veränderter Spannung oder Stromstärke, mit ruhender, tropfender oder bewegter Elektrode, an reversiblen oder irreversiblen Elektrodenreaktionen behandelt werden, eine Systematik, der sich sämtliche Methoden klar ein- bzw. zuordnen lassen. Der Frage ob und wann Diffusion, Ionewanderung oder Konvektion, die Kinetik einer Reaktion oder auch katalytische Reaktionen den Verlauf der Stromspannungskurven bestimmen, ist besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Es versteht sich von selbst, daß der Umfang des Buches eine vollständige Wiedergabe sämtlicher theoretischer Ableitungen nicht erlaubt; sie ist ohne Nachteil für die Textführung durch äußerst sorgfältig ausgesuchte Zitate maßgebender Publikationen sowie durch Hinweise auf umfassende Neuerscheinungen ersetzt. Sämtliche Abschnitte enthalten darüber hinaus kritische Angaben über eine zweckmäßige Anwendung der verschiedenen Verfahren. Der europäische Leser besonders wird es begrüßen, daß die bei uns übliche Vorzeichengebung beibehalten ist.

Das vorzüglich ausgestattete Buch kann trotz des hohen Preises dem Elektroanalytiker wie dem Wissenschaftler auf das wärmste empfohlen werden.

K. Cruse [NB 978]

**Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. In dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens mit „(W.Z.)“ gekennzeichnet sind.**

**Redaktion:** (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 6975/76  
Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. — Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers.