

H. HAUSSÜHL, Neubulach: *Über Glanz und Glanzmessung.*

Die bisherigen Glanzmeßmethoden sind nicht widerspruchsfrei. Um physikalische Werte eindeutig einem Glanzeindruck zuzuordnen, muß man fordern, daß diese physikalischen Meßgrößen gut mit den subjektiven Beurteilungen in ihrer Reihenfolge übereinstimmen. Es gelang durch Messung der Reflexionseigenschaften an einer Serie von ca. 400 verschiedenartigen Oberflächen einen Zusammenhang von physikalischen Größen mit dem Glanzeindruck der verschiedenen Beobachtertypen zu finden. Eine Oberfläche ist in ihrer Glanzwirkung dann charakterisiert, wenn man das Verhalten eines unter jedem Winkel einfallenden parallelen Strahlenbündels kennt. Das Verhalten eines einzigen Strahlenbündels wird durch die Reflexionsverteilung, die „Glanzkurve“, wiedergegeben, dessen Merkmale das Maximum und die Halbwertsbreite sind. Die verschiedenen Glanzarten, visuell durch mehrere Beobachter des Instituts festgestellt, wurden nun diesen beiden Größen zugeordnet; beim „integrierenden Beobachtertyp“ sind beide Größen, Maximum und Halbwertsbreite der Verteilungskurve maßgebend beteiligt. Die Reihenfolge der Beurteilung durch den „analysierenden Typ“ stimmt mit der Änderung der Halbwertsbreite allein überein. Die Oberflächenstruktur wurde mit Hilfe von Interferenz- und mikroskopischer Oberflächenstruktur.

W. LEUSER, Stuttgart: *Über die Quellfähigkeit unpigmentierter und pigmentierter Anstrichfilme.*

Die Wasseraufnahme oder Quellung von Anstrichfilmen ist für die Beurteilung ihrer anstrichtechnischen Eigenschaften wesentlich. Bisher lagen nur wenige systematische Untersuchungen vor.

Die Quellung von unpigmentierten und pigmentierten Anstrichfilmen wurde untersucht und durch eine neuartige Arbeitsmethode die Wasseraufnahme von Anstrichfilmen beim Sprühverfahren mit einer Genauigkeit von 1–3 % bestimmt.

An zahlreichen Quellungskurven wird gezeigt, daß die Quellung abhängig ist: a) im allgemeinen von der Art des Bindemittels, von der Art des Pigments, vom Pigmentierungsgrad, vom Alter der Anstrichfilme. b) im speziellen vom Volumen-Anteil der

verschiedenen Pigmente bzw. vom Volumen-Verhältnis zwischen Pigment und Bindemittel.

K. WEINMANN, Stuttgart: *Vergleichende Porenmessungen an unpigmentierten und pigmentierten Anstrichsystemen.*

Die zahlreichen Möglichkeiten der Porenbestimmung an Anstrichen werden kritisch beleuchtet.

Messungen an ca. 40 Anstrichen zeigen, daß vor allem die elektrolytischen Verfahren (Elektrolyt z. B. NaCl, Lackträger negativ, MeBelektrode positiv, Spannung ca. 5 bis 12 Volt), die Kupfersulfat-Methode und die weniger bekannte Koronaentladung recht gut reproduzierbare und miteinander übereinstimmende Werte ergeben.

Prüfungen, bei denen die Wanderung von H_2O , $(H_3O)^+$ oder OH^- durch einen Film oder eine Folie gemessen wird, erfassen nicht die eigentliche Porigkeit, sondern die sog. Strukturporosität, d. h. die physikalisch-chemische Struktur des makromolekularen Bindemittels. Sie sind deshalb den Verfahren zur Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit und Quellung zuzuordnen.

Die Porigkeit und die Dicke der Anstriche zeigen einen annähernd hyperbolischen Zusammenhang, wie vor allem durch die Koronaentladung festgestellt werden kann. Anstriche aus mehreren Schichten besitzen eine geringere Porigkeit als gleich dicke Filme mit kleinerer Schichtzahl. Die reinen Bindemittel sind im allgemeinen porenfrei, wenn geeignete Lösungsmittel vorliegen. Hochmolekulare Filmbildner, die Lösungsmittelreste relativ hartnäckig zurückhalten, besitzen eine sehr geringe Porigkeit.

Bei pigmentierten Anstrichen nimmt die Porigkeit mit der Pigmentvolumenkonzentration zu, vor allem dann, wenn die kritische Pigmentvolumenkonzentration erreicht wird. Diese hängt von zahlreichen Eigenschaften der Pigmente und Bindemittel ab, vor allem auch von der Grenzflächenspannung zwischen den einzelnen Komponenten. [VB 911]

Berichtigung

Im Referat des Vortrags von A. Lüttringhaus und G. Eyring, diese Ztschr. 69, 137 [1957], rechte Spalte, muß es in der 4. Zeile statt „1528 min“ heißen: „1835 min“. A. Lüttringhaus

Rundschau

Über einen „Elektrogravitationseffekt“ bei der Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen, der vielleicht für Anreicherungen ausgenutzt werden kann, berichtet V. Frilette. An der Oberfläche der Ionenaustauschermembran bildet sich bei höheren Stromstärken eine Diffusionsschicht aus, in der der Elektrolyt je nach Stromrichtung entweder konzentrierter oder verdünnter ist als in größerer Entfernung von der Membran. An einer senkrecht stehenden Membran sinkt oder steigt diese Schicht, je nachdem ob sie konzentrierter oder verdünnter ist als die angrenzende Lösung. Zum Beispiel wird in einer Anordnung Kathode/Lösung 1/Kationen-austauschermembran/Lösung 2/Kationen-austauschermembran/Lösung 3/Anode nach Stromdurchgang beobachtet, daß die unteren Schichten in Lösung 2 bis zu 10 % konzentrierter sind als die oberen. (J. phys. Chem. 61, 168 [1957]). — He. (Rd 592)

Wolfram- und Zirkonium-Einkristalle mit kristallographisch definierten, makroskopischen Wachstumsflächen stellten K. Mollière und D. Wagner nach einem modifizierten Van Arkel-de-Boer-Verfahren her. Der Glühdraht wurde stachelartig in kurzen Abständen mit aufgeknoteten Wolframdrahtstücken (\varnothing ca. 40 μ) versehen, die 2–3 mm in den Raum ragten. An den Spitzen entstanden gut ausgebildete Kristallpolyeder. Dazu mußten die Spitzen gut rekristallisiert sein (mehrere Stunden bei 2000 °C im Vakuum). Ferner waren genügend hohe Versuchstemperaturen (für Zr 1150–1200 °C, für W 1800–2000 °C) nötig, um die Beweglichkeit der Kristallatome auf der Oberfläche zu gewährleisten, und eine möglichst niedrige Konzentration an Halogenid-Dampf, da sonst gekrümmte Flächen auftraten. Es wurden meist Rhombendodekaeder (011), seltener 001-Flächen erhalten. Die Autoren vermuten, daß die primäre Adsorptionsschicht an der Oberfläche Halogenid-Molekeln niedriger Wertigkeit enthält und das Auftreten von 112-Flächen im Sinne der Stransky'schen Deutung der theoretischen Gleichgewichtsform verhindert. — Bei abnormalen Bedingungen (zu hoher Fremdgas-Partialdruck) traten nach 001 und nach 111 gewachsene Dendriten auf. (Z. Elektrochem. 61, 65 [1957]). — Eb. (Rd 581)

Eine neue Tüpfelreaktion für Phosphor gibt S. Zechner an. Sie beruht auf der Bildung von hellgelb gefärbtem Chinolin-molybdophosphat aus 5-wertigem Phosphor auf einem mit Chinolinmolyb-

dat-Lösung imprägnierten Rundfilter. Es werden ca. 0,05 cm³ der zu prüfenden oxydierten Lösung, die 0,1–1,6 mol HCl- oder HNO₃-sauer sein soll, aufgebracht. Die Erfassungsgrenze ist 1 γ P⁵⁺, die Grenzkonzentration 1:50000. Zum Nachweis von P in Erzeugerstätten wird eine modifizierte Form der Reaktion verwendet. (Mikrochim. Acta 1957, 159). — Ma. (Rd 582)

Die dehydrierende Wirkung flüssiger Amalgame untersuchten G.-M. Schwab und A. Hell. Dabei wurde wohl erstmals exakt eine Katalyse an einer flüssigen Oberfläche messend verfolgt. Die Versuchsanordnung war im Prinzip die eines differentiellen Reaktors¹⁾, in dem zunächst Ameisensäure-Dampf an einer Hg-Oberfläche dehydriert wurde. Die wahre Aktivierungsenergie wurde zu 50 kcal/mol bestimmt; an Cd-, Cu-, Ag- und Pb-Amalgamen sank sie bis zu 20 kcal. Demnach wird diese Größe, die den Häufigkeitsfaktor bestimmt, durch die Zuschlagsmetalle verändert. Die Reaktion ist an allen bisher untersuchten Metallen von O. Ordnung. Vermutlich vermindern auch in den flüssigen Amalgamen die leitfähigkeitserhöhenden Zuschläge die Zahl der Leitungselektronen. (Z. Elektrochem. 61, 6 [1957]). — Se. (Rd 586)

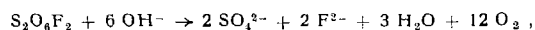
Glaselektroden aus Li₂O(25 %)-BaO(8 %)-Glas (I) untersuchten E. Budewski und Mitarb. Li-Glaselektroden gewinnen wegen ihres kleinen alkalischen Fehlers steigend an Bedeutung, weisen aber allgemein hohe Widerstandswerte auf. Elektroden aus (I) (67 % SiO₂), deren Herstellung angegeben wird, erreichen zwischen p_H 0 und 11 eine fast theoretische p_H-Funktion und besitzen trotz verhältnismäßig großer Dicke ein geringes Asymmetriepotential (nach 14 Tagen Wässerung gewöhnlich kleiner als 2 mV) und relativ geringen Widerstand. Das Elektrodenpotential ist sehr stabil. (Z. Elektrochem. 61, 158 [1957]). — Se. (Rd 585)

Die Darstellung des Germans gelingt nach T. S. Piper und M. K. Wilson mit 60–75 % Ausbeute (bisher weniger als 30 %) durch Reduktion einer Lösung von GeO₂ in 1 n Bromwasserstoffsäure durch Zutropfen einer wässrigen NaBH₄-Lösung. Um Monodeutero-german zu erhalten, wurde in 45proz. D₂O-Lösung gearbeitet. Es entstanden 20–25 % deuteriertes Produkt; dies deu-

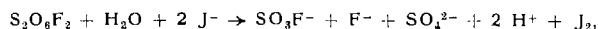
¹⁾ G.-M. Schwab u. N. Theophilides, J. phys. Chem. 50, 427 [1946].

tet auf einen Reaktionsmechanismus hin, der nicht einfach in einer Wasserstoff-Übertragung vom Borhydrid auf GeO_2 besteht. Besser erhält man Monodeutero-german allerdings nach *O. A. Kraus* und *E. S. Carney* aus Natriumgermanyl mit DCl in Di-n-butyläther. (*J. inorg. nuclear Chem.* 4, 22 [1957]). — Eb. (Rd 579)

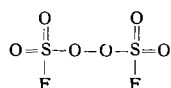
Die Darstellung von Peroxydisulfuryl-difluorid gelang *F. B. Dudley* und *G. H. Cady*. Bei Einwirkung mit N_2 verdünnten Fluors auf SO_3 entsteht zwischen $100-250^\circ\text{C}$ eine Verbindung $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$. Bei den höheren Temperaturen ist ein SO_3 -Überschuß zum Zurückdrängen der Fluor-fluorsulfonat-Bildung erforderlich. Die Verbindung (Fp $-55,4^\circ\text{C}$, Kp $67,1^\circ\text{C}$) ist eine farblose Flüssigkeit, die mit luftfreiem Wasser nach $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_3\text{F}^- + 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2$, mit überschüssiger NaOH nach



mit KJ nach

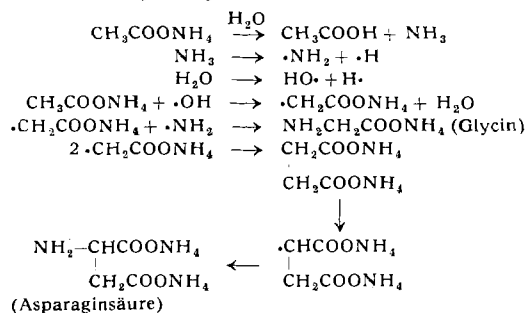


reagiert. Auf Grund dieses Verhaltens sowie der IR- und kernmagnetischen Resonanzspektren ergibt sich für die neue Verbindung die angegebene Konstitution.



(*J. Amer. chem. Soc.* 79, 513 [1957]). — Ma. (Rd 584)

Synthese von Aminosäuren durch β -Strahlung. *T. Hasselstrom*, *M. C. Henry* und *B. Murr* bestrahlten Lösungen von Ammoniumacetat in H_2O (Konzentration 1 bzw. 2,5 %) mit einer 2 MeV Elektronenschleuder. Die Lösungen wurden anschließend zur Trennung von nicht umgesetztem Material chromatographiert (Dowex-50). Die 2,4-Dinitro-fluorbenzol-Derivate wurden dann papierchromatographiert (tert.-Amylalkohol, absteigend, Phthalat-Puffer). Die Aminosäure-Flecke wurden ausgeschnitten, mit H_2O eluiert und ihre Konzentration spektrophotometrisch ermittelt. 200 ml einer 1%-Ammoniumacetat-Lösung ergaben durch eine 50 Mrep-Be-strahlung 2200 μg Glycin, 1872 μg Asparaginsäure und 550 μg unbekannte Aminosäuren (Diamino-bernsteinsäure?). Als Mechanismus wird vorgeschlagen:

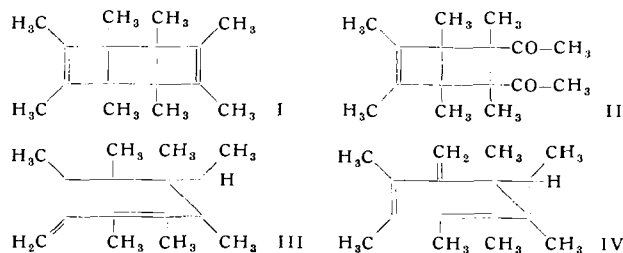


(*Science* [Washington] 125, 350 [1957]). — Gä. (Rd 607)

Eine empfindliche Farbreaktion zur Bestimmung von Organophosphor-Verbindungen geben *F. T. Eggertsen* und *F. T. Weiss* an. Kleine Mengen organischer Phosphor-Verbindungen werden mit einer ätherischen Lösung von LiAlH_4 zu einem Phosphin reduziert. Die Phosphin-Dämpfe läßt man auf Papier mit AgNO_3 oder AuCl_3 reagieren, wobei eine gelbe bis braune bzw. eine lavendelfarbene Färbung eintritt. Eine quantitative Bestimmung ist durch Photometrierung des Testpapiers möglich. Die Methode erlaubt den Nachweis von γ -Mengen organischer P-Verbindungen; anorganische P-Verbindungen sprechen kaum an. (*Analyt. Chem.* 29, 453 [1957]). — Ma. (Rd 610)

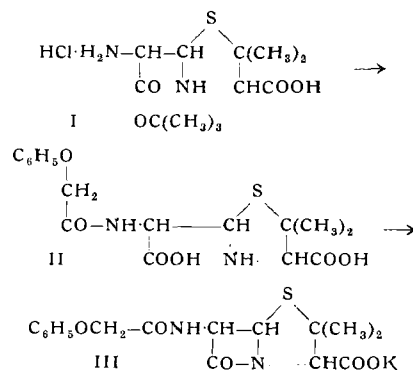
Über ein Dimeres des Tetramethyl-cyclobutadiens berichten *R. Criegee* und *G. Louis*. Bei Versuchen zur Herstellung von Tetramethyl-cyclobutadien aus 3,4-Dichlortetramethyl-cyclobuten-(1) durch Enthalo-genierung (in Äther mit Lithium-amalgam) wurde statt des Cyclobutadien-Derivates ein kristalliner Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, vom Fp 198°C erhalten. Die Konstitutionsermittlung dieses Kohlenwasserstoffes war schwierig, da viele klassische Reaktionen versagten (so die katalytische Hydrierung, die Ozonisierung usw.). Mit OsO_4 entstand ein 1:1-Addukt, das durch Na-sulfit-Spaltung zu einem ungesättigten Diketon (II) führte. Damit waren für die Verbindung zwei Doppelbindungen bewiesen. Die Aufnahme des IR- und besonders des Kernresonanzspektrums führten

schließlich zur Aufstellung der Struktur I als am wahrscheinlichsten. Wird dieses Oktamethyl-tricyclo-0.0.2.2-octadien-(2.6) (I)



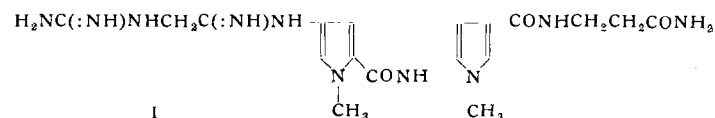
auf 210°C erhitzt, so tritt eine stark exotherme Reaktion ein; es entsteht ein flüssiger Kohlenwasserstoff (Kp $85^\circ\text{C}/1 \text{ mm}$), $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$, der wahrscheinlich die Struktur III oder IV besitzt. Die Untersuchungen sind noch im Gange. (*Chem. Ber.* 90, 417 [1957]). — Gä. (Rd 605)

Totalsynthese von Penicillin V (Phenoxymethyl-penicillin) gelang *John C. Sheehan* und *K. R. Henery-Logan*: tert.-Butyl-D- α -4-carboxy-5.5-dimethyl- α -amino-2-thiazolin-acetat-hydrochlorid (I) wurde mit Phenoxyl-acetylchlorid und Triäthylamin in das entspr. Phenoxymethyl-Derivat umgewandelt, der tert.-Butylester mit HCl gespalten zur freien Säure (II), die nun mit N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid (in Dioxan/ H_2O , 20 min, 25°C) zum mono-Kalium-Salz cyclisiert wurde (10–12 % Ausbeute in dieser Stufe):



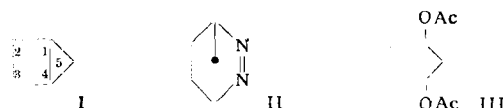
Natürliches und synthetisches K-Salz des Penicillins erwiesen sich mikrobiologisch, optisch und IR-spektrometrisch als identisch. Kristallisiertes D-L-Penicillin V zeigte 51,4 % der biologischen Aktivität des natürlichen (D-)Penicillins, d. h. die L-Form besitzt praktisch keine antibiotischen Eigenschaften. (*J. Amer. chem. Soc.* 79, 1261 [1957]). — Gä. (Rd 603)

Die Konstitution von Netropsin, einem Streptomyces-Antibiotikum, klärten *E. E. van Tamelen* und *A. D. G. Powell* auf. Nach früheren Untersuchungen gibt die freie Base, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_{10}$ beim Abbau je 1 Mol NH_3 , Guanidinoessigsäure (oder Glykocyamidin) und eine einsäurige Base $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_6$. Abbauversuche mit der



letzteren und spektroskopische Untersuchungen ergaben für Netropsin Konstitution I. Die Haftstellen der Seitenketten-N-Atome an den Kernen wurden von *M. J. Weiss*, *J. S. Webb* und *J. M. Smith jr.* festgelegt. (*Chem. and Ind.* 1957; *Amer. chem. Soc., New York Meeting*, Brooklyn N.Y., 1957). — Ma. (Rd 612)

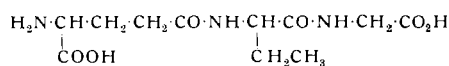
Darstellung und Eigenschaften von Bicyclo-[0.1.2]-pentan (I) beschreiben *R. Criegee* und *A. Rimmelin*. Bei der thermischen Zersetzung der cyclischen Azo-Verbindung II (1.3-Endoazo-cyclopentan; im Druckrohr, 160°C , 48 h) entstand I zu 94 % (Kp $45,5^\circ\text{C}$; n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,791). Die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffes wurde durch Hydrierung zu Cyclopentan, IR-Spektrum,



HBr-Addition zu Cyclopentylbromid, Oxydation mit Bleitetraacetat zu cis-1.3-Diacetoxycyclopentan (III) und einem noch

nicht identifizierten Ester sichergestellt. Die 1,4-Bindung, die beiden gespannten Ringen angehört, scheint die bevorzugte Stelle jedes chemischen Angriffes zu sein. (Chem. Ber. 90, 414 [1957]).
— Gä. (Rd 604)

Die Konstitution von Ophthalmalsäure, klärte *S. G. Waley* auf. Die Säure, ein aus Kälberaugenlinsen isoliertes Tripeptid, gibt bei der Hydrolyse *n*- α -Amino-buttersäure, Glutaminsäure und Glycin. Als Aminosäure-Rest mit freier COOH-Gruppe wurde durch selektive Spaltung in Gegenwart von Carboxypeptidase Glycin erkannt, während die freie Amino-Gruppe Glutaminsäure zugehört. In Verbindung mit papierelektrophoretischen Untersuchungen an einfachen Peptiden ergab sich für die Säure die Konstitution

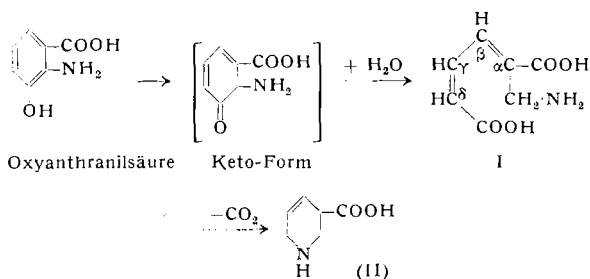


Die natürliche Säure war mit synthetisch hergestellter röntgenographisch, papierelektrophoretisch und -chromatographisch identisch. (Yale J. Biol. Med. 28, 525 [1956]; Proc. chem. Soc. 1957, 25). — Ma. (Rd 583)

Fluorierte Pyrimidine, eine neue Klasse tumorhemmender Verbindungen, untersuchten *C. Heidelberger* und Mitarbeiter. Von den von *R. Duschinsky, E. Plevien* und *C. Heidelberger* synthetisierten neuen 5-Fluor-pyrimidinen und deren 2-Thio-Derivaten zeigten 5-Fluor-uracil und 5-Fluor-orsäure gegenüber transplantierten Tumoren bei Ratten und Mäusen beträchtliche Antitumoraktivität, während 5-Fluor-cytosin und mehrere 2-Thio-Derivate unwirksam waren. Die beiden erstgenannten Verbindungen wirkten außerdem in vitro gegenüber verschiedenen Mikroorganismen, besonders gramnegativen Bakterien, wachstumshemmend. (Nature [London] 179, 663 [1957]). — Ma. (Rd 611)

Bifidus-Flora bei Flaschenkindern durch Lactulose. Der in der Frauenmilch enthaltene Faktor, welcher für das Wachstum des *Lactobacillus bifidus* im Säuglingsdarm verantwortlich ist, ist seit Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen in Deutschland, USA und Österreich. *P. Petuely*-Graz fand nun, daß die β -Galactosido-fructose, auch Lactulose genannt, bei oraler Verabreichung an den Säugling das Bifidus-Wachstum fördert, obwohl die Lactulose in der Frauenmilch selbst nicht vorkommt und auch in vitro ohne Wirkung auf den *Lactobacillus bifidus* ist. (Z. Kinderheilkunde 79, 174, 180 [1957]). (Rd 602)

Das langgesuchte, nicht-ringförmige Zwischenglied der biologischen Nicotinsäure-Synthese, das im Anschluß an die Stufe der Oxy-anthranilsäure zu erwarten ist, dürfte α -Aminomethyl-, α,β -trans-, γ,δ -cis-muconsäure (I) sein. Sie könnte einerseits direkt aus der halbaromatischen Keto-Form der Anthranilsäure durch Anlagerung von Wasser unter Ringspaltung entstehen, andererseits leicht den Hetero-Ring des Tetrahydropyridins bilden, sei es unter vorheriger, gleichzeitiger oder nachträglicher Abspaltung von CO_2 . Auf diesem Wege würde Tetrahydronicotinsäure (II), deren biologische Dehydrierung zu Nicotinsäure (über Dihydronicotinsäure) schon lange bekannt ist²), synthetisiert werden:

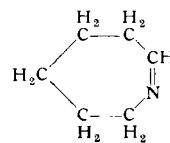


J. O. Harris und F. Binns konnten zeigen, daß das Bakterium *Xanthomonas pruni*, bei dem Tryptophan, Anthranilsäure oder Nicotinsäure als Wuchsstoffe gleichwertig sind, an ihrer Stelle ebenfalls α -Aminomethyl-trans, trans-muonsäure verwerten kann. Diese Verbindung wurde zur Prüfung herangezogen, weil sie leichter zugänglich ist (aus α -Methyl-trans, trans-muonsäure²⁾), und da es für den Ringschluß zum Tetrahydropyridin-Derivat in erster Linie auf die trans-Stellung der Substituenten an der α,β -Doppelbindung ankommt. (Nature [London] 179, 475 [1957]). — Mö. (Rd 598)

Glutathion-Analoga als Antagonisten der Glyoxalase fanden W. O. Kermack und N. A. Matheson. Bisher waren nur solche gefunden worden, die Glutathion (teilweise) zu ersetzen vermögen oder überhaupt keine Wirkung zeigen. So erwiesen sich die Tripeptide S-(N-Äthylsuccinimido)-glutathion, S-Methyl-glutathion und γ -L-Glutaminyl-L- β -sulfo-alanylglycin als starke Hemmstoffe des Enzymsystems, die kompetitiv gegenüber Glutathion wirken. Unter Dipeptiden wurden nur wenige aktive Substanzen gefunden, z. B. S-Methyl-L-cystein; bei diesen ist der Antagonismus jedoch vom nicht-kompetitiven Typ. Alle Analoga scheinen hauptsächlich nur die durch Glyoxalase I katalysierte Teil-Reaktion zwischen Methylglyoxal und Glutathion zu hemmen. (Biochem. J. 65, 48 [1957]). — Mä. (Rd 600)

Die durch Thiosulfat-Oxydation von *Thiobacillus denitrificans* gewonnene Energie wird — wie die bei anderen Organismen z. B. durch die Verbrennung von Zucker entstehende — in „Energie“-reiches Phosphat (ATP) übergeführt. *G. Milhaud, J. P. Aubert und J. Millet* konnten zeigen, daß ruhende Zellen oder auch Zellpulver dieses Bazillus' — jedoch nur in Gegenwart von Thiosulfat — alles (radioaktive) anorganische Phosphat zu Adenosin-triphosphat (ATP) verestern. Letzteres wurde enzymatisch nachgewiesen, nach Zufügen von Hexokinase und Glucose, durch das entstehende Glucose-6-phosphat. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 244, 1289 [1957]). — M6. (Rd 599)

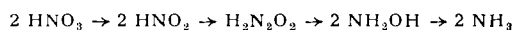
Δ^1 -Aza-cyclohepten, ein enzymatisches Umsetzungsprodukt aus Hexamethyldiamin wurde von K. Hasse und H. Maisack bei Einwirkung von Diamin-Oxydase aus Erbsen-Keimlingen erhalten. Dabei bildet sich durch oxydative Desaminierung zunächst



der entsprechende Aldehyd: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$, der sich unter Wasserabspaltung spontan zum Ring schließt. (Biochem. Z. 328, 429 [1957]). — M6. (Rd 613)

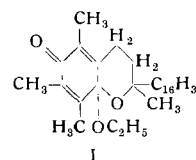
Pyridoxalphosphat ist auch Codecarboxylase für o- und p-Aminobenzoessäure, wie *W. G. McCullough, J. T. Piligian* und *J. J. Daniel* zeigen konnten. Ein bei $pH = 5$ dialysierter Extrakt der *B. coli*-Mutante O 111:B 4 war nur in Gegenwart von Pyridoxalphosphat und daneben Fe^{3+} inrande, die genannten Aminosäuren zu Anilin zu decarboxylieren. m-Aminobenzoessäure wurde durch dieses System nicht angegriffen. — Dieser Befund verdient Interesse, da die Funktion des Pyridoxalphosphats als Aminosäure-Decarboxylase bisher nur für bestimmte α -Aminosäuren bekannt war, also neben aliphatischen α -Aminosäuren nur für solche aromatischen, die (wie z. B. Tyrosin) einen aliphatischen α -Aminosäure-Rest als Seitenkette besitzen. (*J. Amer. chem. Soc.* 79, 628 [1957]). — Mg. (Rd 614)

Untersalpetrige Säure als vorletzte Stufe der biologischen Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak nehmen A. Medina und D. J. D. Nicholas an. Sie fanden nämlich in einem *Neurospora*-Stamm ein Enzym, das diese Säure zu Hydroxylamin reduziert. Wie die anderen Enzyme der Nitrat-Reduktion ist es ein Metall-Flavoprotein und benötigt Cozymase (bzw. ihre Dihydro-Verbindung) als Coferment. Die Nitrat-Reduktion würde damit also über folgende Zwischenstufen verlaufen:



(Nature [London] 179, 533 [1957]). — Mö. (Rd 615)

Die Konstitutionsformel von Tocopheroxyd, das sich aus α -Tocopherol mit FeCl_3 und α, α' -Dipyridyl in alkoholischer Lösung darstellen läßt, stellen C. Martius und H. Eilingsfeld richtig. Es ist ein Chinonacetal der Formel I. Die Verbindung geht leicht in



Tocochinon über und läßt sich leichter als dieses wieder zu Tocopherol reduzieren. Da es nur in absolut alkoholischer Lösung gebildet wird, handelt es sich wohl nicht um ein biologisches Produkt. (Biochem. Z. 328, 507 [1957]). — Wi. (Rd 621)

¹) Helv. chim. Acta 25, 1066 [1942].

²⁾ R. Kuhn u. J. Michel, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 B, 1119 [1938].