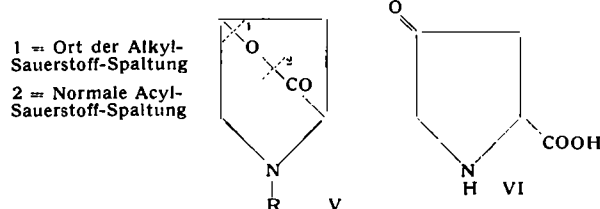


α -Kohlenstoffatom epimerisiert werden (Enolisierung des Lactons) und die in wäßriger Lösung starke Mutarotation zeigen. Die Geschwindigkeit der Mutarotation war der Bildung einer freien Carboxyl-Gruppe (Öffnung des Lacton-Ringes) proportional, wie sich durch Entwicklung von CO_2 bei der Reaktion mit Chloramin T manometrisch feststellen ließ. Eine etwaige Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bei der Lactonöffnung kann höchstens im Rahmen der Fehlergrenze (3–5 %) der analytischen Methode (Dowex-50) liegen. Die enzymatische Transaminierung mit Rattenleber-Präparaten (A. Meister) und Glyoxalat (nicht Glutaminat) ergab deutlich mehr Glycin als die nichtenzymatischen Blindversuche. Die Überführung der beiden α - γ -Oxyornithine in die Gemische der vier D- und L-(allo-)Oxyproline durch Basen-katalysierten Ring-schluß des durch Einwirkung von Nitrosylchlorid erhältlichen Gemisches der α - und δ -Chloro-oxyaminosäuren ermöglichte die Zuordnung des asymmetrischen γ -Kohlenstoffatoms in den beiden α - γ -Oxyornithinen zur D- und L-Glycerinaldehyd-Reihe und ist gleichzeitig die Umkehrung der kürzlich beschriebenen Biosynthese des Histidins aus Oxyprolin und Arginin bei der Incubation mit Leberschnitten in Gegenwart von Magnesium-Ionen und ATP⁵⁾.

A. A. Patchett gelang es, zwei neue und lange gesuchte Derivate des Oxyprolins darzustellen: die Lactone (V, R=H, aus V, R=C₆H₅CH₂OCO) der allo-Oxyprolin-Reihe, bei denen die Anwendung von Hudsons Regel zur L_G-Konfiguration am Kohlenstoffatom 4 in L-Oxyprolin führt, und das γ -Ketoprolin (VI).



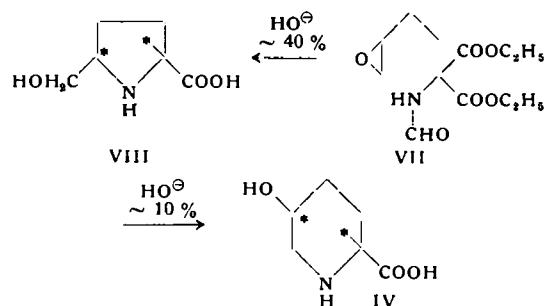
Bei V wurde die Öffnung des Lacton-Rings, die unter den angewandten Bedingungen ohne nennenswerte Polymerisation eintritt, in wäßrigen Pufferlösungen zwischen pH 1–12 verfolgt, wobei die Analyse mit Dowex-50 zeigte, daß etwaige, in die normale

⁵⁾ Uematsu, Ando u. Uchida, Seikagaku, J. Biochem. [Japan] 26, 386 [1954].

Oxyprolin-Reihe führende Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zu weniger als 1 % eintritt. Eine neue Art von Peptid-Synthese ermöglicht die Öffnung solcher Oxyaminosäure-lactone mit Benzylestern von Aminosäuren, eine Reaktion, die für die Synthese von allo-Oxyprolin-Peptiden wie z. B. des Phalloidins, von Wichtigkeit zu werden verspricht. Das γ -Ketoprolin ist nur als Salz beständig. In freier Form kondensiert und polymerisiert es sich sofort, wobei angenommen wird, daß neben Aldol-Kondensationen und nachfolgender Wasserabspaltung z. T. auch Michael-Kondensationen der ketten-tautomeren Mannich-Basen, welche Derivate des Vinylmethylketons darstellen, möglich sind.

Die Reaktion von δ -Oxylysin mit NOCl ergab (neben über 90 % polymerem Material) das Gemisch der α - und ϵ -Chloro-oxyaminosäuren, die mit Base zum Gemisch der beiden diastereoisomeren 5-Oxypeicolinsäuren (IV) ringgeschlossen wurden, das nach einem von K. Piez entwickelten Verfahren in die Komponenten getrennt wurde (Dowex-50)⁶⁾. Die natürliche Aminosäure IV, die mit der neuen Methode auch aus Datteln isoliert wurde, haftete genau wie natürliches Oxyprolin weniger fest an Dowex als die allo-Isomeren³⁾.

Eine Synthese der neuen Oxyaminosäure gelang C. M. Foltz, als er 2-(3',4'-Epoxybutyl)-2-formamidomalonsäure-diäthylester (VII) mit Alkali digerierte. Die Analyse des Reaktionsgemisches



ergab etwa 5 % normale und 5 % allo-Form von IV, je etwa 20 % der stereoisomeren 5-Oxymethylproline (VIII)⁶⁾ neben einer erheblichen Menge der Dioxyaminosäure. [VB 724]

⁶⁾ Diese Verbindung oder ein Isomeres davon wurde kürzlich aus dem Holz von Apfelbäumen isoliert; Urbach, Nature [London] 175, 171 [1955].

Rundschau

Über die Wirkung von Additiven auf die Acetylen-Flamme berichten M. S. B. Munson, E. A. Westbrook und R. C. Anderson. Danach beeinflusst Schwefeldioxyd die Flammgeschwindigkeit nicht, während Äthylenoxyd und Benzol sie herabsetzen. Brom- und Chlorwasserstoff und freies Brom bringen die Flamme zum Erlöschen, freies Chlor steigert die Verbrennungsgeschwindigkeit etwas. Methylchlorid und halogenierte Methyl-Gruppen bleiben ohne Einfluß, 1-Chlor-propin-1 und 1-Brom-propin-1 erhöhen die Flammgeschwindigkeit stark. Man darf daraus schließen, daß Ersatz von Acetylenwasserstoff durch Halogen die Flammgeschwindigkeit vergrößert. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 6 K, 18). —Gä. (Rd 684)

Fluor-Kohlenstoff-Derivate des Schwefelhexafluorids synthetisierten W. A. Severson, T. J. Brice und R. I. Coon. Folgende Verbindungen wurden durch elektrochemische Fluorierung entspr. organischer Ausgangssubstanzen gewonnen: (C₄F₉)₂SF₆; C₄F₉SF₅; F₄S—C₂F₄OCF₂CF₂; C₂F₅OC₂F₄SF₅; C₂F₅SF₄C₂F₄COF und F₅SC₂F₄COF. Die perfluorierten SF₆-Derivate sind bis 400 °C thermisch stabil. Reduktion gelingt durch 6 h Erhitzen im Autoklaven mit alkoholischer Kalilauge bei 125 °C. Aus F₄SC₂F₄OCF₂CF₂ entsteht so HC₂F₄OCF₂H in 45 % Ausbeute. Pyrolyse von (C₄F₉)₂SF₆ im Nickelrohr bei 550 °C liefert fast nur n-C₈F₁₈, mit Brom dagegen bei 58 % Ausbeute C₄F₈Br. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 35 M, 94). —Gä. (Rd 686)

Smog und Ozon. Dieses Problem untersuchen in Los Angeles A. J. Haagen-Smit, Margaret M. Fox, F. E. Littman, H. W. Ford und N. Endow. Bei der photochemischen Oxydation von Kohlenwasserstoffen und deren Oxydationsprodukten (Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole) in Gegenwart von Stickstoff-Oxyden wird Ozon gebildet. Entstehung und Vorkommen des Ozons und des „Smogs“ gehen parallel. Es wird angenommen, daß Ozon bei jenen Reaktionen eine Rolle spielt, die für das Auftreten des „Smogs“

verantwortlich sind. Untersuchungen an Luftproben zu verschiedenen Tageszeiten zeigen, daß z. B. Nachtluft, die normalerweise kein Ozon enthält, durch Bestrahlung Ozon-haltig wird. Diese Tatsache ist jedoch noch an das Vorkommen organischer Substanzen, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und an Stickstoffoxyde gebunden, wie spektroskopische und chemische Untersuchungen beweisen. Als Mechanismus der Ozon-Bildung wird die Photolyse des Stickstoff-dioxydes diskutiert, unterstützt durch katalytische Oxydation des Stickoxydes durch molekularen Sauerstoff, wobei die organischen Verbindungen als Katalysatoren wirken. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 20 R, 47, 49). —Gä. (Rd 694)

Die Verunreinigungen der Luft durch Benzin-Verbrennungsgase untersuchten P. P. Mader, M. W. Heddon, M. G. Eye und W. J. Hamming. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mittelständiger Doppelbindung und α -Olefinen mit einer Seitenkette am C₂-Atom bilden bei Bestrahlung mit UV-Licht und Sonnenlicht Aldehyde, organische Peroxyde, Carbonsäuren und Ozon. Chromatographische Fraktionierung und IR-Analyse der Produkte der katalytischen und thermischen Benzin-Cracking zeigen eine wesentliche Zunahme dieser reaktiven Olefine in den derzeitigen Treibstoffen im Vergleich zu den thermischen gecrackten Treibstoffen. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 26 R, 62). —Gä. (Rd 693)

Über Hydrazonium-trihalogenide und eine neue Synthese von Säurechloriden berichtet L. A. Carpino. Benzoylazo-benzylformiat (I) C₆H₅CON=NCOOCH₂C₆H₅ liefert in Eisessig mit HBr ein instabiles Tribromid (II) C₆H₅CONH·NH₃·X (X = Br₃), das in Eis-Wasser in Benzoesäure, Benzoylbromid, 1,2-Dibenzoylhydrazin und Benzoyl-hydrazonium-bromid zerfällt. Außerdem entstehen gasförmige Zerfallsprodukte. Nimmt man die Zersetzung in Gegenwart eines weiteren Mols Brom vor, so kann mit 48 % Ausbeute Benzoylbromid isoliert werden. Die Bildung von II aus I kommt wahrscheinlich durch Reduktion und Spaltung mit

HBr zustande. Dabei entsteht freies Brom, das sich an das einfache Salz anlagert. Die entspr. Jod-Verbindung ist stabiler. Leitet man durch eine Suspension von II ($X = Cl$) in Nitromethan Chlor, so bildet sich unter Gasentwicklung (N_2 , HCl) in 71 % Ausbeute reines Benzoylchlorid. Es wurden so dargestellt: *p*-Phenylacetyl-(66 %), *m*-(62,5 %) und *p*-(79 %)-Nitro-benzoyl- und Succinyl-chlorid (48 %). (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 590, 100). —Gä. (Rd 689)

Über den Einfluß von *L*- und *D*-Aminosäuren auf links- und rechtswendig wachsende Stämme von *Bacillus mycoides* Flüge (syn. *B. cereus* Fr. und Fr. var. *mycoides*) berichten W. Ludwig und S. Lockau. Während in einem geeigneten einfachen Agar-medium („synth.“) der Zusatz von *L*-Aminosäuren auf Geschwindigkeit und „Drehsinn“ des Wachstums weder bei links- noch rechtswendigen Stämmen einen Einfluß ausübt, werden durch *D*-Aminosäuren links-wendige Stämme im Wachstum verzögert und in rechts-wendige invertiert (bis zu 100 %), rechts-wendige dagegen bei häufig verstärktem Wachstum in ihrem Drehsinn niemals verändert. Auffällig ist, daß die *L*- bzw. *D*-Formen aller bisher geprüften Aminosäuren (Valin, Histidin, Alanin, Leucin) dieselben Effekte geben, und ferner, daß links-wendige Stämme in der Natur viel häufiger angetroffen werden als rechts-wendige. Die Inversion von links- nach rechts-wendig ist übrigens phänotypisch, nicht erblich; denn nach Überimpfen auf *D*-Aminosäure-freie Medien verhalten sich die invertierten Stämme sofort wieder wie die Ausgangsstämme. (Naturwiss. 42, 490 [1955]). —Mö. (Rd 666)

Adenosintriphosphorsäure kann auch die Funktion eines Komplexbildners übernehmen, nicht nur die einer Energie-reichen Phosphorsäure-Verbindung. J. Raaflaub fand nämlich, daß zur Verhinderung der Ca^{2+} -bedingten Schwellung der Mitochondrien und der damit verbundenen schnellen Abnahme ihres Oxydationsvermögens gegenüber den Gliedern des Citronensäure-Cyclus „Glycol“-Komplexon (= Äthylenglycol-bis- β -aminoäthyläther-N,N'-tetraessigsäure) fast genau so wirksam ist wie Adenosintriphosphorsäure. Ferner läßt sich letztere bei der Hippursäure-Bildung aus Benzoylpantethein und Glycin mit Hilfe von Mitochondrien durch Komplexon III ersetzen. Dies ist dagegen bei der Coenzym A-katalysierten Hippursäure-Bildung aus freier Benzoesäure und Glycin nicht möglich; denn bei dieser Reaktion ist Adenosintriphosphorsäure zum Aufbau des energie-reichen Benzoyl-Coenzym A unbedingt erforderlich. (Helv. chim. Acta 38, 27 [1955]; s. a. Helv. Physiol. Pharmacol. Acta 12 C, 88 [1954]). —Mö. (Rd 671)

Pyron-Derivate als Zwischenprodukte der Biosynthese aromatischer C_6 - und C_8 -Verbindungen (Salicylsäure, 6-Methyl-salicylsäure usw.) in *Penicillium urticae* Bainier vermutet G. Ehrensward. Verschiedene Pyrone, z. B. Dehydracetsäure, haben sich nämlich als ausgesprochene Hemmstoffe dieser Synthese erwiesen. Dagegen wirkte „Deacetylhydracetsäure“ (= 2,4-Diketo-3,4-dihydro-6-methylpyran) überraschenderweise allgemein fördernd auf die Bildung aromatischer Substanzen; sie kann aber — auf Grund ihrer Konstitution — kaum als direktes Zwischenprodukt angesehen werden. Die Pyron-Stufe dürfte bei der Benzolring-Synthese ziemlich frühzeitig durchlaufen werden, jedenfalls vor dem eigentlichen „Aromatisierungs“-Schritt. (Exper. Cell Res., Suppl. 3, 102 [1955]). —Mö. (Rd 669)

„Trocknen“ von Mikroorganismen mit wasserfreiem Natriumsulfat als Mittel zu ihrer Konservierung wurde von H. Fink vorgeschlagen. Versetzt man z. B. 100 g Bäckerhefe mit 62 g Na_2SO_4 , so tritt zunächst Verflüssigung ein, dann aber wird die Masse wieder fest durch Kristallisation von $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$. Mit Kochsalz wird naturgemäß nur Verflüssigung beobachtet, andere Salze mit gestuftem Kristallwassergehalt, z. B. sek. Natriumphosphat lassen sich aber ebenfalls mit Erfolg verwenden. Die so erhaltenen „bröckelig bis pulverigen“ Produkte können einfach in Pulverflaschen aufbewahrt werden; sie zeigten auf Grund eingehender Untersuchungen auch noch nach mehreren Jahren keine Änderung der „biologisch-enzymatisch-genetischen Eigenschaften“. Die Brauchbarkeit des Verfahrens bei anderen Hefe-Arten ist unterschiedlich; Preßhefe läßt sich am besten, *Torula utilis* am schlechtesten konservieren. Bei Schimmelpilzen und Bakterien liegen noch keine endgültigen Ergebnisse vor. Doch vermutet der Autor, daß die Methode im allgemeinen für Bakterien ungeeignet ist, und diese möglicherweise sogar abgetötet werden, denn die Hefen erwiesen sich immer als Reinkulturen, obwohl gar keine strengen Sterilitätsbedingungen eingehalten worden waren. An sich ist die Methode nicht neu; mit Erfolg wurde sie bei tierischen Zellen, z. B. von F. Lindner²⁾ bereits vor 10 Jahren zur Konservierung von Pankreas-Drüsen (unter Erhaltung der Insulin-Wirkung), bisher aber noch nicht zur Konservierung von Mikroorganismen herangezogen. Die weitere Suche nach solchen Methoden ist immer noch aktuell, da selbst die als am schonendsten angesehene: die Gefriertrocknung, bei vielen Mikroorganismen kaum befriedigen kann, ja bei manchen sogar völlig versagt. (Naturwissenschaften 42, 538 [1955]). —Mö. (Rd 672)

¹⁾ S. diese Ztschr. 66, 575 [1954].

²⁾ Chronicle World Health Organization 11, Nr. 7, 153 [1948].

Literatur

Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., herausgeg. von A. Eucken. III. Band: Astronomie und Geophysik; herausgeg. von J. Bartels u. P. Ten Bruggencate. Springer-Verlag, Berlin. 1952. 795 S., 331 Abb., gebd. DM 248.—

Durch äußere Umstände verzögert liegt dem Referenten der Landolt-Börnstein, 3. Band zur Besprechung vor.

In der sechsten Auflage ist erstmalig ein Band Astronomie und Geophysik aufgenommen. Über sechzig Bearbeiter beteiligten sich am Zustandekommen dieses Bandes, und es war der Vorbereitung von G. Joos und den Herausgebern des Bandes, J. Bartels und P. Ten Bruggencate, gelungen, die zuständigsten Fachvertreter zu gewinnen. Im folgenden sei eine kurze Inhaltsübersicht gegeben:

Astronomie: Die astronomischen Instrumente, Meridiankreise bis zu den modernen Schmidt-Spiegeln, werden behandelt, und die Leistungsfähigkeit der einzelnen Instrumente an den diversen Sternwarten sind tabellarisch zusammengestellt. Es folgt ein Abschnitt über Orts- und Zeitbestimmungen und astrometrische Konstanten. Der Artikel „Häufigkeit der Elemente im Kosmos“ behandelt Meteorite, Eruptivgesteine, die Sonne, kosmische Materie, die Planeten, ihre Atmosphäre und Trabanten. Dem Sonnensystem (Sonne, Planeten, Monde, Kometen und Meteoren) sind 50 Seiten gewidmet. Es folgen Kapitel über Zustandsgröße und Strahlung der Sterne, Orte und Bewegung der Sterne. In den Kapiteln „die Sterntypen“ bis „Außergalaktische Nebel“ werden Probleme behandelt, die auch für den Nicht-astronomen von Interesse sind wie: Überriesen und Riesen, Novae, Supernovae, interstellares Gas und interstellarer Staub. Diese Schlagworte seien herausgegriffen, um einen Eindruck von der Vielseitigkeit dieser Abschnitte zu geben.

Geophysik: Den einleitenden Kapiteln über Schwerkraft, Erdfigur und Gezeitenkräfte folgt eines über Minerale und Gesteine. Unter anderem werden behandelt die radioaktiven Eigenschaften und Altersbestimmung der Minerale nach der Blei-, Helium-, Strontium-, Radiokohlenstoff- und Radiokalium-Methode.

Elastische, magnetische, elektrische und thermische Eigenschaften der Minerale werden ausführlich dargelegt, desgleichen der Erdkörper, seine Seismizität, sein Wärmefluß, sein Magnetismus und das tiefe Erdinnere.

In Artikel „Ozeanographie“ sind zu finden die physikalischen Eigenschaften des Meerwassers, Temperatur und Salzgehalt der Ozeane, die Gezeiten der Meere und die Eisverhältnisse an den Küsten. Jeder allgemein interessierte Naturwissenschaftler wird das Kapitel „Meeresoptik“ näher durchsehen, denn Fragen wie Reflexion an der Meeresoberfläche, Eindringen des Tageslichts, Durchsichtigkeit des Meerwassers, Sichttiefe und farbenerzeugende Faktoren sind offenbar für jedermann von Interesse.

Hydrographie und Meteorologie: Auch in diesen Abschnitten wird der Leser neben den üblichen Zusammenstellungen über Wasserhaushalt, Zusammensetzung und Temperatur der Atmosphäre usw. viele interessante Einzelheiten finden wie z. B. Winterstrenge oder beobachtete meteorologische Extremwerte. Ja man erhält sogar Auskunft, wo Wetterangaben zu erfragen sind und eine Zusammenstellung der deutschen und ausländischen meteorologischen Dienststellen.

Die Physik der höheren Atmosphäre enthält Kapitel über Ionosphäre, erdmagnetische Variationen und das Nachthimmelslicht. Da die Forschung sich sehr intensiv mit den Problemen der höheren Atmosphäre beschäftigt, so ist schon manches in diesem Abschnitt überholt. Der Stand der Dinge bis 1951/52 ist sehr gut wiedergegeben.