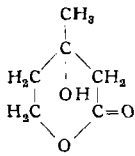


Ein neuer Acetat-ersetzender Faktor bei Milchsäurebakterien (Teststamm: *Lactobacillus acidophilus* ATCC 4963) wurde von L. D. Wright, E. L. Cresson, G. D. E. MacKae, C. H. Hoffman, D. E. Wolf und K. Folkers<sup>1)</sup> in „distiller's solubles“ aufgefunden und konnte in hochgereinigter Form, wenn auch nicht kristallisiert, isoliert werden. Seine Konstitution klärten D. E. Wolf, C. H. Hoffman, P. E. Aldrich, H. R. Skeggs, L. D. Wright und K. Folkers auf durch Nachweis der OH- und Lacton-Banden im IR-Spektrum, potentiometrische Titration und Rücktitration und besonders durch Darstellung des kristallisierten Amids mit Benzhydrylamin (Elementaranalyse, C-Methyl-Bestimmung), als  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -valeriansäurelacton (Trivialname „Divalonsäurelacton“): Endgültig wurde der Aufbau synthetisch, durch partielle Reduktion von  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methylglutarsäure, bewiesen. Die Verwandtschaft des neuen Faktors mit dieser als Cholesterin-Vorstufe bekannten Säure legte die Vermutung nahe, daß auch ihm eine solche Funktion zukommt. P. A. Tavormina, M. H. Gibbs und J. W. Huff konnten dies tatsächlich in Versuchen mit Zell-freien Rattenleber-Homogenaten und 2-<sup>14</sup>C- $\beta$ , $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -valeriansäurelacton zeigen. Im Vergleich mit anderen Cholesterin-Vorstufen ergab sich überdies (wenn man nur einen der optischen Antipoden als biologisch aktiv ansieht, wie es bei *L. acidophilus* der Fall ist), daß der neue Faktor fast quantitativ in Cholesterin eingebaut wird, während dies mit  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methylglutarsäure nur zu 0,16% und mit  $\beta$ , $\gamma$ -Dimethylacrylsäure zu 3,8% geschieht. Damit kann er weit eher als direkte Vorstufe des Cholesterins angesehen werden als diese beiden Verbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 78, 4499, 4498 [1956]). —Mö. (Rd 407)



Funktionen des Carnitins sind jetzt auch bei Vögeln, Säugetieren und Menschen gefunden worden; bisher war lediglich seine Bedeutung als Wachstumsvitamin für einige wenige Insekten bekannt<sup>2)</sup>. S. Liébecq-Hutter<sup>3)</sup> beobachtete zuerst die Wachstumssteigerung auf in vitro gezüchtetes Schienbein- und Schenkel-Knorpelgewebe von Hühnerembryonen. Diese Ergebnisse wurden von F. Kieny<sup>4)</sup> auch bei der Züchtung in synthetischen Nährlösungen bestätigt; dabei zeigte sich weiterhin, daß Carnitin die Wachstumswirkung der *p*-Aminobenzoesäure<sup>5)</sup> vollkommen ersetzen kann, da gleichzeitige Gabe der beiden Wachstoffs keine größeren Effekt als ihre alleinige verursacht. Wichtig ist die Feststellung von R. Charlier<sup>6)</sup> über eine gesteigerte Sekretion des Pankreas bei Injektion von Carnitin. F. Binon und G. Dellour<sup>7)</sup> fanden einen schon normalerweise recht hohen Carnitin-Gehalt im Pankreas-Sekret, der sowohl durch Stimulation mit Sekretin, als auch durch Injektion von Carnitin noch gesteigert werden konnte. Schließlich ergab sich auch in klinischen Versuchen beim Menschen ein stark pankreotroper Effekt des Carnitins (P. Aubert, J. André, M. J. Dallemagne und E. Philippot<sup>8)</sup>). —Mö. (Rd 408)

IR-Spektren hochgelierter Gummis kann man nach Angaben von B. M. Mitzner erhalten. Krümeliges opakes Polybutadien, das in fast allen üblichen Solventien unlöslich ist, wird sehr durchsichtig, wenn man es zwischen zwei Platten preßt. Sowohl NaCl- wie AgCl-Platten aus zerlegbaren Spektrometer-Zellen können dazu verwandt werden (Stärke rd. 2 mm; Vorsicht beim Zusammen-drücken). Bei AgCl empfiehlt sich ein Einsatzrahmen, um ein Verbiegen der Platten zu verhindern. Zu quantitativen Untersuchungen ist das Verfahren nur begrenzt brauchbar. (J. Polymer. Sci. 21, 323 [1956]). —Se. (Rd 438)

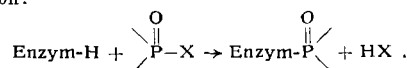
Den Einfluß verschiedener Kristallinität auf die Eigenschaften von Nylon (66 und 610) untersuchten H. W. Starkweather und Mitarb. an amorph abgeschreckten und dann getemperten Filmen. Zunehmende Kristallinität erhöht die Härte, Steifheit und Reißfestigkeit, während Stoßfestigkeit und Nachgiebigkeit verringert werden („yielding point“ höher). Unterhalb 7% kristallinen Anteils wird die Steifheit sehr gering, hingegen die Nachgiebigkeit außerordentlich groß. Ein gewisser Prozentsatz an Kristallordnung scheint demnach für die Querstabilität des Molekelverbandes entscheidend, um überhaupt die Kennzeichen der „kristallinen“ Eigenschaften hervorzurufen. Das Mol-Gewicht (A = 12000, B = 23000) beeinflußt eindeutig nur die Stoßfestigkeit, die bei B über

doppelt so groß ist wie bei A. Die Wasseraufnahme ist dem amorphen Anteil proportional. Verschiedene Feuchtigkeitsgehalte üben auf die Eigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallinität keine Wirkung aus, obwohl die Steifheit, absolut genommen, geringer wird. Sphärolithe verringern die Stoßfestigkeit des Materials. (J. Polymer Sci. 21, 189—204 [1956]). —Se. (Rd 423)

Die durch  $\gamma$ -Bestrahlung von Fleisch auftretenden unangenehmen Gerüche werden z.T. durch Sulfide bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  bedingt. E. P. Marbach und D. M. Doty bestimmen diesen Schwefelwasserstoff durch Kondensation mit N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin zu Methylenblau, das spektrophotometrisch ausgemessen wird: Durch das bestrahlte (<sup>60</sup>Co-Quelle), in Wasser dispergierte Fleisch wird ein  $\text{N}_2$ -Strom geleitet (2 h, 65 °C), der das  $\text{H}_2\text{S}$  oder andere flüchtige (organische) Schwefel-Verbindungen in eine Vorlage mit alkalischer  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Lösung ( $\text{pH}$  13) überführt. Dann wird mit dem salzsauren Diamin und mit Reissners Reagens (salpetersaure  $\text{FeCl}_3$ -Lösung) der Farbstoff entwickelt und dessen Intensität colorimetrisch bei 665 m $\mu$  gemessen. Es lassen sich so 2–16  $\gamma$   $\text{H}_2\text{S}$  quantitativ nachweisen. Schwefel liegt im  $\gamma$ -bestrahlten Fleisch wahrscheinlich nicht als  $\text{H}_2\text{S}$ , sondern in Form flüchtiger Schwefel-Komplexe vor. Es zeigte sich weiterhin, daß bei Bestrahlung mit 2–4  $\cdot 10^6$  r etwa 1–4  $\gamma$   $\text{H}_2\text{S}$ /g Fleisch gebildet werden; bei fettem Fleisch entsteht weniger  $\text{H}_2\text{S}$  als bei magerem. — Diese Untersuchungen besitzen Bedeutung im Hinblick auf die (kalte) Sterilisation von Fleisch und Fleischprodukten. (J. Agric. Food Chem. 4, 881 [1956]). —Gä. (Rd 445)

Über die Darstellung von  $\epsilon$ -Caprolactonen berichten D. M. Young, F. Hostettler, L. C. Shriver und R. W. MacLaughlin.  $\epsilon$ -Caprolactone sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Urethan-Derivaten. Sie lassen sich aus billigen Kresol- und Xylol-Gemischen gewinnen. Die Darstellung gelingt in hohen Ausbeuten durch Umwandlung der Phenol-Gemische in die Cyclohexanone und anschließende Oxydation mit Peressigsäure zu den substituierten Caprolactonen. (Chem. Engng. News 34, 4890 [1956]). —Ma. (Rd 431)

Die Anticholinesterase-Aktivität von Di-n-propyl-2,2-dichlorvinylphosphat (I) und dessen Reaktionsmechanismus mit Esterasen untersuchte B. J. Jandorf. I gehört weder zur Klasse der hydrolyselabilen Säureanhydride (Typ: Tetraäthylpyrophosphat), noch zu der der systemischen Insektizide (hydrolysestabil; Typ E 605), die erst durch biochemische (oxydative) Veränderungen in aktive Inhibitoren überführt werden; es reagiert sofort mit Chymotrypsin und Cholinesterasen im Molverhältnis 1:1, ein Beweis für die Reaktion:



Die Reaktionsprodukte, phosphoryliertes Chymotrypsin bzw. Enzym und Dichloracetaldehyd konnten analytisch identifiziert werden. Die Reaktivität von I gegenüber Esterasen einerseits und die Stabilität der P—OCH-Bindung gegen Hydrolyse andererseits ist bis jetzt noch nicht völlig klar; jedenfalls bietet die Annahme eines polarisierenden Effektes der  $\text{CCl}_2=\text{CH}$ -Gruppe auf den Rest der Molekel keine ausreichende Erklärung. (J. Agric. Food Chem. 4, 853 [1956]). —Gä. (Rd 444)

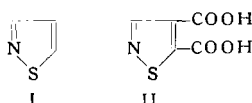
„Sex-Chromatin“ in den Zellkernen als weiteres Hilfsmittel in der forensischen Chemie zur post-mortem-Geschlechtsbestimmung. A. D. Dixon und J. B. D. Torr berichten über Versuche zur Geschlechtsbestimmung von Gewebe, das einige Wochen in physiologischer Kochsalz-Lösung, in Wasser, an trockener oder feuchter Luft oder im Boden zerfiel. Kleine Gewebeproben (Haut, Muskel, Knorpel, Zahnmark) wurden periodisch entnommen und auf das Vorhandensein von Sex-Chromatin, das nur in weiblichen Zellkernen existiert, untersucht (Chromatin = leicht färbbares Fibrillennetzwerk im Zellkern). Bis zu 4 Wochen post mortem konnte so Sex-Chromatin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Geringe Hautfragmente (z. B. am Skalp), sogar Haare (von deren Wurzeln Epithelzellen benutzt wurden) reichten aus, um — nach histologischer Präparierung — auf Chromatin untersucht werden zu können. (Nature [London] 178, 797 [1956]). —Gä. (Rd 446)

Eine Trennung organischer Basen durch Chromatographie ist nach M. Schmall, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer durch Ausnutzung der unterschiedlichen  $\text{pK}$ -Werte der einzelnen Basen möglich. Auf einem Papierstreifen wird eine Reihe von 1 cm breiten Pufferzonen durch Tränken mit starken Pufferlösungen

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc., im Druck.  
<sup>2)</sup> Siehe diese Ztschr. 64, 571 [1952]; 67, 314, 335 [1955].  
<sup>3)</sup> Voeding 76, 791 [1955].  
<sup>4)</sup> C. R. heb. Séances Acad. Sci. 243, 320 [1956].  
<sup>5)</sup> M. Kieny, ebenda 236, 1920 [1953].  
<sup>6)</sup> Arch. internat. Pharmacodyn. 106, 184 [1956].  
<sup>7)</sup> Experientia 12, 357 [1956].  
<sup>8)</sup> Im Druck, zitiert bei <sup>7)</sup>.

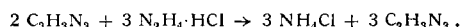
in der Reihenfolge abnehmender  $p_H$ -Werte hergestellt. Zwischen diesen Zonen bleiben jeweils 2 cm breite Zonen unbehandelt, um ein Vermischen der Puffer zu vermeiden. Auf den an der Luft getrockneten Streifen wird dann an dem Ende, an dem sich der Puffer mit dem größten  $p_H$ -Wert befindet, eine Lösung des Basengemisches in Chloroform oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel aufgegeben. Entsprechend der unterschiedlichen Basenstärke bilden die einzelnen Basen in den verschiedenen Pufferzonen Salze und werden dort zurückgehalten. Es gelingt auf diese Weise in manchen Fällen, Substanzen, die sonst nur geringe Unterschiede in den  $R_f$ -Werten zeigen, auch bei ungünstigen Mengenverhältnissen scharf voneinander zu trennen. Auf die Möglichkeit, Substanzen mit saurem Charakter analog zu trennen, wird hingewiesen. Ferner wird ein halbquantitatives Verfahren zur Bestimmung der Mengen der voneinander getrennten Stoffe durch Reflexionsmessung an den entwickelten Flecken beschrieben. (Analytic. Chem. 28, 1373 [1956]). —Bd. (Rd 440)

**Ein neues einkerniges heterocyclisches System, Isothiazol**, beschreiben A. Adam und R. Slack. Während die beiden möglichen Benz-isothiazole schon länger bekannt sind, gelang die Herstellung von Isothiazol (I) und verschiedenen Derivaten erst jetzt. Oxydation von 5-Aminobenz-1,2-isothiazol mit alkalischem  $KMnO_4$  gab die 4,5-Dicarbonsäure II, Fp 145 °C, die sich beim Erhitzen zur Monocarbonsäure, Fp 162 °C, decarboxylierte; Methylester, Fp 55 °C; Hydrazid, Fp 176 °C (Zers.); Azid, Fp 32 °C; Benzylurethan, Fp 101 °C; Amin, Fp 45 °C; I, Kp 770

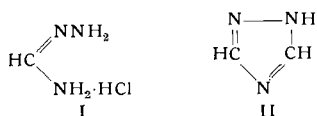


113 °C,  $C_3H_3NS$ , aus dem Amin durch Diazotierung und Behandlung mit unterphosphoriger Säure erhalten, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von Pyridin-ähnlichem Geruch, die mit  $HgCl_2$  und Platinchlorwasserstoffsäure kristallisierte Derivate gibt. (Chem. and Ind. 1956, 1232). —Ma. (Rd 433)

**Eine neue Synthese von 1,2,4-Triazolen** beschreiben C. Grundmann und R. Rätz<sup>1)</sup>. Wird sym. Triazin mit Hydrazin-monohydrochlorid in absolutem Alkohol erhitzt, so entstehen in fast theoretischer Ausbeute 1,2,4-Triazol und  $NH_4Cl$ :



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in 2 Stufen: 1. Spaltung von 1 Mol Triazin zu Formamidrazon-hydrochlorid (I), 2. Reaktion von I mit 1 Mol Triazin zu 1,2,4-Triazol (II). Die Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig. Z. B. erhält man mit Methylhydrazin-monohydrochlorid 1-Methyl-1,2,4-triazol, mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-1,2,4-triazol in guter Ausbeute. Hydrazin-

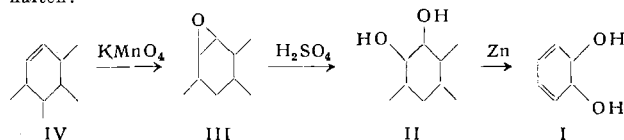


dihydrochlorid reagiert ganz anders unter Bildung eines Adduktes,  $C_3H_3N_2 \cdot N_2H_4 \cdot 2 HCl$ , vielleicht des Dihydrochlorids von 1,2-Dihydro-2-hydrazino-1,3,5-triazin. (J. org. Chemistry 21, 1037 [1956]). —Ma. (Rd 434)

**Prüfung von zentralnervös angreifenden Substanzen durch Netzbau-Änderung von Spinnen.** Da Spinnen auf viele zentralnervös angreifende Substanzen in ihrem Netzbau empfindlich und recht spezifisch reagieren, hat P. N. Witt einen pharmakologischen Test darauf aufgebaut. Die Netzbau-Veränderungen nach Verabreichung verschieden hoher Dosen von Mezkalin, Scopolamin, 1-Phenyl-2-methylaminopropan, Coffein, Strychnin, Lysergsäurediäthylamid, einem Phenothiazin- und einem Barbitursäure-Derivat u. a. werden beschrieben. Nach niedrigen Dosen beobachtete man eine Veränderung der Proportionen des Netzes. Die Abweichungen können in Zahlen ausgedrückt und mit statistischen Methoden ausgewertet werden. Nach hohen Dosen wurden weitgehend verzerrte Netze beobachtet. (Arzneimittelforsch. 6, 628 [1956]). —Wi. (Rd 453)

**Die Synthese von „Benzoglykol“**, trans-5,6-Dihydroxy-cyclohexadien-1,3 (I) gelang erstmals S. Takei und Mitarb. durch Entchlorieren von 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexandiol-1,2 (II) mit Zn-Staub. II wurde über 1,2-Oxido-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan

(III) aus 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-1 (IV) durch  $KMnO_4$ -Oxydation und anschließende Hydrolyse mit 50proz.  $H_2SO_4$  erhalten:



I ist in  $H_2O$  und Alkohol löslich, Fp 73–74 °C (Benzol). Absorptionsmax.:  $\lambda_{max} = 262 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,49$ . Mit Entwässerungsmitteln (z. B.  $CaCl_2$ ) entsteht aus I Phenol, katalytische Hydrierung ( $Pd-BaSO_4$ ) führt zum bekannten trans-Cyclohexandiol-1,2. Die Glykol-Spaltung liefert nicht den erwarteten cis,cis-Muconaldehyd, sondern die trans-trans-Verbindung (Fp 121 °C) und eine neue isomere cis-trans-Form (Fp 99 °C, gelbe Nadeln), die durch Jod und Licht in die trans-trans-Form übergeht. Die neue Verbindung dürfte eine Rolle bei der Benzol-Umwandlung im Tierkörper spielen, wo bei Benzol-Fütterung im Harn Phenole und trans-trans-Muconsäure auftreten. (Chem. Ber. 89, 263, 2224 [1956]). —Gä. (Rd 414)

**Eine neue Methode der Peptid-Synthese** beschreiben J. Kollonitsch, A. Hajos und V. Gabor. Aminosäureester geben mit Thiohohlensäure-S-phenylester-chlorid N-[Phenyl-mercapto-formyl]-aminosäureester, deren Verseifung und Chlorierung ( $PCl_5$ ) zum entspr. Säurechlorid führt. Diese können mit weiteren Aminosäureestern zu N-PhMF-Peptidestern umgesetzt werden. Die PhMF-Gruppe wird dann oxydativ ( $H_2O_2$ , Benzopersäure,  $O_3$ ) entfernt. Es ließen sich so z. B. Glycyl-glycin, Glycyl-DL-alanin (48 %), L-Glutamyl-L-tyrosin (30 %) darstellen. Statt des Phenyl-Restes läßt sich noch vorteilhafter die Benzyl- und Butyl-Gruppe verwenden, da hiermit auch Aminosäuren selbst oder auch ihre Anionen acylierbar sind, was mit PhMF-Chlorid nicht gelingt. Die N-BzMF-Aminosäuren lassen sich mit  $SO_2Cl_2$  in die entspr. Chloride überführen, während die N-CbO-Aminosäuren mit  $SO_2Cl_2$  die Leuchtsäuren Anhydride liefern. (Chem. Ber. 89, 2288, 2293 [1956]). —Gä. (Rd 402)

**Häm in ist einer der aktivsten Hemmstoffe des Luciferase-Systems** in Bakterien (*Achromobacter fischeri*), da es sich nach M. J. Cormier, J. R. Totter und H. H. Rostorfer spezifisch mit der eigentlichen Apo-Luciferase zu einem Hämoprotein verbindet. Dies folgt besonders daraus, daß Vorinkubation von Häm in und Luciferase die Hemmung steigert, und daß die Wirksamkeit des Hämins (bezogen auf aktive Luciferase) auch in unreinen Präparaten immer die gleiche ist. Die Hemmung wird durch BAL teilweise aufgehoben. Ob dem neuen Hämoprotein irgend welche enzymatischen Eigenschaften zukommen, ist unbekannt (Arch. Biochem. biophysica 63, 414 [1956]). —Mö. (Rd 427)

**8-Oxy-7-methylguanin, ein bisher unbekanntes menschliches Stoffwechselprodukt**, von dem normalerweise etwa 1 mg/Tag, bei Leukämie, Polycythemia vera, und akuter gichtiger Arthritis jedoch die 2- bis 3-fache Menge im Harn ausgeschieden werden, wurde von B. Weismann und A. B. Gutman zunächst papierchromatographisch (als „Fleck K“) entdeckt und dann durch Ionenaustauschchromatographie rein dargestellt. Seine Konstitution ergab sich eindeutig durch Elementaranalyse, Abbau und Ähnlichkeit des Spektrums zwischen  $pH$  0 und 9 mit dem des 8-Oxyguanins. (Federation Proc. 15, 381 [1956]). —Mö. (Rd 375)

**7-Azatriptophan wird statt Tryptophan schnell und quantitativ in Bakterien-Eiweiß eingebaut**, wie Versuche von A. B. Pardee, V. G. Shore und L. S. Prestidge mit dem radioaktiv markierten Analogon an wachsenden *Escherichia coli* (19–2)-Zellen zeigten. Die gebildeten Zellen enthalten eine Reihe von Enzymen überhaupt nicht (!), andere jedoch, z. B. Serin-Desaminase oder Ureidobernsteinsäure-Synthetase, sind sogar aktiver als in normalen Zellen. Dadurch werden frühere Befunde verständlich, nach denen 7-Azatriptophan Tryptophan kurzfristig als Wachstoffsstoff ersetzen kann, das Wachstum aber aufhört, wenn Ribonucleinsäure, Protein und Zellzahl sich etwa verdoppelt haben. (Biochim. biophysica Acta 21, 406 [1956]). —Mö. (Rd 429)

**Ein neuer Insulin-Antagonist**, der die besonders bei Ketosis gefährliche Resistenz gegenüber Insulin hervorruft, wurde von D. W. Stetten jr. aus dem Blut ( $\alpha$ -Globulin-Fraktion) in Ketosis befindlicher Diabetiker in geringer Menge erhalten. Er konnte als ein abnormes, gegen Trypsin ziemlich beständiges Protein von hohem Molekulargewicht charakterisiert werden, ist kein Lipoprotein und mit keinem der bekannten hochmolekularen Insulin-Antagonisten identisch (Insulin-Antikörper, Insulinase,

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 67, 350 [1955].

Hormone aus Nebenniere und Hypophyse). Der neue Antagonist wird nur während der Ketosis im Blut angetroffen und verschwindet bei erfolgreicher therapeutischer Behandlung. (Chem. Engng. News 34, 4612 [1956]). —Mö. (Rd 428)

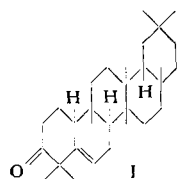
**Die Phosphorylierung von Glucose** gelingt auch mit Aneurintriphosphorsäure<sup>1)</sup> anstelle von Adenosintriphosphorsäure als Phosphat-Donator, wie H. Greiling und L. Kiesow bei Verwendung eines ATP-freien Enzympräparates aus Rattenleber fanden. Es muß darauf hingewiesen werden, daß chromatographisch völlig reine Aneurintriphosphorsäure verwendet wurde, und zwar im Hinblick auf die vielen Effekte (z. B. starke cocarboxylatische Wirkung), die ihr anfänglich zugeschrieben worden sind, die aber auf Verunreinigung mit nieder-phosphorylierten Aneurin-Derivaten zurückgeführt werden konnten. (Z. Naturforsch. 11 b, 491 [1956]). —Mö. (Rd 426)

**Cytidindiphosphatglycerin und Cytidindiphosphatribit als neue Nucleotide** wurden von J. Baddiley, J. G. Buchanan, B. Carss und A. P. Mathias in *Lactobacillus arabinosus* gefunden. Ihre Konstitution wurde im besonderen dadurch erkannt, daß sie durch das Gift von *Crotalus atrox* in Cytidin, Phosphorsäure und Glycerin-phosphorsäure bzw. Ribit-1(?)-phosphorsäure gespalten werden konnten. Die biologische Bedeutung der beiden Nucleotide, besonders der Ribit-Verbindung, ist noch unbekannt. (Biochim. biophysica Acta 21, 191 [1956]). —Mö. (Rd 409)

**Eine Wuchsstoff-Funktion des m-Inosits** konnte H. De Robichon-Szulmajster bei Versuchen mit bestimmten Pyrimidin-Mutanten von *Saccharomyces cerevisiae* aufdecken. Er erwies sich in Anwesenheit von Uracil oder Orotsäure als zusätzlicher Wuchsstoff notwendig, während er bei Ersatz des Pyrimidins durch Cytosin, Uridin oder Uridylsäure überflüssig ist. m-Inosit wird also offenbar in irgend einer Weise (als Coferment?) bei der Synthese der Nucleoside aus den Pyrimidinen benötigt. Seine Konstitutions-Spezifität erwies sich auch in dieser neuen Eigenschaft als recht hoch; unter vielen geprüften Cycliten zeigten nur Seylo- und Epimeso-Inosose hohe Aktivität. (Biochim. biophysica Acta 21, 313 [1956]). —Mö. (Rd 410)

**Ein durch die „Energie-reiche“ Adenosintriphosphorsäure aktiviertes hämolytisches System** untersuchten B. A. Borek und M. Bovarnick. Vor 2 Jahren war ein solches erstmals von J. C. Snyder, M. R. Bovarnick, J. C. Miller und R. S. Chang<sup>2)</sup> für Kaninchen-Erythrocyten im Hämolyat derselben entdeckt worden. Jetzt konnte aus dem letzteren ein Faktor angereichert werden, der in Gegenwart von  $Mg^{2+}$  und verschiedenen Nucleotiden, unter denen Adenosintriphosphorsäure das aktivste ist, auch menschliche Erythrocyten bei physiologischen Bedingungen hämolytisiert. Adenosintriphosphorsäure wird während der Hämolyse nicht abgebaut; sie dient offenbar als Cofaktor für den aus Hämolyat hergestellten Faktor, der als ein die Erythrocyten-Membran (in irgend einer noch unbekannten Weise) veränderndes SH-Ferment erkannt wurde. Denn SH-Glutathion aktiviert das System, während SS-Glutathion, bestimmte Schwermetalle und Monojodessigsäure hemmend wirken. (J. Gen. Physiol. 40, 121 [1956]). —Mö. (Rd 411)

**Die Konstitution von Alnusenon, einem neuen Typ eines pentacyclischen Triterpens**, klärten F. S. Spring, J. M. Beaton, R. Stevenson und J. L. Stewart auf. Aus Erlenrinde ist ein ungesättigtes Keton, Alnusenon (= Glutinin),  $C_{30}H_{48}O$ , isoliert worden, dessen



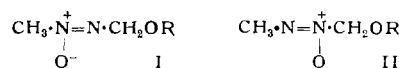
Konstitution als I ermittelt werden konnte. I ist ein Glied der biogenetischen Kette, die  $\beta$ -Amyrin, Taraxerol (Taraxeron) und Friedelin verbindet. (Chem. and Ind. 1956, 1054). —Ma. (Rd 403)

**Glucosyl-oxy-azoxy-methan, als Bestandteil von Cycas circinalis-Samen**, identifizierte N. V. Rigg. Aus dem wäßrigen Samenextrakt wurde eine in Nadeln kristallisierende Verbindung,  $C_8H_{16}O_7N_2$ , Fp. 154°C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} -44^\circ$ , isoliert, die ein Tetraacetyl-Derivat,  $C_{16}H_{24}O_{11}N_2$ , Fp. 137°C, gab und 2 Mol Perjodat unter Bildung von 1 Mol starker Säure verbrauchte.

<sup>1)</sup> L. Velluz u. Mitarb., C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 735 [1948]; s. a. diese Ztschr. 63, 150, [1951].

<sup>2)</sup> J. Bacteriol. 67, 724 [1954].

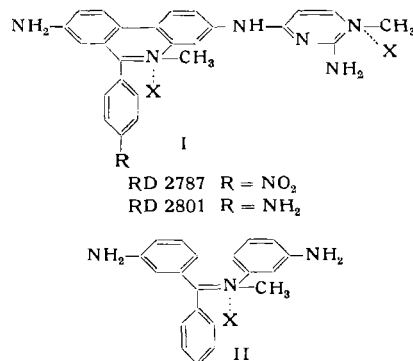
HCl-Hydrolyse lieferte D-Glucose, 1 Mol Formaldehyd und 1 Mol  $N_2$ . Die UV-Absorption war fast mit der von Macrozamin,  $\beta$ -Primverosyl-oxyazoxy-methan, identisch, so daß der neuen Verbindung die Konstitution eines Glucosyl-oxy-azoxy-methans (I oder II,  $R = C_6H_{11}O_5$ ) zukommt. Sie ist anscheinend mit dem von



Nishida und Mitarb. aus *Cycas revoluta* Thunb. isolierten Cycasin identisch. Der Glucose-Rest in I hat Pyranose-Struktur. (Chem. and Ind. 1956, 926; Bull. agric. chem. Soc., Japan, 19, 77 [1955]). —Ma. (Rd 382)

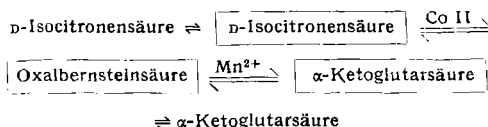
**Genrogenin und Correllogenin, zwei Sapogenine**, isolierten H. A. Walens, S. Serota und M. E. Wall aus den Knollen von *Dioscorea spiculiflora*, einer Pflanze, die im südlichen Mexiko wächst. Die beiden Sapogenine kommen immer zusammen mit Diosgenin und Yamogenin vor und machen 15–25% des gesamten Sapogenin-Gehaltes aus. Die Substanzen sind isomer mit Botogenin (12-Oxo-diosgenin). Genrogenin,  $C_{27}H_{40}O_4$ , Fp. 215–16°C,  $[\alpha]_D^{25} -57^\circ$  ( $CHCl_3$ ) wurde nach chemischen Reaktionen und Infrarot-Spektrum als 5-20a, 22 $\alpha$ , 25 $\nu$ -Spirosten-3 $\beta$ -ol-12-on bestimmt. Correllogenin,  $C_{27}H_{40}O_4$ , vom Fp. 209–11°C,  $[\alpha]_D^{25} -69^\circ$ , als 5-20a, 22 $\alpha$ , 25 $\nu$ -Spirosten-3 $\beta$ -ol-12. Die Substanzen können als Ausgangsmaterial für Steroidhormone Bedeutung bekommen. (J. Amer. chem. Soc. 77, 5196 [1955]). —Wi. (Rd 452)

**Verbindungen mit prophylaktischer Wirkung gegen Trypanosomen-Infektionen bei Rindern** synthetisierten T. J. Walkins und G. Woolfe. Aus einer Verbindungsreihe I zeigten zwei Substanzen RD 2787 und RD 2801 bei Mäusen nicht nur eine große therapeutische Wirkung, wie das seit 1952 bekannte „Ethidium“ II, sondern auch einen stärkeren prophylaktischen Effekt als man bisher an anderen Substanzen beobachten konnte. Gegenwärtig werden RD 2787 und RD 2801 in Afrika an Rindern auf ihre Wirksamkeit



gegen *Trypanosoma congolense* und *Trypanosoma vivax* geprüft. In einem Versuch schützte eine einzige Dose von 2 mg/kg Rinder mindestens 6 Monate lang vor Infektionen; die Versuche werden fortgeführt. (Nature [London] 178, 368 [1956]). —Wi. (Rd 454)

**Identität von Isocitronensäure-Dehydrase und Oxalbernstensäure-Decarboxylase** wurde von J. Moyle und M. Dixon festgestellt. Erstere wurde nach klassischen Methoden rein dargestellt und durch Ultrazentrifugieren, Elektrophorese und Diffusion als einheitlich befunden (Reinheitsgrad mindestens 0,95). Beide Enzymaktivitäten ändern sich in ihrem Verhältnis während aller Stufen der Isolierung nicht im geringsten und werden durch Hemmstoffe gleich beeinflusst. Während das Protein zusammen mit Coenzym II als Dehydrase der D-Isocitronensäure wirkt, fungiert es in Gegenwart von  $Mn^{2+}$  als Oxalbernstensäure-Decarboxylase. Danach muß innerhalb des Citronensäure-Cyclus folgendes Schema gelten:



— = Komplexe der Substrate mit dem gleichen Enzym-Protein

Mit Hilfe dieses Schemas lassen sich nunmehr einige bisher paradox erscheinende Befunde in der Kinetik des Citronensäure-Cyclus einfach erklären. (Biochemic. J. 63, 548, 553 [1956]). —Mö. (Rd 425)

Zur Fraktionierung von Serum-Eiweiß und chromatographischen Reinigung von Enzymen benutzen E. A. Peterson und H. A. Sober Cellulose-Ionenaustauscher. Nach Aufquellen von Cellulose in starkem Alkali und anschließender Behandlung mit Chlor-Verbindungen (2-Chlor-triäthanolamin, Chloressigsäure,  $\text{POCl}_3$ ) erhielten sie Adsorbentien mit einer hohen Kapazität, die gleichzeitig die Elution unter milden Bedingungen erlaubten. Mengen von 170 mg Protein pro g Adsorbens können gut reprodu-

zierbar mit Salzlösungen verschiedener Konzentration chromatographiert werden. Behandelt man Cellulose mit Epichlorhydrin und Triäthanolamin so erhält man ein Adsorbens (Ectocella-Cellulose) mit basischen Gruppen, das für die chromatographische Fraktionierung der Nucleinsäuren gut geeignet ist. (J. Amer. chem. Soc. 78, 751, 756 [1956]). (Vgl. hierzu auch die Chromatographie des Wachstumshormon an Cellulose-Ionenaustauscher. J. biol. Chemistry 220, 939 [1956]). — Wa. (Rd 441)

## Literatur

**Resonance in Organic Chemistry**, von G. W. Wheland. Verlag J. Wiley & Sons Inc., New York. 1955. 1. Aufl. XIII, 846 S., geb. \$ 15.—.

Das 1944 erschienene Buch „*The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*“, das auch in Deutschland weit verbreitet war, hat nun unter dem Titel „*Resonance in Organic Chemistry*“ eine völlig umgestaltete Neuauflage erlebt. Als ein wohl unvermeidlicher Tribut an die in der Zwischenzeit eingetretene stürmische Vermehrung des zu behandelnden Materials und an das zunehmende Interesse, das ihm entgegengebracht wird, ist der Seitenumfang des Werkes nahezu auf das Vierfache angewachsen, was vielleicht von einigen Freunden der präzisen Stoffbehandlung in dem früheren Whelandschen Buch etwas bedauert werden wird. Viel interessanter als diese äußere Veränderung ist jedoch die innere Umgestaltung, die bei einem Vergleich der beiden Auflagen auffällt, und die für die allgemeine Entwicklungstendenz der modernen theoretischen organischen Chemie eine symptomatische Bedeutung hat. Der Autor konnte nicht an der Tatsache vorbeigehen, daß seit dem Erscheinen der 1. Auflage die der Resonanzbetrachtung zugrundeliegende quantenmechanische „*Valence bond*“-Methode gegenüber anderen Näherungsmethoden („*Molecular orbital*“- und „*Free electron*“-Verfahren) deutlich zurückgetreten ist und daß besonders ihre naive „chemische“ Anwendung in den letzten Jahren einer erheblichen Kritik ausgesetzt war. So findet man denn auch in dem neuen Whelandschen Buch eine erkennbare Verlagerung des Schwerpunktes von der übervereinfachten Resonanzbetrachtung des früheren Buches zu einer physikalisch tiefer fundierten Darstellung. Trotzdem ist eine gewisse Einseitigkeit erhalten geblieben, die ja schon darin zum Ausdruck kommt, daß für das vorliegende Buch, obwohl es zweifellos als eine allgemeine Einführung in die theoretische organische Chemie gedacht ist, das Motto „*Resonance in Organic Chemistry*“ beibehalten wurde.

Gerade im Hinblick auf die mannigfachen Mißverständnisse, die durch die qualitative Anwendung der Resonanzvorstellungen in der Chemie ausgelöst worden sind, ist zu erwähnen, daß sich der Verf. mit gutem Erfolg und großem didaktischen Geschick um eine gründliche und unmißverständliche Klärung der Grundbegriffe bemüht. Leider finden wir dagegen in den anschließenden Kapiteln das starre Schema und die manchmal durchaus nicht willkürfreie Argumentation der übermäßig vereinfachten Resonanzbetrachtung nicht immer ausgemerzt, so etwa in den Abschnitten über die Resonanzenergien, über die Bindungslängen und Dipolmomente sowie bei der Behandlung der sog. „Ionen-Kovalenz-Resonanz“ und der Hyperkonjugation. In einem bemerkenswerten Gegensatz zu der recht elementaren Darstellung der ersten acht Kapitel steht das abschließende Kap. 9, in dem der Verf. auf etwa 150 Seiten die quantenmechanischen Grundlagen der theoretischen organischen Chemie von einem Standpunkt aus behandelt, der weit über den der engeren Resonanztheorie hinausgeht und auch die übrigen Näherungsmethoden in gebührendem Maße berücksichtigt. Das Studium dieses Kapitels erfordert allerdings außer der Bereitwilligkeit, sich um das Verständnis der Materie intensiv zu bemühen, auch mathematische Kenntnisse in einem Ausmaß, das bei unserem heutigen Ausbildungsgang wohl kaum bei dem Durchschnitt der organischen Chemiker vorausgesetzt werden kann. Da sich das Whelandsche Buch aber gerade an den Kreis der Organiker wenden will, würde es nach Ansicht des Ref. fruchtbarer gewesen sein, wenn das 9. Kapitel um einige Nuancen einfacher geschrieben und an den Anfang des Buches gestellt worden wäre. Die Diskussion der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Reaktivität der organischen Verbindungen wäre dann auf dieser Grundlage in einer befriedigenderen und weniger einseitigen Weise möglich gewesen.

Den Abschluß des Buches bildet eine außerordentlich begrüßenswerte Zusammenstellung der experimentellen Strukturdaten (Bindungslängen und Valenzwinkel) organischer Verbindungen, die auf über 100 Seiten die bis Mitte 1954 erschienenen Arbeiten nahezu vollständig berücksichtigt.

Bei der großen Fülle des sachverständig dargebotenen Materials ist es verständlich, daß das Whelandsche Buch — vielleicht gerade dadurch, daß es in einigen Punkten auch zur Kritik herausfordert — außerordentlich anregend wirkt. Der Ref. ist daher überzeugt, daß es ebenso wie schon sein Vorläufer auch im deutschen Sprachgebiet bei dem an der theoretischen Behandlung der organischen Chemie interessierten Leserkreis eine dankbare Aufnahme finden wird.

H. A. Staab [NB 227]

**Moderne Methoden der Pflanzenanalyse**, herausgeg. von K. Paech und M. V. Tracey. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955/56. 1. Aufl. Bd. I: XVIII, 542 S., 215 Abb., geb. DM 108.—. Bd. III: XII, 761 S., 77 Abb., geb. DM 138.—. Bd. IV: XV, 766 S., 82 Abb., geb. DM 145.—.

Mit den vorliegenden Bänden ist das Werk abgeschlossen<sup>1)</sup>. Damit ist ein dringender Wunsch aller erfüllt, die mit Pflanzenanalyse etwas zu tun haben. Das sind heute nicht allein forschende tätige Botaniker, Chemiker, Pharmazeuten, Landwirte. Die große Bedeutung der Qualitätszüchtung erfordert in ausgedehntestem Maße die Entwicklung von neuen chemischen Methoden, die zur Serienanalyse geeignet sind. Der praktische Nahrungsmittelchemiker muß laufend neue Gebiete der Nahrungs- und Futtermittelcharakteristik erschließen. Die hierzu nötigen Methoden werden sich an die im wissenschaftlichen Laboratorium entwickelten anlehnen. Ihre Kenntnis ist heute nicht allein in einem speziellen Sinne von Bedeutung. Denn seit dem Erscheinen von Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse hat sich die biochemisch-analytische Arbeitsweise tiefgreifend verändert. Während früher das Verbindliche der verschiedenartigsten Methoden mehr in den vorbereitenden Handlungen lag, also etwa in der Extraktion, sind heute neuartige Verfahrensweisen von einer sehr allgemeinen Bedeutung entwickelt worden: Papierchromatographie, Adsorptionsschichtchromatographie und Fraktionsteilung, Elektrophorese, Gegenstromverteilung. Und man wird beim Studium der analytischen Methoden eines ganz anderen Gebietes auch für das eigene wesentliche Anregungen empfangen. Deshalb ist eine Zusammenstellung der analytischen Methoden in einem solchen Handbuch von größerer Bedeutung als vor 20 Jahren. Und deshalb ist der Band I, der sich neben der Analyse mineralischer Komponenten mit diesen allgemeinen Methoden beschäftigt, auch besonders wichtig. Nun kann kein Zweifel darüber bestehen, daß wir bereits eine größere Zahl von Spezialwerken besitzen, die solchen allgemeineren methodischen Fragen gewidmet sind. Und es kann die Vermehrung solcher Darstellungen leicht unrationelle Formen annehmen. Man sollte also wünschen, daß in einem solchen Handbuch bevorzugt solche Kapitel behandelt werden, die anderswo vernachlässigt worden sind. Es würde damit ein solches Werk einen besonderen Charakter erhalten. Man hat den Eindruck, daß die Herausgeber das angestrebt haben, zumindest ist dort, wo Wiederholungen zu befürchten sind, Kürze bevorzugt worden. Dabei kann man leicht zu weit gehen. Denn wenn schon überhaupt bestimmte allgemeine Themen angeschnitten werden, dann wünscht man, daß das Mitgeteilte nun ohne Rückgreifen auf andere Werke genügend verständlich und unmittelbar praktisch zu gebrauchen ist. Dafür fehlt aber zweifellos der Raum. Und so stellen einzelne Kapitel notwendigerweise einen Kompromiß dar. Das wirkt sich in diesem „Allgemeinen Teil“ besonders aus und wird zum Teil dadurch aufgewogen, daß fast alle Kapitel von hervorragenden Fachleuten geschrieben sind, deren persönliche Auffassung, vor allem bei kritischen Bemerkungen, für jeden von Wert sind, übrigens ein Vorzug, der sich durch das ganze Werk hindurch bemerkbar macht. Einige Aufsätze stellen nur Einführungen dar und haben ihren praktischen Wert in den weiteren Literaturhinweisen. Es dürfte kaum einen Weg geben, einen solchen Band bei gegebenem Umfang für alle Benutzer befriedigend zu gestalten.

Der Band III behandelt spezielle Themen, so die Terpene, einschließlich Carotinoide und Kautschuk, die Steroide, einfache

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 736 [1955].