

I. A. CLAYTON, D. C. MARSHALL und D. L. WALKER, Birmingham (England): *Spannungsrelaxation von vernetzten Elastomeren.*

Es wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von rußgefüllten Kautschukvulkanisaten, die während der Spannungsrelaxation stattfindet, gemessen. Sie läßt Rückschlüsse auf die Verschiebung der Rußteilchen, die bei der Spannungsrelaxation stattfindet, zu. Eine zweite Versuchsreihe befaßte sich mit dem Einfluß der Vordehnung auf die Geschwindigkeit der Spannungsrelaxation und das Kriechverhalten bei rußgefüllten Vulkanisaten. Es wurden die von der Zeit abhängigen Spannungsrelaxationserscheinungen untersucht. Weitere Untersuchungen der Spannungsrelaxation wurden an rußgefüllten Neopren-Proben vorgenommen. Die Proben wurden Ultraschallschwingungen von 650 KHz und ca. 80 Watt in einem Ölbad ausgesetzt. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Spannungsrelaxation konnte nicht beobachtet werden, wenn von einem geringen Betrag der auf die Wärmewirkung während der Beschallung zurückzuführen ist, abgesehen wird.

F.R. GLOUDE R, Ahlen/Hann.: *Neues zur chemischen Analyse von Füllstoffen in Vulkanisaten.* (Mitteilg. aus dem chem. Laboratorium der Continental Gummi-Werke AG.)

Nach dem Aufschluß der Vulkanisat-Mischung in einem Gasstrom (z. B. Wasserstoff-Gas) kann aus dem Rückstand der Ruß durch Verglühen bestimmt werden. Gleichzeitig lassen sich Aussagen über die Art der verwendeten Ruße machen. Auf Grund der unterschiedlichen Glühverluste der Ruße kann eine Reihenfolge aufgestellt werden, wobei die Aktivität innerhalb dieser Gruppierung von Bedeutung ist. Weitere Schlüsse auf die Art der eingesetzten Ruße sind möglich bei Abwandlung der Prüfzeiten und Temperaturen, sowie auch bei Änderung der Gasatmosphäre.

Die Methode auf Rußbestimmung in Vulkanisaten läßt sich vor allem für Naturkautschuk, Butylkautschuk und Styrol-haltige Mischpolymerivate anwenden. Neoprene und Acrylnitril-haltige Mischpolymerivate zeigen zu große Blindwerte. Sie sind somit für diese Methode ausgeschlossen.

Im Zusammenhang mit der Rußbestimmung im Wasserstoffstrom ist gleichzeitig die ZnO-Bestimmung möglich. Aus der Asche wurde bei 950 °C das ZnO zu Zn reduziert und im Wasserstoffstrom abdestilliert. Aus der Differenz der Asche bei 950 °C und dem Rückstand nach der Rußbestimmung ergibt sich der ZnO-Gehalt.

W. GOMLICH, Hüls: *Copolymerivate aus Butadien und Vinylpyridin.*

Copolymerivate des Butadien mit Styrol und geringen Zusätzen von Vinylpyridin zeigen beachtliche Verarbeitungs- und Eigenschaftsverbesserungen. Hervorzuheben sind ausgezeichnete Eigenklebrigkeiten und gute Verschweißbarkeiten, wobei die für synthetische Kautschuktypen (z. B. Buna S) bekannten Eigenschaften nicht negativ beeinflußt werden. Ebenfalls als ganz ausgezeichnet werden die Alterungseigenschaften angegeben. Latices werden zur Verbesserung der Haftung zwischen Gummi und Kunstseide verwendet.

H. LUTTROPP, Schkopau: *Beitrag zur Thermovulkanisation von Buna.*

Als Thermovulkanisation wird die Vulkanisation bei Hitzeinwirkung ohne Schwefel-Zusatz bezeichnet. Sowohl Butadien/Styrol- als auch Butadien/Acrylnitril-Mischpolymerivate sowie das Butadien-Blockpolymerat lassen sich durch Hitzebehandlung vulkanisieren. Naturkautschuk läßt sich durch Thermovulkanisation nicht zu Weihgummi vulkanisieren. Die Untersuchungen ergeben, daß eine Temperatur von ca. 195 °C für synthetische Kautschuke allgemein am günstigsten für eine Thermovulkanisa-

tion ist. Aktivruße wirken aktivierend bei der Thermovulkanisation und bringen einzelne Eigenschaftsverbesserungen.

P. BAUMANN, Hüls: *Neue Kautschuksyntheseanlage der Bunaverke Hüls GmbH, Marl/Krs. Recklinghausen.*

Eine neue Syntheseanlage für Buna Hüls K (cold rubber), ein bei etwa +5 °C mit Redoxsystem polymerisiertes Butadien-Styrol-Emulsionscopolymerat, soll im Sommer 1958 in Betrieb genommen werden. Das zur Herstellung notwendige Butadien soll nach dem *Houdry*-Verfahren (*Houdry Process Corp.* und *Phillips Petroleum Comp.*) katalytisch aus n-Butan gewonnen werden. n-Butan fällt vor allem bei der Treibstoffveredlung an. Das bisher in Deutschland zur Butadien-Erzeugung angewandte Acetylen-Verfahren ist für die heutigen Verhältnisse unwirtschaftlich. Bei dem *Houdry*-Verfahren wird n-Butan zu Butadien dehydriert. Über einen Katalysator, eine mit 18% Chromoxyd aktivierte Spezialtonerde, wird bei 600 °C das n-Butan bei einem Druck von 0,15 atü geleitet, wobei sich neben Butadien vor allem auch Butylene und als Nebenprodukt Koks bilden. Der Koks schlägt sich auf dem Katalysator nieder und muß in einer Regenerationsperiode mit Luft wieder weggebrannt werden. Es ist dadurch ein Wechselspiel zwischen Dehydrierungsperiode und Regenerationsperiode notwendig. Durch 5 Dehydrierungsreaktoren und zeitliche Versetzung wird ein kontinuierlicher Fluß erreicht. Der Reaktionsablauf wird im einzelnen beschrieben. Die aus der Dehydrierung kommende, flüssige, etwa 13% Butadien enthaltende, C4-Fraktion wird mittels des sogenannten Kupferammoniumacetat-Extraktionsprozesses (CAA-Verfahren der *Esso-Research and Engineering Comp.*) aufgearbeitet. Hierbei wird das Butadien mit kalter Kupferammoniumacetat-Lauge selektiv aus dem C4-Kohlenwasserstoff-Gemisch herausgelöst. In einem Desorber wird das Butadien aus der Extraktionsflüssigkeit ausgetrieben. Nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wird das Butadien über eine Kolonne zu Reinbutadien destilliert. Die Polymerisation von Butadien und Styrol zum Buna Hüls K erfolgt bei +5 °C und einem Druck von 3,5 atü. Der Ansatz, Butadien, Styrol, Emulgatorlösung (Dresinate oder Harzseifen) Regler, (Dodecylmercaptan) und Oxydationsmittel (p-Menthanylhydroperoxyd) wird in einer Kesselbatterie bis zu einem Umsatz von 60% auspolymerisiert. Dann wird ein Unterbrecher (Natriumdimethyl-dithiocarbamat) zugegeben und die Polymerisation abgebrochen. Der entstandene Latex wird von monomeren Resten gereinigt, stabilisiert und mit Schwefelsäure und Kochsalz gefällt. Nach weiterer Aufarbeitung (Waschen, Trocknen der Krümel) werden Ballen gepreßt. Es sollen folgende Typen produziert werden: 1. Kaltkautschuk mit Phenyl-β-naphthylamin stabilisiert, 2. Kaltkautschuk, nicht verfärbend stabilisiert, 3. drei öoplastizierte Typen mit 25, 37 und 50 Teilen Öl auf je 100 Teile Kautschuk, 4. Latex für verschiedene Anwendungszwecke.

E. ARUNDALE und I. P. HAWORTH, Linden N. J., New York, N. Y. (USA): *Butylkautschuk – ein vielseitig verwendbarer Synthesekautschuk.*

Butylkautschuk wurde bisher wegen der hervorragenden Gasundurchlässigkeit und der Alterungsbeständigkeit nur als besonders geeignet für Kraftfahrzeugschläuche angesehen. Dennoch besitzt Butylkautschuk eine Reihe weiterer bemerkenswerter Eigenschaften die ihn für die Herstellung mancher anderen Artikel geeignet macht. So machen die Vortr. auf die Anwendung in der Elektroindustrie aufmerksam, wo bei der Kabelherstellung besonders die Ozon-Beständigkeit sowie die Isolationseigenschaften in geeigneten Mischungen hervortreten. Auch für hitze-, wasser- und wetterbeständige Artikel ist Butylkautschuk gut zu verwenden. (Die mitgeteilten Daten über Hitzebeständigkeit wurden im Laufe der Diskussion mehrfach bezweifelt). [VB 829]

Rundschau

Ein neues Prinzip der Ordnung von Strukturformeln von T. R. Norton erlaubt es, aus 1000 Verbindungen in 2–15 sec eine gewünschte Struktur auszusortieren. Jede Verbindung wird in Gruppen (Atome oder Atomgruppen) zerlegt. Jede Gruppe hat eine 3-stellige Kennzahl. Die einzelnen Gruppen einer Verbindung werden laufend durchnumeriert, die Stellungen der Gruppen zueinander durch Lokanten festgelegt. So kommen 7-stellige Zahlen zustande. Ihre 1. Stelle gibt den Lokanten der vorausgehenden Gruppe an, mit der die zitierte Gruppe verbunden ist. Die 2. Stelle gibt den eigenen Lokanten der Gruppe an. Die 3., 4. und 5. Stelle sind für Kennzahlen reserviert. Die 6. Stelle zeigt die

laufende Nr. der Gruppe an, an der die zitierte Gruppe hängt. An der 7. Stelle stehen die laufenden Nummern der Gruppen. 2-Chlor-4-isopropyl-benzoësäure hat die Chiffre:

00106 01 Benzol (106) Ifd. Nr. 1
21061 12 Benzol Lokant (2) eig. Lokant (1), Chlor (061), Verb. m. Gruppe (1) Ifd. Nr. 2
11304 13 Benzol Lokant (1) eig. Lokant (1), Säure (304) Verb. m. Gruppe (1) Ifd. Nr. 3
42003 14 Benzol Lokant (4) eig. Lokant iso (2) propyl (003) Verb. m. Gruppe (1) Ifd. Nr. 4

also 00106 01/21061 12/11304 13/42003 14/

Für den Beginn der Chiffrierung gibt es keine Regel, d. h., man kann die Verbindung von einem Ende zum anderen, oder von einer beliebigen Gruppe aus chiffrieren. Dies vereinfacht das System außerordentlich. Das Dow System hat ein Minimum an

Regeln, ist also leicht zu lernen. So bestechend diese Regelarmut ist, so hat sie den Nachteil, daß eine Verbindung auf verschiedene Arten chiffriert werden kann. Man kann die Verbindung mit Sicherheit nur nach den Kennzahlen aussortieren, muß demnach einen größeren Ballast in Kauf nehmen. Für das Suchen werden Electronic-Maschinen verwendet. Die üblichen IBM-Maschinen sind zur Not brauchbar, aber der Sortievorgang ist umständlich und zeitraubend. Das Dow System wurde an 15000 Karten erprobt. Für das Ausfüllen der Lochkarten wurden im Durchschnitt 1–2 min benötigt. (Chem. Engng. News 34, 2812 [1956]). —Gr.

(Rd 333)

Über π -Cyclopentadienyl-Verbindungen von Uran(IV) und Thorium(IV) berichten L. T. Reynolds und G. Wilkinson. UCl_4 reagiert mit Cyclopentadienyl-Na(I) in Tetrahydrofuran zu schwarz-rotem, kristallisiertem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ (II), das durch Sublimation bei $245^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr gereinigt wird. Ausbeute 85 %. Aus UCl_3 läßt sich mit I eine sehr luftempfindliche, thermisch instabile Verbindung $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ darstellen, die sich jedoch wegen Zersetzung nicht reinigen läßt. UO_2Cl_2 reagiert mit I nicht. Für die π -Bindung (*sandwich-type bond*) zwischen Ring und Metall führen die Autoren folgende Argumente an: II reagiert nicht mit FeCl_2 (wie z. B. die Cyclopentadienyle der Seltener Erden). Die Bildung von Ferrocen aus Metall-Cyclopentadienylen und FeCl_2 stellt einen empfindlichen Test und Beweis für ionenartige Bindung zwischen Metall und Ring dar. Weiterhin tritt, im Gegensatz zu σ -Cyclopentadienyl-Verbindungen, keine Reaktion mit Maleinsäureanhydrid ein. In Tetrahydrofuran-Lösung zeigt II nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, während mit AgClO_4 sofort AgCl gefällt wird. — Mit ThCl_4 und Überschuß von I entsteht ein weißes, reaktives, instabiles Sublimat (250°C , Hochvakuum), Ausbeute etwa 1 %, von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$, das nicht näher charakterisiert wurde. (J. inorgan. nuclear Chem. 2, 246 [1956]). —Gä. (Rd 324)

Plutoniumhexafluorid. Drei Arbeiten beschreiben die Darstellung von PuF_6 aus PuF_4 und Fluor, die im einfachsten Fall in einem Nickelrohr bei 600°C) oder aber in einer Spezialapparatur²⁾ bei 700°C umgesetzt werden. Die Umsetzung ist langsamer und die Ausbeuten sind geringer als bei der entsprechenden Herstellung von UF_6 . PuF_6 ist isomorph mit UF_6 und NpF_6 . Die frisch hergestellte Substanz ist bei -180°C rein weiß und kristallin, beim Umdestillieren wird sie leicht bräunlich und beim Stehen bei Zimmertemperatur tiefbraun. PuF_6 ist wesentlich instabiler als UF_6 und zerfällt leicht in F_2 und niedere Fluoride³⁾. Der Fp liegt beim Tripelpunkt des PuF_6 bei $50,7^\circ\text{C}$ (511 mm Hg), zieht aber über mehrere Grade; der Kp liegt bei $62,3^\circ\text{C}$, doch sublimiert PuF_6 unter Normaldruck bereits bei $56,5^\circ\text{C}$. —Eb. (Rd 346)

Ein neues Reagens zur Thorium-Bestimmung, m-Nitro-zimtsäure, schlagen M. R. Verma, K. C. Agrawal und S. D. Paul vor. Sie zeichnet sich gegenüber den herkömmlichen, in der quantitativen Analyse verwendeten Verbindungen dadurch aus, daß sie einen definierten Niederschlag gibt, der nicht in ThO_2 überführt werden muß; außerdem läßt sich Thorium so gut von den 3-wertigen Seltenern trennen. Das Thorium wird bei pH 2 bis 4 als körniger Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{m-Nitrozimtsäure})_4$ erhalten, mit Alkohol ausgewaschen und ausgewogen. Ti, Zr und Ce stören die Th-Bestimmung, da sie ebenfalls Niederschläge geben. (Nature [London] 178, 324 [1956]). —Gä. (Rd 337)

Den Fluor-Gehalt der Atmosphäre in der Nähe von Industriewerken, die Fluor-haltiges Erz oder Gestein verarbeiten, indizieren W. H. MacIntire, Mary A. Hardison und Della R. McKenzie mittels Moos oder mit 12,5 cm Rundfiltern, die mit Kalkmilch gesättigt waren. Die Testsubstanzen wurden in Baumwoll-, Nylon- und Dacron-Beuteln bzw. unter Blecheimern, gegen Regen geschützt, im Freien aufgehängt. Die Analysen zeigten, daß beide Test-Stoffe, wenn auch quantitativ nicht direkt miteinander vergleichbar (da verschiedene große Oberfläche und der eine neutral, der andere alkalisch) doch gleichlaufend maximale und minimale Fluor-Gehalte der Luft anzeigen. 100 g Moos zeigten z. B. innerhalb von 4 Wochen eine mittlere maximale Aufnahme von 3550γ Fluorid an, 8 Rundfilter dagegen 168γ , die mittlere minimale Fixierung betrug für Moos 2175γ , für Rundfilter 24γ . Das Fluor liegt meist in Form von HF, daneben aber auch als H_2SiF_6 und SiF_4 vor. (Agricul. a. Food Chemistry 4, 613 [1956]). —Gä. (Rd 342)

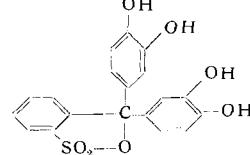
Brenzkatechinviolett zum Kationennachweis in der Papierchromatographie schlagen K. Marek und Ladislav Morávek vor. Der Farbstoff gibt mit einer Anzahl Kationen, besonders gut mit

¹⁾ C. J. Mandelberg, H. K. Rue, R. Hurst, G. Long, D. Davies u. K. E. Francis, J. inorg. nuclear Chem. 2, 358 [1956].

²⁾ E. Florin, I. R. Tannenbaum u. J. F. Lemons, ebenda 2, 368 [1956].

³⁾ B. Weinstock u. J. G. Malm, ebenda 2, 380 [1956].

3—6-wertigen Metallen wie z. B. Al, FeIII, SbIII, BiIII, ThIV, ZrIV, CrVI, MoVI, WVI, blaue bis violette Flecken, wobei die Nachweisgrenze im Chromatogramm oder im Papierelektropherogramm $0,1 \gamma$ beträgt. Einige 2- und 3-wertige Metallkatonen sind bis zu 1γ nachweisbar. Elemente mit vorwiegend nichtmetallischem Charakter wie z. B. As, reagieren nur schwach, einwertige Metalle nicht und von den 2-wertigen nur Erdalkalimetalle und Seltene Erden. Das neue Reagens ist empfindlicher als z. B. H_2S , Alizarin, usw. Es wird in 0,05 %iger Lösung angewendet. Die Reaktion ist stark pH -abhängig. Die schwach saure Reaktion auf Papier ist meist optimal. (Nature [London] 178, 102 [1956]). (Rd 314)



Amorphe, feinteilige Kieselsäure von niedrigem Schüttgewicht (60 g/l), die als Kautschukfüllstoff geeignet ist, wird erhalten, wenn man Wasserglas-Lösung (z. B. $d = 1,152$) und Säure (z. B. 2n HCl) getrennt, aber gleichzeitig zu einer Suspension von feinteiliger Kieselsäure in Wasser fließen läßt. Die Temperatur soll auf $50-85^\circ\text{C}$ (80°C), der pH -Wert auf 7-7,5 gehalten werden. Die in der Suspension vorgelegte, feinteilige Kieselsäure wirkt als strukturbestimmender Körper, der den ausfallenden Kieselsäure seine Struktur aufprägt. Für spezielle Verwendungszwecke, z. B. in der Kautschukindustrie, sind auch feinteilige Kieselsäuren mit geringem Gehalt an Calciumsilicat erwünscht. Man erzeugt sie nach dem vorliegenden Verfahren, indem man als strukturbildende Körper das feinteilige Calciumsilicat vorlegt. So hergestellte feinteilige Füllstoffe sind nach dem Waschen und Trocknen, ohne Mahlung verwendbar. (Silinwerk van Baerle & Co, DBP Anm. S. 35743 IV a/12 i). —Eb. (Rd 367)

Neues Düngemittelherstellungs-Verfahren. Ammoniumphosphatnitrat wird nach einem Verfahren der Tennessee-Valley-Authority in einem Arbeitsgang durch Neutralisieren eines 80 bis 93°C heißen Gemisches von $\text{Me}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ mit NH_3 hergestellt. Das gebildete Wasser wird durch die hohe Temperatur der exothermen Reaktion verdampft. Das geschmolzene wasserfreie Produkt enthält bei 76°C 0,2-0,6 % H_2O , bei 93°C 0,1 %. Das Düngemittel zeichnet sich durch hohen N-Gehalt aus; es ist ungefährlich zu lagern und zu handhaben. (Agric. Chemicals, 11, 83 [1956]). —Eb. (Rd 366)

In Pflanzen gebildete Opale, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, beobachtete F. Smithson. Nach seinen Befunden wird ein Teil der in den Böden vorgefundenen, opaleszenten Mineral-Teilchen bereits in der Pflanze gebildet. Mikroaufnahmen der Rückstände von mit Chromsäure behandelten Blättern von z. B. *Agrostis tenuis*, bzw. von Faulschlämmen, die aus dieser Pflanze entstanden, zeigen völlig Ähnlichkeit miteinander in Bezug auf optische Eigenschaften, Gestalt und Größe. Auch im Dung von grasendem Vieh werden solche Opale gefunden, die über das Gras in den Tierkörper und nach der Ausscheidung in den Boden gelangen. (Nature [London] 178, 107 [1956]). —Gä. (Rd 339)

Homogene Fäden aus Polyacrylnitril (I) und Naturseide (II) gewannen D. M. Cates und H. J. White jr.¹⁾. Beide Komponenten wurden zunächst jede für sich in 56 %iger ZnCl_2 -Lösung aufgelöst und nach Vereinigung in ein wäßriges Spinnbad ausfließen lassen. Nach Recken auf die flache Länge wurde getrocknet. Die erhaltene Faser ist völlig klar. Ihre mechanischen Eigenschaften liegen zwischen denen von (I) und (II), je nach dem Verhältnis von (I) und (II) zueinander. Das gilt auch ungefähr für die Farbstoffaufnahme, die Wasseraufnahmefähigkeit und den elektrischen Widerstand. Nur das Röntgenogramm von (I) ist ausgeprägter vorhanden. In der Faser werden diskrete Bezirke von (I) und (II) nebeneinander angenommen. Wasser übt mit zunehmendem Seidengehalt einen stärkeren Weichmachereffekt aus. (J. Polymer Sci. 20, 125-38 [1956]). —Se. (Rd 364)

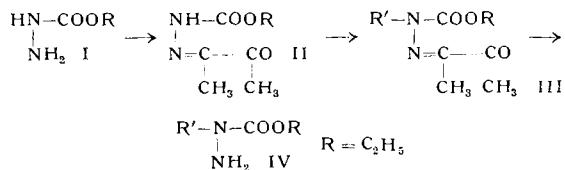
Den oxydativen Abbau von Polyäthylen (I) studierten H. C. Beachell und S. P. Nemphos. Die Reaktionsprodukte wurden vornehmlich infrarotspektrometrisch untersucht. Nach O_2 -Oxydation von (I) bei 150°C zeigten sich zunächst OH- und CO-Banden (3450 bzw. 1700 cm^{-1}), während eine C—O—C-Bande erst später erschien und einer sekundären Reaktion zugeschrieben wird. Kinetisch liegt eine Reaktion 2. Ordnung vor. Es wird angenommen, daß die Diffusion des gasförmigen O_2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Abbau des Polymeren ist. Bei Alterungsversuchen von (I) mit O_2 bei erhöhten Temperaturen ändern sich fast alle Banden außer der symmetrischen Deformations-

¹⁾ Vgl. auch (I) und Celluloseacetat, diese Ztschr. 68, 470 [1956].

schwingung bei 1270 cm^{-1} . Das Produkt wird dunkel, hart, spröde und völlig unlöslich. Bei über 200°C treten gasförmige und flüssige Zersetzungprodukte auf. Ozon greift (I) auch bei Zimmertemperatur rasch an. Die Art der Wirkung ist der von O_2 nahezu gleich. Rauchende Salpetersäure bewirkt bei tiefen Temperaturen vor allem Kettenabbrüche ($\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1645 cm^{-1}), in der Hitze wird die Nitrierung zur Hauptreaktion. (J. Polymer Sci. 20, 113-124 [1956]). —Se. (Rd 365)

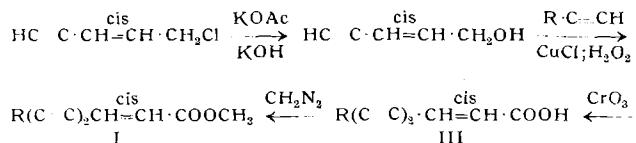
Kationenaustauscher variabler Kapazität und Vernetzung, die außerdem streng monofunktionell sind, stellen R. H. Wiley und Mitarbeiter her. Das Fest-Ion SO_3^- wird bereits vor der Polymerisation eingeführt. Austauscher dieser Art sind einmal durch Mischpolymerisation des Kaliumsalzes der p-Styrolsulfonsäure mit Styrol und Divinylbenzol in Dimethylformamid, zum anderen durch Mischpolymerisation von p-Sulfonanidstyrol mit Di-(p-Vinylphenyl)-sulfon in Dimethylformamid und nachträgliche schonende Hydrolyse mit salpetriger Säure zugänglich. Das Styrolsulfonat und das -sulfonamid werden aus β -Bromäthylbenzol durch Chlorosulfonierung und Umsetzen mit KOH bzw. mit NH_3 und KOH gewonnen; das Sulfon fällt bei der Herstellung des Sulfonamids als Nebenprodukt an. (J. physic. Chem. 60, 533 [1956], J. Amer. chem. Soc. 76, 720 [1954], 78, 2169 und 2171 [1956]). —He.

Aza-aminosäureester, bisher unbekannte Aminosäure-Analoga, synthetisieren *K. Ronco, B. Prijs und H. Erlenmeyer* über folgende Stufen:



Es entstanden so Phenylalanin- ($R' = \text{Benzyl}$; K_p 80–85 °C/
0,01 mm; Ausbeute 47 %) und Alanin-Analoge ($R' = \text{CH}_3$; K_p
40 °C/0,05 mm; Ausbeute 34 %). Die Alkylierung von II verlief
nicht direkt, sondern in beiden Fällen nur über das in Aceton
suspendierte Kalium-Salz (aus II und metallischem Kalium in
Xylool). Die Spaltung von III mit H_2O lieferte als Nebenprodukt
schwer hydrolysisbares Di-N-benzyl-N-carbäthoxyhydrazon des
Diacetyls. Die Verbindungen stellen potentielle Aminosäure-
Antagonisten dar. (Helv. chim. Acta 39, 1045, 1253 [1956]. —GÄ.
(Rd 338)

Die Synthese von *Lachnophyllum*-(A)- und *Matriaria*-(B)-Ester und eines dritten (C) natürlichen Polyacetylen-esters gelang I. Bell, E. R. H. Jones und M. C. Whiting auf dem angegebenen Weg:



(A: R = CH₃CH₂CH₂—; B: R = CH₃CH=CH—; C: R = CH₃C=C—).

Mischschmelzpunkt, UR- und IR-Spektrum und analytische Daten stimmten mit den natürlichen Derivaten völlig überein. (Chem. and Ind. 1956, 548). —Gä. (Rd 322)

Derivate des Benzimidazols und analoger Ringsysteme beeinflussen den Einbau von Glycin, wie *E. F. Gale* und *J. C. Folkes* bei zerkleinerten Staphylokokken-Zellen fanden. Dabei erwies sich die Substitution in 1- und 6-Stellung als besonders wesentlich. So konnte 5,6-Dimethylbenzimidazol — die bekannte Komponente von Vitamin B₁₂ — als starker Hemmstoff erkannt werden. Seine Wirkung ließ sich durch Substitution in 1-Stellung, z. B. mit dem Allyl-Rest sogar noch 50fach steigern. Andererseits ergab die Einführung einer Amino-Gruppe in 6-Stellung den Glycin-Einbau fördernde Derivate, unter denen bis jetzt 6-Amino-4-oxy-benzimidazol und 6-Amino-4-oxy-benztriazol höchste Aktivität zeigten. Beide Verbindungen waren auch in der Lage, die Wirkung der hemmenden Benzimidazol-Derivate zu unterbinden. (Biochemic. J. 64, 4P [1956]). — Mö. (Rd 359)

Die Isolierung eines neuen Senföles, des m-Methoxy-benzylisothiocyanats, aus *Limnanthes douglasii*-Samen gelang M. G. Ettlinger und A. J. Lundein. Bei Mazeration von Blättern oder Samen von *L. douglasii* entsteht durch Wirkung eines Enzyms, das auch das Glucosid Sinigrin in Allyl-isothiocyanat

aufspalten kann, ein Senföl, C_9H_9ONS , $K_{p,045}$ 105—106 °C, $n_{D}^{25,4}$ 1,5867, λ_{max} 274, 291 $\mu\mu$ (Trimethylpentan), das als m-Methoxy-benzylisothiocyanat identifiziert wurde. Die Synthese gelang durch Umsetzung von m-Methoxy-benzylamin mit CS_2 in wäßriger KOH, -Behandlung mit $ClCO_2C_2H_5$ und anschließend mit KOH. Der m-Methoxy-benzylthioharnstoff aus synthetischem und natürlichem Material waren identisch (F_p 102 °C). (J. Amer. chem. Soc. 78, 1952 [1956]). —Ma. (Rd 313)

Asymmetrische Synthesen durch einen optisch aktiven Katalysator gelangen S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi und Y. Fujii. Die Autoren synthetisierten optisch aktive Amine und Aminosäuren unter der Annahme, daß optisch aktive biologische Verbindungen durch asymmetrische Struktur von Enzym-Proteinen hervorgerufen werden. Mit dem asymmetrischen Katalysator — einem Palladium-Protein-Komplex (aus PdCl_2 adsorbiert an Seidenfibrin und Reduktion mit H_2 in CH_3OH bei 50°C , 80 atm) — gelang die Darstellung optisch aktiver Glutaminsäure aus α -Acetoximino-glutarsäure-diäthylester (in CH_3OH , 50°C , 80 atm) zu 39 %; von Phenylalanin aus α -Acetoximino-phenylpropionsäure-äthylester (in CH_3OH , 70°C , 90 atm) zu rd. 50 % bzw. aus 4-Benzyliden-2-methyl-oxazolon-(5) (in CH_3OH , 75°C , 90 atm); von Diphenyl-äthylendiamin aus α -Benzidoxim (in ammoniakal. CH_3OH , 80°C , 80 atm) zu 60 %. Die erhaltenen Produkte wurden papierchromatographisch, IR-spektroskopisch, durch Drehung und den F_p bestimmt. (Nature [London] 178, 323 [1956]). —Gä.

Über einen ungewöhnlichen Fall spontaner Spaltung in optische Antipoden berichten K. Vogler und M. Kofler beim 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin („Noludar“, W. Z.), bei dem die Antipoden im festen Zustand Mischkristalle bilden. Rund 400 Kristallisationen (in Butanol, Aceton, Essigsäure, Äthanol, H_2O , HCCl_3 oder CH_3OH) führen zu den optisch aktiven, reinen Antipoden, z. B. (+)-Antipode $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 124^\circ$, Fp 84 °C, 3 g aus 20 kg inaktivem Material. Das Vorliegen eines Racemates bzw. Konglomerates in festem Zustand wurde durch Aufnahme des Schmelzpunktendiagrammes ausgeschlossen. Die Racemisierungsgeschwindigkeit ist in Alkalien momentan (20°C), in Acetat-Lösung oder H_2O beträgt die Halbwertszeit dagegen 36 h (50°C) bzw. 260 h (5°C). Der (+)-Antipode ist hypnotisch (intravenös am Kaninchen) aktiver als der (-)-Antipode. (Helv. chim. Acta 39, 1387 [1956]). — GÄ. (Rd 340)

Apiose in Hevea brasiliensis fand A. D. Patrick. Durch Extraktion frischer, bei 90 °C getrockneter *Hevea*-Rinde mit 0,2 n H₂SO₄, Behandeln mit BaCO₃ und weiterer Extraktion des Filtrates mit Äthanol konnte papierchromatographisch durch Vergleich mit authentischer Apiose (hydrolytisch aus Petersilie-Apiin [Merck]) neben anderen Zuckern (Maltose, Fructose, Mesoinosit u. a.) und durch Säulenchromatographie (Cellulose-Pulver) Apiose festge-

$$\begin{array}{c}
 \text{cis} \\
 \text{R}(\text{C}-\text{C})_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH} \\
 \downarrow \text{MnO}_2 \quad \text{II} \\
 \text{cis} \\
 \text{R}(\text{C}-\text{C})_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}
 \end{array}$$

stellt werden, die als Phenyl-osazon charakterisiert wurde. Da Apiose das gleiche C-Gerüst wie Isopren besitzt, werden innerhalb des Pflanzenstoffwechsels Übergänge von Apiose in 5 C-Zwischenprodukte bei der Isopren-Synthese durch Kondensations- und Reduktionsreaktionen in Erwägung gezogen. Interessant ist, daß aus *Hevea*-Rinde und *Hevea*-verwandten Pflanzen durch Extraktion mit CCl_4 , Versifung und Extraktion mit Äther Stoffe gewonnen werden können, die den charakteristischen Geruch frischer Petersilie besitzen. (Nature [London] 178, 216 [1956]. — GÄ. (Bd 341)

Die Totalsynthese des Scopolamins und Scopins beschreiben G. Fodor und Mitarb. 3(α)-Hydroxy-tropen-(6) bzw. dessen Trifluoracetyl-Derivat wurde mit Trifluorperessigsäure zu Scopol-acetat¹⁾ oxydiert, das durch Kunz-Hydrolyse (Aceton-Lösung, 1 Äquivalent in NaOH, 20 °C, 2 d) kristallisiertes Seopin (Fp, 76 °C) und etwas Oscin lieferte. Seopin-hydrochlorid wurde durch 4-tägiges Behandeln mit Acetyl-tropasäurechlorid (Überschub) bei 60 °C in Nitrobenzol-Suspension in Acetylscopolamin überführt, das durch Entacytylieren (1 nHCl, 20 h, 30 °C) Scopol-amin-hydrochlorid ergab. Die Trennung von Seopin (und Oscin) gelang chromatographisch an einer Cellulosepulver-Säule. Fp, R_f-Wert und Elementar-Analyse stimmten mit dem natürlichen (\pm)-Scopolamin überein. (Chem. and Ind. 1956, 764). —Gä. (Rd 235)

Die Biosynthese von Lignin mit Meerrettich-Enzym-Peroxydase und Eugenol als Substrat läuft weder im Zell-freien System noch mit kristallinem Enzym und Peroxyd ab. Es zeigte sich jedoch, daß schon Zellwandmaterial (das noch Peroxydase enthält) die

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 188 [1956].

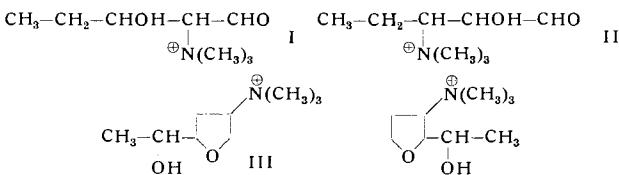
Polymerisation der wahrscheinlich zunächst gebildeten reaktiven Semiechinone ebenso stark katalysiert wie intakte Zellen. Die Katalyse kann danach durch eine spezifische Polymerase oder durch Cellulose oder andere Polysaccharide der Zellwände bewirkt werden. S. M. Siegel fand nun, daß in Modellsystemen aus Eugenol, Enzym und Peroxyd nur bei Zusatz von Filtrerpapier oder Methylcellulose Chloroform- und Äthanol-unlösliche, Lignin-artige Produkte gebildet wurden, und zwar in Mengen von 12 bis 25 mg/g Filtrerpapier, bzw. zu rd. 1,2%, während bei Verwendung von Methylcellulose die Dioxan-lösliche Lignin-Fraktion 40% betrug. Der Einfluß anderer Polysaccharide sowie synthetischer Polymerer, Mucoproteine und Synthese-Fasern soll untersucht werden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 1753 [1956]). —Gä.

(Rd 343)

Die Struktur eines neuen Aminozuckers, der vor 2 Jahren von R. E. Strange und J. F. Powell¹⁾ im Hydrolysat eines „Sporen-Peptids“ entdeckt und kurz darauf von C. S. Cummins und H. Harris²⁾ in den Zellwänden verschiedener Bakterien nachgewiesen wurde, konnte von R. E. Strange als die eines 3-O- α -Carboxy- α -ethylhexosamins wahrscheinlich gemacht werden. Dafür spricht besonders die Unempfindlichkeit gegenüber starken Säuren und die Abspaltung von Propionsäure bei Einwirkung von Jodwasserstoff und rotem Phosphor. Ein erst kürzlich von M. J. Crumpton und D. A. L. Davies³⁾ in einem spezifischen Polysaccharid von *Chromobacterium violaceum* festgestellter Aminozucker ist übrigens nicht mit ihm identisch. (Biochemie. J. 64, 23P [1956]). —Mö.

(Rd 360)

Muscarin, ein Alkaloid aus Fliegenpilzen, das bereits seit 100 Jahren bearbeitet wird und dem Kögl und Mitarb.⁴⁾ die Konstitution I oder II zuerteilt, wurde von C. H. Eugster erneut einer genauen Bearbeitung unterzogen. Struktur I und II wurden durch Abbauversuche widerlegt. Muscarin enthält keine Aldehydfunktion, CrO_3 -Oxydation lieferte Essigsäure, dagegen keine Propionsäure, wie I und II erfordern. Vergleichende Untersuchungen an Modellsubstanzen und Abbauversuche am Muscarinchlorid (aus 124 kg Pilzen wurden durch 500000-fache Anreicherung 260 mg Muscarinchlorid gewonnen) führten zur Konstitution III — weniger wahrscheinlich IV. Pyrolyse des Chlorides ergab Normuscarin und CH_3Cl . „Desoxymuscarin“ (aus Muscarinchlorid, PBr_3 und LiAlH_4) liefert durch CrO_3 -Oxydation Propionsäure, Muscarinchlorid selbst durch Acetylieren das entspr. Acetyl-Derivat; die OH-Gruppe muß also sekundär und an einer Seitenkette sitzen. Die Kalischmelze ergab Trimethylamin. Pt-H_2 oder BH_3 spalten den Äther-Ring nicht, Dinitrophenylhydrazin in 2 n H_2SO_4 bleibt ohne Einfluß auf Muscarin und Normuscarin.



(Helv. chim. Acta 39, 1002, 1023 [1956]). —Gä. (Rd 334)

Für eine „gezielte“ Synthese gewisser Carcinostatica hat jetzt H. Holzer theoretische Grundlagen geschaffen. Nachdem erkannt worden war, daß Na-Jodacetat die Vermehrungs- und Wachstumsgeschwindigkeit bestimmter Carcinom-Zellen dadurch verlangsamt, daß es auf Grund seiner Reaktion mit den SH-Gruppen der Triosephosphat-Dehydrase spezifisch die Glykolyse hemmt⁵⁾, war es naheliegend, auch die Wirkung bekannter Carcinostatica (mit Ausnahme bestimmter Antibiotica, Hormone und solcher Verbindungen, die den Nucleotid-Stoffwechsel beeinflussen) auf diesen Mechanismus zurückzuführen. Tatsächlich erwiesen sich die meisten Carcinostatica der N-Lost-, Chinon- und Äthylenimin-Reihen als starke irreversible Hemmstoffe der Triosephosphat-Dehydrase, und zwar dadurch, daß sie mit den SH-Gruppen des Enzyms zu S-Alkyl-Verbindungen reagieren. Für die carcinostatischen Äthylenimin-Verbindungen im besonderen konnte festgestellt werden, daß sie nicht nur spezifisch die Glykolyse hemmen, sondern daß diese Hemmung auch tatsächlich durch Blockierung der Triosephosphat-Dehydrase zustandekommt. Überdies zeigte sich eine Zunahme ihrer Aktivität mit steigender H^+ -Konzentration. Letzteres dürfte therapeutisch sehr wesentlich sein, da der pH -Wert in den interzellulären Räumen von Tumorgewebe durch die starke Milchsäure-Bildung niedriger liegt als bei normalem

¹⁾ Biochemic. J. 58, 80 [1954].

²⁾ Ebenda 57, XXXIII [1954]; J. Gen. Microbiol. 13, III [1955].

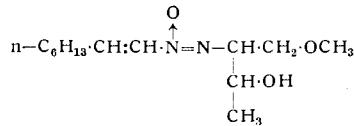
³⁾ Biochemic. J. 64, 22 P [1956].

⁴⁾ F. Kögl u. H. Veldstra, Liebigs Ann. Chem. 552, 1 [1942].

⁵⁾ H. Holzer, J. Haan u. D. Pette, Biochem. Z. 327, 195 [1955]; siehe diese Ztschr. 68, 129 [1956].

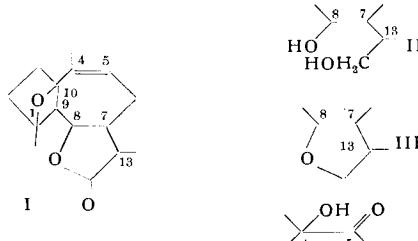
Gewebe. Nach diesen Befunden erscheint es nunmehr möglich, für die Synthese der auf diesem Wege wirksamen Carcinostatica aus der reinen Empirie herauszukommen und definierte Bedingungen festzulegen: a) irreversible Reaktion mit SH-Gruppen, b) spezifische Reaktion mit Triosephosphat-SH, c) Einführen von Gruppen, die bevorzugte Resorption im sauren Milieu ermöglichen. (H. Holzer, G. Sedlmayr u. A. Kemnitz, Biochem. Z. 328, 163 [1956]). —Mö. (Rd 362)

Die Struktur des Elaiomycins, eines tuberkulostatisch wirkenden Antibiotikums, das kürzlich von T. H. Haskell, Q. Bartz und Mitarb.¹⁾ isoliert worden ist, konnte jetzt von C. L. Stevens, B. T. Gillis, J. C. French und T. H. Haskell aufgeklärt werden. Die für seine Konstitution:



charakteristische α , β -ungesättigte Azoxy-Gruppierung wurde bisher in der Natur nicht gefunden: lediglich das Vorkommen der aliphatischen Azoxy-Gruppe im Macrozamin, einem toxischen Glykosid aus der australischen Pflanzenfamilie *Macrozamia*, war durch B. W. Langley, B. Lythgoe und N. V. Riggs²⁾ bekannt geworden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 3229 [1956]). —Mö. (Rd 356)

Die Struktur des Arborescins (I), einem neuen Sesquiterpen aus *Artemisia arborescens* L. (isoliert von A. Weizmann und A. Meisels, J. Amer. chem. Soc. 75, 3865 [1953]) wurde von Y. Mazur und A. Meisels aufgeklärt. I (Fp 145 °C, $[\alpha]_D + 63^\circ$, CHCl_3) ist eine neutral reagierende Substanz. Die Doppelbindung wurde durch Bildung eines Dibromides bewiesen (Fp 123 °C). Das γ -Lacton macht sich durch eine starke Bande bei 1770 cm^{-1} im IR-Spektrum bemerkbar. Außerdem führte alkalische Hydrolyse zum wasserlöslichen Salz. Behandlung mit 20% H_2SO_4 führte zu einem



1,10-Diol (Fp 174 °C). Reduktion mit LiAlH_4 lieferte ein Diol (II) vom Fp 162 °C, das mit p-Toluulsulfochlorid/Pyridin einen Diäther (III), $K_{p0,01}$ 125–130 °C, ergab. Dehydrierung von I mit Schwefel führte zum 1,4-Dimethyl-7-äthyl-azulen. Die dreifach substituierte 4,5-Doppelbindung wurde bewiesen durch Behandlung von I mit OsO_4 /Dioxan und Oxydation des entstandenen Diols mit CrO_3 , wobei die Gruppierung IV entstand. I ist wahrscheinlich isomer mit dem von Herout und Sorm³⁾ aus *Artemisia absinthium* L isolierten Pro-chamazulenogen (Fp 133–135 °C, $[\alpha]_D - 49^\circ$). (Chem. and Ind. 1956, 492). —Gä. (Rd 327)

Hypoxanthin ist das Coenzym einer Fettsäure-Dehydrase, die Stearinsäure in Ölsäure umwandelt und desgleichen in andere höhere gesättigte Fettsäuren eine Doppelbindung spezifisch in 9,10-Stellung einführt. A. Jacob erkannte zunächst⁴⁾, daß die durch Adenosin katalysierte Reaktion ein komplexes Enzym-System erfordert, das im Cytoplasma von Leberzellen lokalisiert ist. Außer der eigentlichen Dehydrase sind zwei Enzymproteine notwendig; die letzteren haben offenbar die Bedeutung, Adenosin erst in eine wirksame Verbindung umzuwandeln, da vorherige Inkubation von Adenosin mit gereinigten Präparaten der beiden Proteine das System aktiviert. Es gelang nun, als wirksame Komponenten in den beiden Protein-Präparaten Adenosin-desaminase bzw. Nucleosid-phosphorylase nachzuweisen, die Adenosin nach Desaminierung zu Inosin in Hypoxanthin + Ribose-1-phosphorsäure spalten. Von den beiden letzteren war nur Hypoxanthin in Kombination mit der eigentlichen Dehydrase enzymatisch aktiv. Seine Wirkung ist spezifisch, da es durch andere Coenzyme wie Cozymase oder Codehydrase II, nicht ersetzt werden konnte. Damit wird Hypoxanthin zum 2. Mal die Rolle eines Coenzyms

¹⁾ Antibiotics, Chemotherapy 4, 141, 338 [1954].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 2311. Macrozamin ist β -Primerveroxylyoxyazoxymethan; soeben wurde auch Glucosyl-oxyazoxymethan aus einer australischen Zikade isoliert. (N. V. Riggs, Chem. a. Ind. 1956, 926).

³⁾ V. Herout u. F. Šorm, Coll. Trav. chim. Tchécosl. Cem. Commun. 19, 792 [1954].

⁴⁾ C. R. hebd. Soc. Biol. 147, 1044 [1953].

zugeschrieben — erstmals hatten es J. Fridovich und P. Handler⁵⁾ als ein solches der Sulfit-Oxydase erkannt. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 242, 2181 [1956]). —Mö. (Rd 318)

Eine bisher unbekannte biochemische Reaktion des Zimtaldehyds fanden S. L. Chen und H. J. Peppier, als sie auf diesen gärende Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*, Mutante 3212) einwirken ließen und dabei das Auftreten eines unangenehmen Geruchs feststellten. Der Träger desselben wurde mittels N₂-Durchströmen und Auffangen in einer mit festem CO₂ gekühlten Vorlage isoliert (Ausbeute aus 5 l-Ansatz: 1—2 cm³ in 12 h) und durch UV-Spektrum, Schmelzpunkt und das Dibrom-Derivat als Styrol identifiziert. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob seine Bildung über Zimtsäure (ein bekanntes biochemisches Reaktionsprodukt des Zimtaldehyds) und anschließende Decarboxylierung oder durch direkte Abspaltung von Ameisensäure zustandekommt. Jedenfalls war es bisher nicht möglich, die beiden Säuren (auch in Spuren) nachzuweisen. (J. biol. Chemistry 221, 101 [1956]). —Mö. (Rd 361)

Selenat kommt biologisch in „aktiver Form“ vor, die dem „aktiven Sulfat“⁶⁾ analog gebaut ist, und offenbar durch das gleiche Enzym-System (mit Hilfe von Adenosintriphosphorsäure) gebildet wird, wie L. G. Wilson und R. S. Bandurski zeigen konnten. Dies geht insbesondere daraus hervor, daß bei gleichzeitiger Zugabe von Selenat und Sulfat ersteres als kompetitiver Antagonist des letzteren fungiert. Die aktivierende Reaktion dürfte außerdem in beiden Fällen keine einfache Reaktion sein, sondern müßte in 2 Teilreaktionen aufgespalten werden, da aus Leber zwei (für sich allein inaktive) Enzym-Proteine abgetrennt werden könnten. Als Cofaktoren sind Mg²⁺ und Cystein notwendig, während sich Be²⁺ als Hemmstoff (Antagonist des Mg²⁺) erwies. (Arch. Biochem. Biophys. 62, 503 [1956]). —Mö. (Rd 358)

Eine neue Gruppe hochwirksamer Lokalanästhetika, und zwar Alkoxy-Derivate des Diphenylcarbaminsäure-diäthylaminoäthylesters, beschreiben K. Palát, A. Sekera und Č. Vrba. Die Stoffe werden hergestellt aus Mono- oder Dialkoxy-diphenylaminen, die mit Phosgen in die entspr. Carbaminsäurechloride umgewandelt wurden. Diese lieferten bei der Reaktion mit Na-diäthylaminoäthanat die pharmakologisch wirksamen (als Hydrochloride getesteten) Endprodukte. Die anästhetische Wirkung wurde mit Standardproben von Cocain und Novocain verglichen. Als aktivste Komponente erwiesen sich bisher die m-Butoxy-Derivate, deren Wirksamkeit die des Cocains 76 mal (Mono-m-Butoxy-Derivat) bzw. 33 mal (Bis-m-Butoxy-Derivat) übertrifft. Die Verbindungen sind durch ihre starke Wirksamkeit weuig toxisch: z. B. ist die Mono-m-Butoxy-Verbindung bei 8facher bzw. 14fach größerer Wirksamkeit 5 mal weniger toxisch als Cocain und um 20 % weniger toxisch als Novocain. (Experientia 12, 273 [1956]. —Gä. (Rd 328)

Ein Bakterium, das nicht den „normalen“ Tryptophan-Abbau (Bildung von Indol, Indolessigsäure usw., Kynurenin, Anthranilsäure usw.) auszuführen vermag⁷⁾, wurde jetzt in *Bacterium violaceum* durch Ch. Mitoma, H. Weissbach und S. Udenfriend gefunden. Aus Tryptophan erzeugt es vielmehr 5-Oxytryptophan und 5-Oxyindol-brenztraubensäure (vielleicht auch 5-Oxyindolessigsäure). Es wird vermutet, daß die beiden letzteren als Vorstufen für den von *B. violaceum* synthetisierten Farbstoff, das Violacein, dienen; in diesem Farbstoff ist eine 5-Oxyindol-Komponente vorhanden⁸⁾. (Arch. Biochem. Biophys. 63, 122 [1956]). —Mö. (Rd 357)

Spezifische Entkopplung der oxydativen Phosphorylierung durch Progesteron, fanden R. Wade und H. W. Jones jr. Seine Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, daß es in ähnlicher Weise wie 2,4-Dinitrophenol durch Förderung der Adenosintriphosphorylase eine starke Abnahme der Adenosintriphosphorsäure-Konzentration auslöst. Andere ähnliche Sterine erwiesen sich als unwirksam. (J. biol. Chemistry 220, 553 (s. a. 547) [1956]). —Mö. (Rd 363)

Kristallisierte Phosphoglyeerinsäure-Mutase, eines der wenigen Glykolyse-Enzyme, das bisher den Anreicherungsversuchen widerstanden hatte und noch nicht kristallisiert erhalten worden war, konnte jetzt von V. W. Rodwell, J. C. Towne und S. Grisolia aus Fleischmanns Bäckerhefe in einer Ausbeute von 50 %(!) isoliert werden. Das genau ausgearbeitete Verfahren besteht in Extraktion, verschiedenen Ammonsulfat-Fällungen, Aceton-Fällung und mehrfacher Kristallisation aus Wasser. Die seiden-

⁵⁾ Federation Proc. 14, 214 [1955].

⁶⁾ P. W. Robbins u. F. Lipman, siehe diese Ztschr. 68, 594 [1956].
⁷⁾ Über eine in gleicher Richtung erfolgte pathogene Umstellung des normalen Tryptophan-Stoffwechsels bei Säugetieren, siehe diese Ztschr. 68, 595 [1956].

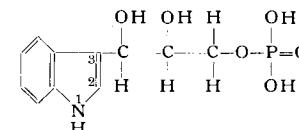
⁸⁾ R. J. S. Beer, B. E. Jennings u. A. Robertson, J. chem. Soc. [London] 1954, 2679.

glänzenden Kristalle erwiesen sich als homogen in der Ultrazentrifuge und ergaben bei der Aktivitätsbestimmung in einem mit (Mutase-freier) Enolase gekoppelten Enzymsystem (Extinktionsmessung der entstehenden Phosphoenol-brenztraubensäure bei 240 mμ) eine Wechselzahl von 41500 Molen Substrat/min/10⁶ g Enzymprotein. (Biochim. biophysica Acta 20, 394 [1956]). —Mö. (Rd 316)

Ein spezifischer biologischer Test mit Armpolypen (*Hydrae*) auf in 6-Stellung substituierte Adenin-Derivate wurde von R. G. Ham, R. Eakin, Ch. G. Skinner und W. Shive entwickelt. Er beruht auf der Hemmung, die diese Verbindungen auf die Regeneration der Tentakeln (nach Abschneiden der ursprünglich vorhandenen) ausüben. Besonders 6-(ω-Phenylalkyl)-aminopurine zeigen hohe Aktivität; sie ist für das Methyl-Derivat 30 mal größer als für Adenin (das mit 5 Mol/cm³ totale Hemmung ergibt) und steigt bei der Verlängerung der Alkyl-Kette, um im Heptyl-Derivat sogar einen 5000 mal höheren Wert zu erreichen. Die Hemmung ist also hochspezifisch, kann kaum durch Beeinflussung allgemeiner Stoffwechselvorgänge zustande kommen, sondern dürfte einen einzelnen — wahrscheinlich mit der Zellteilung zusammenhängenden — fundamentalen Stoffwechselprozeß blockieren. In diesem Zusammenhang erscheint es achtlich, daß der kürzlich entdeckte pflanzliche Zellteilungsfaktor Kinetin (6-(2-Furyl)-aminopurin)¹⁾ im *Hydra*-Test nur eine relativ geringe Aktivität (die 20-fache des Adenins) aufweist. (J. Amer. chem. Soc. 78, 2648 [1956]). —Mö. (Rd 317)

Tumorwachstumshemmende Wirkung von Alkylsulfonaten beobachteten A. Haddow und W. C. J. Ross. Im Hinblick auf eine Reaktionsmöglichkeit (Alkylierung) von Amino-Gruppen biologischer Systeme mit 2-Chloräthyl-methansulfonat (I), CH₃SO₂OCH₂CH₂Cl, wurde diese Verbindung am Walker-Carcinom der Ratte getestet. I hemmt bei einmaliger intraperitonealer Verabreichung (20 mg/200 g Tier) oder täglicher oraler Zufuhr (10 mg/Ratte/Tag) das Wachstum der festen wie der Ascites-Form des Tumors für die Versuchsdauer (13 Tage), ohne das Knochenmark wesentlich zu beeinflussen. Die cytotoxische Aktivität zeigen auch das Fluor-Analogon und Äthylenmethansulfonat. I bildet ein farbloses Öl, C₃H₇O₃SCl, K_{p14} 134—135 °C, n_D²⁵ 1,4571. Es wird durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Methansulfonylchlorid in Pyridin-Lösung bei 0 °C erhalten. Die Darstellung der 2-F-Verbindung gelingt analog; C₃H₇O₃SF, K_{p18} 130 °C, n_D²⁵ 1,4150. (Nature [London] 177 995 [1956]). —Ma. (Rd 312)

Indol-3-glycerinphosphorsäure als Zwischenprodukt der Indol-Synthese in *Bacterium coli* wurde von Ch. Yanofsky isoliert. Die Existenz eines solchen, und zwar phosphorylierten Zwischenprodukts war bereits wahrscheinlich, als die Notwendigkeit von zwei (durch fraktionierte Ammonsulfat-Fällung trennbaren) Protein-Fraktionen aus *B. coli* (A und B) und die Beteiligung von 5-Phosphoribosyl-1-pyrophosphorsäure²⁾ (unter Abspaltung von Pyrophosphorsäure) bei der Indol-Bildung aus Anthranilsäure erkannt worden war³⁾. Die Konstitution des Zwischenprodukts wurde sichergestellt: 1) Ähnlichkeit des Adsorptionsspektrums mit dem des Indols, 2) Zersetzung durch schwache Säure bei Zimmertemperatur, 3) Abspaltung von Indol und Phosphorsäure in der Hitze, 4) Spaltung mit Enzym B in Indol und Triosephosphorsäure, 5) Oxydation mit Perjodat zu Indol-3-aldehyd. Besondere Beachtung verdient, daß sowohl C-Atom 2 als 3 im Indol-Ring aus dem Ribose-Derivat stammen. Dies steht im Einklang mit früheren Versuchen, wonach das aus ¹⁴COOH-Anthraniäure gebildete Indol nicht radioaktiv ist. Das neue Zwischenprodukt der Indol-Synthese ist ganz analog gebaut wie eine Vorstufe des Histidins: Imidazol-glycerinphosphorsäure⁴⁾. Es drängt sich die Annahme auf, daß auch das neue Indol-Derivat eine ähnliche Reaktionsfolge zu durchlaufen vermag wie das Imidazol-Derivat. Dabei müßte Tryptophan gebildet werden.



Dies könnte ein neuer, direkter Weg der Tryptophan-Synthese sein, der den bekannten, über Indol und seine Reaktion mit Serin führenden, zu umgehen in der Lage wäre. (Biochim. biophysica Acta 20, 438 [1956]). —Mö. (Rd 315)

¹⁾ S. diese Ztschr. 67, 536 [1955]; 68, 358 [1956].

²⁾ Über die Bedeutung von 5-Phosphoribosyl-1-pyrophosphorsäure im Zuge der Purin-Synthese, siehe diese Ztschr. 67, 681 [1955].

³⁾ S. z. B. Ch. Yanofsky, Biochim. Biophys. Acta 16, 594 [1955].
⁴⁾ B. N. Ames u. H. K. Mitchell, J. biol. Chemistry 212, 687 [1955].