

Durch den Einfluß eines spezifischen Substrates ist es bei Hefezellen möglich, ihre fermentativen Eigenschaften zu ändern. K. V. Kossikov (Moskau) fand durch Kontrollexperimente, daß diese Änderungen nicht mutationsmäßig bedingt sind. Beim Studium des Erbgutes von Hefezellen, die an die Fermentierung von Rohrzucker und Maltose adaptiert wurden, zeigte sich, daß diese Eigenschaften auch sexual (Sporenbildung) weitergegeben werden. Die Stabilität der neuen fermentativen Fähigkeiten erwies sich auch in Kreuzungsversuchen zwischen dem veränderten Stamm und dem Ausgangsstamm. Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß die induzierte mutagene Änderung unter dem Einfluß des Substrats eintrat. Im Gegensatz zu Mutationen, die z. B. durch Bestrahlung verursacht werden und die meist zu einem Verlust einer Eigenschaft führen, bedingen die „Substrat-Mutationen“ eine positive Änderung. Solche Änderungen könnten für die Evolution wichtig sein.

Die Proflavin-Resistenz von *E. coli* kann nach J. Yudkin (London) auf verschiedene Weise zustande kommen. 1. Durch spontane Mutation. 2. Durch Adaptation an steigende Mengen Proflavin. 3. Durch Bebrütung ruhender empfindlicher Zellen mit kleinen Mengen Proflavin für zwei oder mehr Tage. 4. Empfindliche Stämme können durch Desoxyribonucleinsäure-Extrakte resistenter Stämme zu resistenten umgewandelt werden.

Über adaptive und mutationsmäßig bedingte Änderungen der Permeabilität der Zellwand als Möglichkeit der Arzneimittel-Resistenz berichtete B. D. Davis (New York). Daneben wird aber noch ein anderer grundlegender Mechanismus der Resistenz diskutiert, der auf einer Änderung der Enzym-Substrat-Affinität beruht. Danach ist in der resistenten Zelle die Affinität Enzym-Wachstumsstoff, verglichen mit der Enzym-Hemmstoff, zugunsten des Wachstumsstoffes verschoben.

Die Sulfonamid-Resistenz von Pneumokokken kann nach R. D. Hotchkiss (New York) nur durch die Kontrolle von Wachstumsstoffen im Kulturmedium exakt definiert werden. Solche Wachstumsstoffe sind die p-Aminobenzoessäure, ihre Stoffwechselprodukte und solche Stoffe, die durch das Folsäure-System katalytisch gebildet werden. Bei Transformationsversuchen mit Desoxyribonucleinsäure zeigte sich, daß letztlich die Ursachen der Resistenz in dem System liegen, das für die Folsäure-Synthese verantwortlich ist.

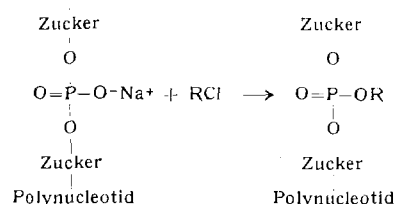
Das Auftreten von Arzneimittel-resistenten Kolonien in Kulturen von *M. tuberculosis* variiert sowohl mit dem Arzneimittel als auch mit dem Medium. R. Knox (London) fand, daß in Anwesenheit von Isoniazid auf halbfestem Agar weniger Zellen wachsen als in einem flüssigen Medium. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn die Zellen sich drei Tage vermehren, bevor das Chemotherapeutikum dem Agar zugefügt wird. Jetzt lassen sich Kolonien isolieren, die auch gegen größte Konzentrationen Isoniazid resistent sind.

W. Kunicki-Goldfinger (Warschau) berichtete über Penicillin- und Streptomycin-Resistenz von Bakterien, die nicht auf einer Selektion spontan mutierter Bakterien beruhen kann, sondern auf einer Adaptierung.

Mit der Möglichkeit der Penicillin-Resistenz, verursacht durch vermehrte Penicillinase-Produktion, befaßte sich M. Barber (London). In Experimenten, die sich über einen Zeitraum von sechs Jahren erstreckten, war es nicht möglich, aus 26 penicillin-empfindlichen Stämmen von *Staphylococcus pyogenes*, Varianten zu isolieren, die nennenswerte Mengen Penicillinase produzierten, verglichen mit typisch klinischen Stämmen.

M. Westergaard (Kopenhagen) betrachtete Antibiotika als chemisch mutationsauslösende Substanzen. Es ist bekannt, daß Antibiotika bei Pflanzen Chromosomenbruch bewirken können; dies könnte auch für Bakterien zutreffen.

Der Grund für die mutagene Wirkung bestimmter Verbindungen kann in der Alkylierung der Carboxyl-Gruppen der Proteine und der Phosphat-Gruppen der Nucleinsäuren liegen. Enthält das alkylierende Agens mehr als eine funktionelle Gruppe, so können im Falle der Desoxyribonucleinsäure zwei Ketten miteinander verbunden werden. Die Triphosphatester, die bei der Alkylierung der Desoxyribonucleinsäure gebildet werden, sind nicht stabil. Bei der Hydrolyse braucht nun die hydrolysierende Gruppe nicht die zu sein, die den Alkyl-Rest trägt. Dadurch entsteht ein Bruch in der Nucleinsäure (P. Alexander, London).



Resistenz zu den Colicinen (Antibiotika die von *B. coli* gebildet werden) kann bei *B. coli* und *Shigella* durch den Verlust der spezifischen Rezeptoren für das betreffende Colicin auftreten. Diese Colicin-Rezeptoren ähneln sehr den Phagenrezeptoren. Nach P. Frédericq (Liège) kann die Eigenschaft Colicin zu produzieren auch übertragen werden. Dabei behalten die induzierten Stämme alle ihre sonstigen Eigenschaften mit der Ausnahme, daß sie jetzt gegen das von ihnen produzierte Colicin resistent sind. Diese erworbene Resistenz beruht aber nicht auf dem Verlust des spezifischen Rezeptors, sondern ist an die Gegenwart eines „colicinogenen“ Faktors gebunden. [VB 913]

Über Kinetik an Elektroden

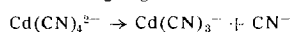
Informationstagung der Faraday Society in Bristol

am 5. April 1957

Aus den Vorträgen:

J. E. B. RANGLES, Birmingham: *Galvanostatische Untersuchungen über die Hemmung von Elektrodenreaktionen durch adsorbierte Substanzen und über die Elektroreduktion von Komplexionen.*

Die Reduktionen von Cd^{2+} aus Cyanid-Lösungen an Cadmium-Amalgam wurde untersucht, um die offensichtliche Anomalie in den Ergebnissen von H. Gerischer¹⁾ zu klären, der annimmt, daß die Geschwindigkeit der vorgelagerten Reaktion



mit einer galvanostatischen, nicht aber mit einer Wechselstrom-technik gemessen werden kann. Messungen in einer Lösung von 0,004 M Cd^{2+} in 0,4 M CN^- zeigten, daß die Umlagerungszeit (τ) mit dem Alter des Amalgam-Tropfens abnahm. Es ist schwierig zu erklären, wie der Ablauf eines homogenen Prozesses vom Alter der Grenzschicht abhängen kann. Versuchsweise wurde eine Art elektrostatischer Abstoßung von $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ analog der Frumkin-schen Erklärung²⁾ für das Minimum der Stromstärke bei der Reduktion von Anionen wie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ angenommen. Untersuchungen der Strom-Spannungskurven geben dieser Erklärung einige Berechtigung.

Der Einfluß von oberflächenaktiven Stoffen wie Thymol auf die Reduktion von $\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_3^{3-}$ an Hg wurde ebenfalls galvanosta-

tisch untersucht. In der Spannung-Zeit-Kurve ließ sich eine Stufe beobachten, die umso früher auftritt, je älter der Hg-Tropfen ist. Das läßt sich so interpretieren, daß das Auftreten dieser Stufe die Zeit angibt, in der die Quecksilber-Oberfläche mit Inseln von kondensierten oberflächenaktiven Stoffen bedeckt wird, und daß somit zwei getrennte Prozesse auftreten. Durch Zugabe von Thioharnstoff wird die oberflächenaktive Substanz desorbiert und die Elektrodenreaktionen beschleunigt. Die Beobachtung von L. Gierst und A. L. Juillard³⁾, daß durch eine Zugabe von Gelatine die Neigung bei der $i\tau_{1/2}$ -Darstellung vermindert wird, konnte nicht bestätigt werden.

W. F. K. WYNNE-JONES, Newcastle: *Sauerstoff-Überspannung und anodische Reaktionen.*

Es ist besonders wichtig, den Zustand der Oberfläche bei anodischen Elektrodenreaktionen zu beobachten, zumal die meisten dieser Reaktionen die Elektrode angreifen. Eine automatische Methode, die Stromspannungskurve schnell zu ermitteln, die in Newcastle entwickelt wurde, überwindet diese Schwierigkeiten. Die Ergebnisse, soweit sie die Sauerstoff-Überspannung betreffen, rechtfertigen komplizierte Theorien, wie sie von J. O'M. Bockris und A. K. M. S. Huq⁴⁾ entwickelt wurden, nicht.

Die Kolbe-Reaktion wurde an Platin und Gold untersucht. Hicklings Anomalie⁵⁾ wurde bestätigt durch Untersuchung der Sauerstoff-Entwicklung aus gleichartigen Lösungen. Der Über-

¹⁾ Z. Elektrochem. 57, 604 [1953]; Z. physik. Chem. (N. F.) 2, 79 [1954].

²⁾ A. Frumkin, Z. Elektrochem. 59, 807 [1955].

³⁾ J. physik. Chem. 57, 701 [1953].

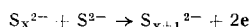
⁴⁾ Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 237, 277 [1956].

⁵⁾ A. Hickling, Disc. Faraday Soc. 1, 227 [1947].

gang von der Sauerstoff-Entwicklung zur Kolbe-Reaktion vollzieht sich bei einer kritischen Stromstärke — nicht bei einer kritischen Spannung —, die umgekehrt proportional zur Konzentration der reagierenden Stoffe ist. Es lag nahe anzunehmen, daß die OH-Ionen durch die Acetat-Ionen verdrängt wurden, und daß dies beim Gold wegen der abweichenden Oxyd-Struktur nicht der Fall sein kann.

A. HICKLING, Liverpool: Überspannung bei der Entladung des Sulfid-Ions.

Der anodische Prozeß der Oxydation des Polysulfid-Ions



wurde an Platin, platinisiertem Platin, Wolfram, Gold, Nickel und Graphit untersucht. Er ist sehr gut reproduzierbar und wird von normalen katalytischen Giften nicht beeinflusst. Für Platin ist die Aktivierungswärme am reversiblen Potential ungefähr 11 kcal. Man nimmt an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt den Übergang eines Schwefel-Atoms von einem adsorbierten Polysulfid-Ion zu einem Polysulfid-Ion in Lösung einschließt. Platinisiertes Platin unterscheidet sich von anderen Elektroden, und man vermutet, daß eine Zwischenstufe durch ein einfach geladenes adsorbiertes Polysulfid-Ion gebildet wird.

G. J. HILLIS, London: Vorgänge an der Elektrode bei hohen Temperaturen.

Vortr. wies auf die Schwierigkeiten der Elektrochemie in geschmolzenen Salzen hin. Probleme, wie die Löslichkeit von Metallen in der Lösung, müssen überwunden werden. Die Elektrodenreaktionen von Uran, Thorium, Silber, Cadmium und Cer in Lösungen ihrer Chloride in geschmolzenen Salzen verlaufen schnell, die von Titan und Zirkonium langsam. Als beste geeignete Mikroelektrode für Stromspannungskurven stellte sich eine Elektrode heraus, bei der die horizontale Oberfläche von der Schmelze periodisch durch Blasen eines inerten Gases getrennt wird. Man erhält begrenzte Ströme, die proportional sind zur Konzentration der reagierenden Stoffe und zur Wurzel der Blasengeschwindigkeit. Reaktionen wie $Ti^{3+} + e \rightarrow Ti^{2+}$ geben Stromspannungskurven mit den erwarteten Charakteristiken; die Ablagerung von Cadmium dagegen zeigt einige ungeklärte Besonderheiten. Reduktion von Titan oder Zirkon zum Metall wurde nicht beobachtet. Wechselstrommessungen von Ag^+/Ag an Ag und Ti^{3+}/Ti^{2+} an Wolfram folgen in den meisten Fällen der Randles-Ershlerse Theorie, wenn die experimentellen Bedingungen eingehalten werden⁶⁾.

Ausführliche Berichte der oben beschriebenen Arbeiten werden von den einzelnen Autoren getrennt veröffentlicht werden. [VB 919]

⁶⁾ Disc. Faraday Soc. 7, 11 [1947], Zhur. Fiz. Khim. 22, 683 [1948].

Rundschau

Neue neutronenarme Isotope des Rheniums fanden B. C. Halder und E. O. Wiig beim Beschuß von Rhenium oder Wolfram mit Protonen von 40–240 MeV Energie oder beim Beschuß von angereicherter ^{180}W mit Protonen von 10 MeV Energie. ^{177}Re das Positronen emittiert und eine Halbwertszeit von 17 min besitzt, konnte durch das beim Zerfall entstehende bekannte ^{177}W identifiziert werden. Außerdem wurde die Existenz von ^{178}Re mit einer Halbwertszeit von 15 min und 3,1 MeV Positronen-Aktivität und von ^{180}Re mit einer Halbwertszeit von 20 Stdn. und 1,9 MeV Positronen Aktivität gesichert. (Physical Rev. 105, 1285 [1957]). — Wi. (Rd 643)

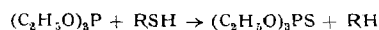
Die Eindringtiefe von Probelösungen in Spektralkohlen ist von K. Kimura und K. Saito unter Verwendung von radioaktivem ^{65}Zn untersucht worden. Wenn 0,01–0,5 ml einer Lösung, die 0,24 g $PbNO_3$ und 0,11 mg radioaktiv indiziertes Zn als Chlorid in 1 ml enthielt, auf Kohlelektroden (\varnothing 5,2–8,1 mm) aufgebracht wurden, so wurden Eindringtiefen des Zn bis zu 24 mm gefunden. Dabei nimmt die Menge des Zn, die in senkrecht zur Elektrodenachse geschnittenen Scheiben von 1–3 mm Dicke gefunden wird, mit der Entfernung von der Aufgabestelle zunächst ab, um dann in einer Tiefe von mehreren Millimetern wieder zuzunehmen und einen Maximalwert zu erreichen, der häufig über dem Zn-Gehalt der ersten, unmittelbar unter der Aufgabefläche geschnittenen Scheibe gleicher Dicke liegt, danach sinkt der Zn-Gehalt wieder ab. Je nach Eigenschaften (Herkunft, Härte, Porosität) und Vorbehandlung (teils nicht, teils 30–60 sec vorgefunkelt) der Kohlen sind Eindringtiefen und Zn-Verteilung verschieden. Auf die Möglichkeit, daß das Verhältnis Zn:Pb in den abzufunkenden Teilen der Elektrode hierdurch verändert werden kann, wird hingewiesen. Durch das Aufgeben kleiner Mengen von flüssigem Paraffin oder Petroleum vor dem Auftropfen der Probelösung werden die Verhältnisse kaum verändert. (Bull. Chem. Soc. Japan 30, 1 [1957]). — Bd. (Rd 649)

Der Acetyl-Gehalt von Celluloseacetat läßt sich nach J. A. Mitchell, C. D. Bockman jr. und A. V. Lee durch Absorptionsmessung im nahen Infrarot bestimmen. Bei Acetyl-Gehalten um 40 % werden 5proz. Lösungen von getrocknetem Celluloseacetat in Pyrrol hergestellt und die Absorption dieser Lösungen bei 1445 μ gegen eine 5proz. Lösung von CCl_4 in Pyrrol bei 25 °C in Quarzküvetten von 5 cm Schichtdicke gemessen. Die Extinktionen sind dem Acetyl-Gehalt umgekehrt proportional, da die Bande, welche zur Messung ausgenutzt wird, eine OH-Bande ist. Die Genauigkeit des bequemen Verfahrens entspricht der des Verfahrens von Eberstadt. (Analytical Chem. 29, 499 [1957]). — Bd. (Rd 650)

Elektronenstoß-Versuche an Alkylbenzolen führten P. N. Rylander, S. Meyerson und H. M. Grubb aus. Sie fanden massenspektroskopisch unter Verwendung deuterierter Äthylbenzole und Toluole, daß die Zersetzung von Alkylbenzolen und ihren Derivaten beim Elektronenstoß über ein Tropylium-Ion und nicht, wie bisher angenommen, über ein Benzyl-Ion verläuft. (J. Amer. chem. Soc. 79, 842 [1957]). — Bm. (Rd 633)

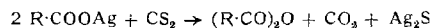
Bestrahlung von Sägemehl mit γ - oder β -Strahlen zerstört etwa $\frac{1}{3}$ der darin vorhandenen Kohlenhydrate (Cellulose), die Rest-Cellulose wird jedoch dadurch der enzymatischen Hydrolyse zum Teil zugänglich: bei γ -Bestrahlung lassen sich etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$, bei β -Bestrahlung rund $\frac{2}{3}$ der Cellulose durch Enzyme in lösliche, verdauliche Mono- oder Oligosaccharide überführen. Die gleichen Enzyme (Rindermagen-Enzympräparationen; aus Gerstensprossen gewonnene Enzyme waren unwirksam) wandelten nur 1–3 % der Cellulose in nicht-bestrahlten Proben in lösliche reduzierende Zucker (Glucose) um. Die Frage nach der Entstehung toxischer Nebenprodukte durch die Bestrahlung ist noch nicht beantwortet. Als billiges Bestrahlungsmittel wurde an radioaktiven Abfall von Energieanlagen gedacht. (Priv. Mittlg. L. F. Remmert, Oregon State College, 13. Apr. 1957). — Gä. (Rd 648)

Eine Reaktion zur Entschwefelung von Mercaptanen mittels Trialkylphosphiten zeigten F. W. Hoffmann, R. J. Ess, T. C. Simmons und R. S. Hanzel. Beim Erhitzen von Triäthylphosphit mit Mercaptanen unter Rückfluß entstehen der entspr. Kohlenwasserstoff und Thiophosphorsäure-triäthylester.



Die Reaktion wird durch UV-Licht stark katalysiert. Ausbeuten: n-Oktylmercaptan \rightarrow Oktan, 88 %; Benzylmercaptan \rightarrow Toluol, 93,6 %. Eine große Anzahl von Thiolen gab die Reaktion mit Triäthylphosphit und anderen Trialkylphosphiten. (J. Amer. chem. Soc. 78, 6414 [1957]). — Ma. (Rd 637)

Eine neue Methode zur Synthese von Carbonsäureanhydriden gibt D. Bryce-Smith an. Bei 6–20 h Erhitzen des Ag-Salzes einer Carbonsäure mit CS_2 auf 100–150 °C entsteht in guter Ausbeute das Anhydrid nach:



Na-Salze sind für die Reaktion anscheinend nicht geeignet. Die Anhydride fallen sehr rein an. Als Nebenprodukt tritt nur freie Carbonsäure auf. (Proc. chem. Soc. [London] 1957, 20). — Ma. (Rd 636)

Einfache Darstellung von Aminosucker. J. Druey und G. Huber stellten aus D-Glucose bzw. D-Galaktose und Dibenzylamin die entspr. Amadori-Umlagerungsprodukte (Steigerung der Ausbeute von 22 % auf 67 %) her, die sich katalytisch mit Pd/Kohle in Eisessig/Alkohol fast quantitativ zu D-Fructosamin bzw. D-Sorboseamin hydrieren ließen. Die 1-Amino-1-desoxy-ketosen fallen als essigsäure Salze in hoher Reinheit und guter Ausbeute an. (Helv. chim. Acta 40, 342 [1957]). — Bm. (Rd 632)

Ein neues 3-Ringsystem, Oxaziran, enthält einen Dreiring aus C, O und N. Oxazirane werden durch Oxydation von Iminen mit Peressigsäure:

