

Das orientierte Aufwachsen von Eis auf anorganische Trägerkristalle untersuchten *W. Kleber* und *Josef Weis*. Versuche bei Normaldruck, geringer relativer Luftfeuchtigkeit und ca. -20°C zur orientierten Abscheidung (Epitaxie) von Eis (I) auf PbJ_2 und CdJ_2 ergaben bevorzugt Eiskristalle in hexagonalen Tafeln, wobei die Orientierung überwiegend $\alpha_{\text{Gast}} \parallel c_{\text{Wirt}}$ und $a_{\text{Gast}} \parallel a_{\text{Wirt}}$ war. Metrische Strukturrelationen: Eis (I), Strukturtyp 'Tridymit', a_0 (Å) 4,46, c_0 (Å) 7,32; PbJ_2 , Brucit, 4,59, 6,86; CdJ_2 , Brucit, 4,24, 6,84. Häufig sind analog den Schneesternen die Nebenachsen betont. Die Keimungshäufigkeit ist anscheinend am Rande der Träger tafeln vielfach wesentlich größer als auf den Basisflächen. (Naturwissenschaften 44, 231 [1957]). —Ma. (Rd 705)

Ein neues kurzlebige Technetium-Isotop, ^{103}Tc , erhielten *J. Flegenheimer* und *D. Geithoff*. Bei der Bestrahlung von ^{104}Ru mit schnellen Neutronen fanden sie eine Halbwertszeit von 18 Minuten. Neben dieser, dem ^{105}Ru zuzuschreibenden Periode zeigte sich noch eine Substanz mit der Halbwertszeit von 1,2 Minuten. Dieses Nucleid war bisher unbekannt, es handelt sich wahrscheinlich um das ^{103}Tc , das durch den Prozeß $^{104}\text{Ru} (n, np) ^{103}\text{Tc}$ entstanden ist. (Z. Naturforsch. 12a, 351 [1957]). —Wi. (Rd 708)

Der Nachweis dünner Oxydfilme auf Silber gelang *D. E. Davies* durch Benetzungversuche mit Quecksilber. Zwei blankpolierte Bleche aus Feinstsilber wurden bei 450°C mehrmals im Vakuum unter Wasserstoff ausgeheizt, eines davon wurde anschließend in reinem Sauerstoff auf 800°C erhitzt. Nach dem Abkühlen blieb Quecksilber auf dieser Probe als Tropfen liegen, während es sich auf dem nur mit Wasserstoff behandelten Blech ausbreitete. —Quecksilber benetzt nur reine Metalloberflächen. Die Filmdicke wurde elektrometrisch bestimmt, wobei die oxydierte Probe als Kathode und eine Silber-Silberchlorid-Anode verwendet wurden. Die Potential-Zeit-Kurve bei der Reduktion zeigt deutlich eine Stufe, die bei nicht-oxydierten Proben nicht auftritt. Aus dem Stromverbrauch wurde die Filmdicke zu 5 Å berechnet. (Nature [London] 179, 1293 [1957]). —Eb. (Rd 753)

Die Energie von H-Brücken ist durch Paplerechromatographie bestimmbar. Zwischen Dipolmoment und R_f -Wert von Aromaten besteht nach *J. Frank* die einfache Beziehung:

$$R_f = k + 0,1\mu \quad (k = \text{const.}, \mu = \text{Dipolmoment})$$

An verschiedenen substituierten Verbindungen ließ sich zeigen, daß die Vektorenaddition der Dipolmomente auch für die R_f -Werte erfüllt ist. Intermolekulare H-Brücken bei o-Isomeren geben Abweichungen, die der Stärke der Brückenbindung proportional sind. Auch Werte der sterischen Hinderung, etwa von o-Phenol-Homologen, sind bestimmbar. Die gefundenen Daten stimmen mit den aus IR-Angaben gefundenen gut überein. Die zunächst überraschende Ermittlung der H-Brückenbindungsenergie auf papierchromatographischem Wege wird verständlich, wenn man den niedrigeren Dampfdruck assoziierter Flüssigkeiten berücksichtigt, die über die flüssig-flüssig-Verteilung gleichsam einer vielstufigen fraktionierten Destillation unterworfen werden. (56. Jahreshauptversammlg. Dtsch. Bunsen-Ges. Kiel, 30. 5.—2. 6. 1957) —Se. (Rd 738)

Die ersten Alkyl- und Acyl-mangan-carbonyle synthetisierten *R. D. Clossoni*, *J. Kozikowski* und *T. H. Coffield*. Mangan-pentacarbonyl wird in Tetrahydrofuran durch Na-Amalgam in $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ umgewandelt, das durch Dimethylsulfat oder CH_3J glatt zu stabilem, farblosem, kristallisiertem Methyl-mangan-pentacarbonyl methyliert wird (Fp $94,5^{\circ}\text{C}$). Mit Benzylchlorid entsteht das entspr., schwachgelbe, luftstabile Benzyl-Derivat (Fp 38°C). Umsatz der Na-Verbindung des Pentacarbonyls mit Acetylchlorid ergibt zu 51 % weißes, flüchtiges, kristallisiertes Acetyl-mangan-pentacarbonyl, Fp $54-55^{\circ}\text{C}$. Mit Benzoylchlorid entsteht zu 80 % das Benzoyl-Derivat, Fp 95°C . Gleichartig reagieren andere Säurehalogenide. Die Acyl-Verbindungen lassen sich der thermischen Decarbonylierung unterwerfen, wobei die entspr. Alkyl-(Aryl)-mangan-pentacarbonyle und CO entstehen. Beim Acetyl-Derivat ist diese Decarbonylierung (unter Druck) reversibel. Bromierung der Acyl-Verbindungen führt zu Acyl-bromid und Brom-mangancarbonyl. (J. org. Chem. 22, 598 [1957]). —Gä. (Rd 729)

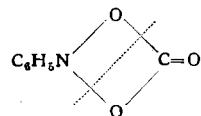
Die Bestimmung der Konfiguration organischer Molekeln mit „stereoselektiven“ Adsorbentien beschreiben *A. H. Beckett* und *P. Anderson*. Silicagel wurde in Gegenwart von Chinin hergestellt, unvollständig getrocknet, unvollständig mit Methanol extrahiert, getrocknet, pulverisiert und dann mit Methanol extrahiert, bis kein Alkaloid mehr aus dem Pulver herausgelöst wurde. Dieses

„Chinin-selektive“ Gel adsorbiert alle Verbindungen gleicher Konfiguration wie Chinin (Cinchonidin, 9-Desoxychinin, 9-Desoxycinchonidin) stärker, als ihre entsprechenden Stereoisomeren (Cinchonin, 9-Desoxychinidin, 9-Desoxycinchonin). (Nature [London] 179, 1074 [1957]). —Di. (Rd 739)

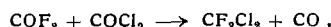
Phosphor-pentaoxyd-Pyridin als Cyclisierungsmittel bei der Bischler-Napieralskischen Reaktion schlagen *N. Itoh* und *S. Sugawara* vor. Die Herstellung von 3,4-Dihydro-isochinolin-Derivaten durch Cyclisierung von Acyl- β -phenäthylamiden wurde bislang unter sauren Bedingungen vorgenommen, so daß in Gegenwart säureempfindlicher Gruppen störende Nebenreaktionen eintraten. Diese Schwierigkeit wird durch Verwendung einer Kombination von P_2O_5 -Pyridin behoben. Die Dihydroisochinoline sind als freie Basen aus der Pyridin-Schicht isolierbar. Beispiele: 6,7-Dimethoxy-1-methyl-3,4-dihydro-isochinolin, Fp $108-109^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 85 %; 6,7-Dimethoxy-1-phenyl-3,4-dihydro-isochinolin, Fp 120°C , 83 %; 6,7-Dimethoxy-1-methyl-2-benzyl-3,4-dihydro-isochinoliniumjodid, Fp $183-184^{\circ}\text{C}$, 76 %. (Tetrahedron 1, 45 [1957]). —Ma. (Rd 706)

Eine neue Methode zur Bromierung von Aminen und Phenolen in Dimethylsulfoxyd geben *T. Lloyd Fleischer*, *M. J. Namkung* und *Hsi-Lung Pan* an. Während Äthylbromid in Dimethylsulfoxyd (I) N-Alkylierung und Ringbromierung gewisser Amine bewirkt, gelingt eine Bromierung ohne gleichzeitige Alkylierung mit tert. Butylbromid (II) in I. Beispiele: 2-Amino-fluoren \rightarrow 70–75 % 2-Amino-3-bromfluoren (Rk.-Temp. 105°C ; 1,1 Äquiv. II); 2-Amino-fluoren \rightarrow 45 % 3-Brom-2-amino-fluoren + 30 % 1-Brom-2-amino-fluoren (?); mit 3 Äquiv. \rightarrow 15 % 3-Brom-2-amino-fluoren + 60 % 1,3-Dibrom-2-amino-fluoren (?); 7-Nitro-2-amino-fluoren \rightarrow ca. 50 % 3-Brom-7-nitro-2-amino-fluoren (?); 1-Naphthol \rightarrow ca. 50 % 2-Brom-1-naphthol + 30 % 4-Brom-1-naphthol. (Chem. and Ind. 1957, 660). —Ma. (Rd 707)

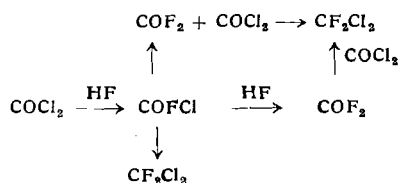
Die Reduktion von Nitrobenzol mit Kohlenoxyd zu Azobenzol gelang *F. Glaser* und *R. van Beneden*. Versuche bei Normaldruck ergaben nur eine geringe Ausbeute, dagegen wurden bei 300 atm und rund 425°C 43,5 % Ausbeute erreicht. Als Katalysator diente γ -Aluminiumoxyd (Verweilzeit 7 sec). Durch längere Kontaktzeiten läßt sich die Ausbeute vermutlich noch steigern. Nach kinetischen Überlegungen soll bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol ein Anlagerungsprodukt aus Kohlenoxyd und Nitrobenzol auftreten, das wie in der Formel angegeben zerfällt. Die Reaktion verläuft dann wahrscheinlich weiter über Azodioxybenzol und Azoxybenzol zu Azobenzol. Bei Gegenwart von Wasserspuren treten weitere Nebenprodukte auf. Wirtschaftliche Überlegungen für eine technische Anlage mit einer Leistung von 40 t/Monat und einem Umsatz von nur 43 % Nitrobenzol zu Azobenzol ergeben Selbstkosten für 1 kg Azobenzol in Höhe von DM 2,35, während der gegenwärtige Preis rund DM 5,40 beträgt. (Chemie-Ing.-Technik 29, 512 [1957]). —Mgl. (Rd 732)



Neue Synthesen von Tetrahalogenmethanen, besonders von Difluordichlormethan, beschreiben *R. N. Haszeldine* und *H. Iserson*, wobei sie COCl_2 , COF_2 , COCl und COBr als Ausgangsstoffe verwenden. Phosgen liefert mit PCl_5 bei 350°C unter Druck CCl_4 in 60–70 % Ausbeute. Analog entsteht aus COF_2 zwischen 100° und 400°C Difluordichlormethan, jedoch in geringerer Ausbeute, da durch Nebenreaktionen CF_3Cl , CFCl_3 und CCl_4 gebildet werden. Difluordichlormethan wird auch durch Pyrolyse oder Copyrolyse von Carbonylhalogeniden bei 250° bis 700°C erhalten:

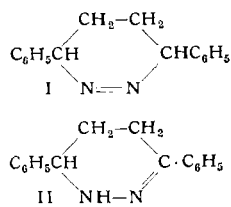


wobei sich je nach Druck und Temperatur COFCl , CF_3Cl , CFCl_3 und CF_4 als Nebenprodukte in wechselnden Mengen bilden. Von Interesse ist die Reaktion von Phosgen bzw. Kohlenmonoxyd und Chlor mit Fluorwasserstoff



Die Diproportionierungsreaktionen werden durch Aktivkohle katalysiert. Die Ausbeuten an Fluorchlormethanen betrugen bis 85 %, davon 40–50 % Difluordichlormethan, 20–25 % Trifluorchlormethan. (Nature [London] 179, 1361 [1957]). — Eb. (Rd 754)

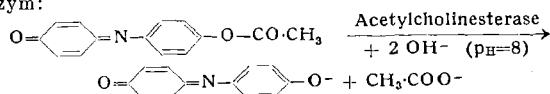
3,6-Diphenyl-3,4,5,6-tetrahydropyridazin, I, eine cyclische Azo-Verbindung synthetisierten S. G. Cohen und Mitarbeiter. Addition



von Diäthylazo-dicarboxylat an 1,4-Diphenyl-butadien-1,3 führt zu 1,2-Dicarboxy-3,6-diphenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (95 %, Fp 134 °C), Hydrierung zum Hexahydro-Derivat (70 %, Fp 85 °C), Verseifung (KOH) und Decarboxylierung in Methanol unter N₂ und Autoxydation des Äther-Extraktes zu I. Die Absorption der Azo-Gruppe im UV ist von 350 mμ nach 387 mμ verschoben,

was auf die cis-Konfiguration der N=N-Bindung zurückgeführt wird. Wärme oder polare Solventien führen zur tautomeren Form II. Thermische Zersetzung von I führt neben Bildung von II auch zum Biradikal, 1,4-Diphenyl-1,4-butadiyl, das Styrol zu polymerisieren vermag. Ähnlich gelang auch die Darstellung der analogen 7- und 8-Ring-Azoverbindungen, wobei die Oxydation mit HgO ausgeführt wurde. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten dieser cyclischen Azo-Derivate sind rund 100 mal größer als jene der offenkettigen trans-Azo-Verbindungen. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2661-2 [1957]). — Gä. (Rd 728)

Ein neuer kolorimetrischer Test für Acetylcholinesterase wurde von D. N. Kramer und R. M. Gamson entwickelt. Er beruht auf der bei p_H = 8 optimalen Spaltung von N-(4'-Acetoxyphenyl)-p-chinonimin (oder anderer „Indophenolacetate“) durch das Enzym:



Da Indophenolacetat bei 460 mμ, das entstehende Indophenol dagegen bei 625 mμ maximal adsorbieren, lassen sich Substrat und Reaktionsprodukt leicht nebeneinander quantitativ bestimmen. Von Bedeutung ist die Spezifität des neuen Tests für die „wahre“ Acetylcholinesterase, da die Indophenolacetate nicht als Substrate der Pseudocholinesterase dienen können. — Indophenolacetate dürften sich auch histochemisch — zur Lokalisierung der Acetylcholinesterase in Geweben oder gar Zellen — als wertvolle Hilfsmittel erweisen. (131. Meet. Amer. chem. Soc. [1957] Abstr. 40 C, 89). — Mö. (Rd 741)

Die katalytische Dehydrocyclisierung des cis-Cyclotetradecens untersuchten V. Prelog und S. Polyak. Sie fanden bei der Dehydrocyclisierung in der Gasphase bei 400–500 °C an Pd-Kohle als Hauptprodukt Phenanthren (28 %) und als Nebenprodukt Anthracen (4 %). Die gleichen aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen unter denselben Reaktionsbedingungen an Aktivkohle allein. Durch Verwendung von radioaktivem cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] wurde gefunden, daß sich in den dehydrocyclisierten Produkten die Radioaktivität über alle C-Atome gleichmäßig verteilt, was durch systematischen Abbau des Anthracens und Phenanthrens festgestellt wurde. Die Dehydrocyclisierung folgt daher weder einem Wasserstoff-1,6- noch -1,2-Eliminationsprozeß. Ebenso konnte eine thermische Wasserstoff-Verschiebung unter den angewandten Reaktionsbedingungen und in Abwesenheit des Katalysators durch entspr. Abbauprobe ausgeschlossen werden. (Helv. chim. Acta 40, 816 [1957]). — Gä. (Rd 730)

Den thermischen Abbau linearen Polyäthylens studierte G. Kavafian. Setzt man das Polymere bei 100 °C 48 h der Luft aus, so erhält man von gegossenen, mechanisch festen Proben ein völlig zerbröckeltes Material, das durch die ganze Masse des Probekörpers zersetzt ist. Es handelt sich um einen oxydativen Effekt, doch ist der Grad der chemischen Veränderung relativ gering. Erneutes Schmelzen des zerfallenen Blocks stellt die früheren mechanischen Eigenschaften weitgehend wieder her. Man nimmt an, daß die hochorganisierten und kompakten Bezirke des Polymeren intakt bleiben, wohingegen die amorphon, teilweise unter Spannung stehenden Grenzstreifen zwischen den organisierten Regionen leicht von O₂ angegriffen werden. (J. Polymer Sci. 24, 499 [1957]). — Se. (Rd 737)

Vitamin-Gehalt von Kaffee. L. J. Teplý und R. F. Prior bestätigten durch Rattenversuche, daß sich in 100 g geröstetem Bohnenkaffee ca. 10 mg Nicotinsäure befinden. Ferner wurde gezeigt, daß der Gehalt an Nicotinsäure mit steigendem Röstgrad wächst. So stieg der Gehalt einer Probe von 2,2 mg/100 g grünen Bohnen auf 43,6 mg/100 g bei starker Röstung. Die Bildung beruht wahr-

scheinlich auf thermischem Zerfall von Trigonellin (N-Methylbetain der Nicotinsäure), das sich in grünen Kaffeebohnen zu ca. 1 % vorfindet. Darüber hinaus finden sich in Kaffeebohnen die Vitamine B₁, B₂, B₆, B₁₂, Pantothenensäure, Folsäure, der Citrovorum-Faktor (zur Folsäure-Gruppe gehörig) und Cholin. Außer Vitamin B₁ vertragen die genannten Wirkstoffe den Röstprozeß verhältnismäßig gut und finden sich später auch im Kaffeegetränk. Der wäßrige Extrakt von Röstbohnen enthält ferner an Mineralstoffen Calcium, Natrium, Eisen und Fluor. (J. Agric. Food. Chem. 5, 375 [1957]). — O. (Rd 733)

Die Abgabe von Quecksilber aus ²⁰³Hg-Silberamalgam-Zahnfüllungen untersuchten I. Keibel und K. J. Ullrich. Sie legten zwei Hunden je 20 ²⁰³Hg-Amalgam-Füllungen und untersuchten laufend die Exkremente auf Radioaktivität. Im Urin waren 1–3 γ ²⁰³Hg/Tag nachweisbar. Nach 14 bzw. 27 Tagen wurden die Hunde getötet und die Radioaktivität in Niere und Leber gemessen. Die Quecksilber-Konzentrationen in beiden Organen waren in der Größenordnung von 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ Mol/kg Gewebe. Die in der Literatur angeführten toxischen Konzentrationen von 3·10⁻⁶ bis 1·10⁻⁵ Mol/kg wurden in den Organen nicht erreicht. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die aus Zahnfüllungen abgegebenen Hg-Mengen allein toxische Wirkung hervorrufen. (Klin. Wschr. 35, 591 [1957]). — Wi. (Rd 736)

Methyl-malonsäure konnten K. Thomas und K. H. Stalder chromatographisch aus dem Gemisch der ätherlöslichen, petroläther-unlöslichen Säuren des normalen menschlichen Harns isolieren. Die Säure kommt nur in sehr geringen Mengen vor, vermutlich werden weniger als 1 mg täglich im Harn ausgeschieden; das ist zehnmal weniger als Bernsteinsäure. Als normaler Bestandteil wurde Methyl-malonsäure bisher nur im Rattenharn gefunden; man hatte deshalb eine Stoffwechselbesonderheit der Ratten vermutet. (Chem. Ber. 90, 970 [1957]). — Wi. (Rd 734)

Die Struktur eines Galakto-mannans und eines Arabo-galaktans aus den Schalen der Sojabohne untersuchten Roy L. Whistler und Jouko Saarnio. Aus acetone-extrahierten Sojabohnenschalen löst warmes Wasser etwa 2 % der Schale als Rohgalakto-mannan, das über seinen Kupfer-Komplex gereinigt werden kann und + 65 °C dreht. Hydrolyse ergibt nur D-Mannose und D-Galaktose im Verhältnis 3:2. Methylierung und Oxydation mit Perjodsäure zeigen, daß das Polysaccharid aus einer D-Manno-pyranose-Hauptkette mit D-Galakto-pyranose als Seitengliedern besteht. Nach Verseifung, Neutralisation und erneuter Extraktion des Schalenrückstandes mit warmem Wasser erhält man ein zweites Polysaccharid mit 3 % Ausbeute. Es ist ein Arabo-galaktan, dessen verzweigte Struktur aus der Methylierung und Perjodsäure-Oxydation hervorgeht. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 9 D, 23). — Hn. (Rd 713)

Ein neues Welketoxin, Diaporthin, konnten A. Boller, E. Gäumann, E. Hardegger, F. Kugler, St. Naef-Roth und M. Rosner aus Kulturflüssigkeit von *Endothia parasitica* (Murr.) And. durch Benzol-Extraktion isolieren. Diaporthin, C₁₃H₁₄O₅, ist optisch aktiv, [α]_D +58 °C, Fp 92 °C (Äther-Hexan), gibt mit FeCl₃ rote Färbung (in CH₃OH); Diaporthin ist sehr alkaliempfindlich, wobei im UV-Licht eine intensive hellviolette Fluoreszenz entsteht (Nachweis von 0,01 γ). Luft oder O₂ führen in alkalischer Lösung (unter Erhaltung der optischen Aktivität) zu einer Monocarbonsäure, C₁₃H₁₄O₆, Fp 115 °C. Im Welketest an Tomatensprossen ist Diaporthin mit der Dosis minima von 220 mg/kg etwas weniger wirksam als Lyeomarasmin und Fusarinsäure. Diaporthin erzeugt in Kastanienpflanzen Krankheitssymptome wie sie beim natürlichen Verlauf des Kastanienkrebses (Erreger: *Endothia parasitica* (Murr.) And.) beobachtet werden. (Helv. chim. Acta 40, 875 [1957]). — Gä. (Rd 731)

Röntgenstrahlenschutz durch Cystein bei Siebenschläfern. H. A. Kunkel, G. Höhne und H. Maas hielten Siebenschläfer bei +4 °C, einer Temperatur, bei der sie innerhalb weniger Tage in Winterschlaf verfallen. Sie bestrahlten die Tiere während des Schlafes mit einer Dosis von 700 r und ließen sie 21 Tage weiter schlafen. Brachte man nun die Tiere in einen Raum von +20 °C, so setzten nach einigen Tagen alle Symptome der Strahlenkrankheit ein; innerhalb der nächsten 30 Tage starben 67 %. Verabfolgte man den schlafenden Siebenschläfern vor der Bestrahlung Cystein, wurde nach dem Aufwachen eine 100proz. Schutzwirkung beobachtet. Injizierte man den Tieren 21 Tage nach der Bestrahlung, unmittelbar nachdem sie auf Zimmertemperatur gebracht wurden, Cystein, so starb überraschenderweise keines der Tiere. Der Strahlenschaden ist also während der Schlafperiode latent und wird erst nach dem Erwachen manifest. Veränderungen des Gewebes werden erst nach dem Erwachen erkennbar. (Z. Naturforsch. 12b, 144 [1957]). — Wi. (Rd 735)

Ein p-Aminobenzoesäure-Derivat als „Cof ferment“ der Anthranilsäure-Hydroxylierung fand W. G. McCullough. Hemmt man in den Zellen oder in geeigneten Extrakten von *Escherichia coli* 0111:B4, die die Nicotinsäure-Synthese auszuführen vermögen, die B₆-bedingten Decarboxylierungen ihrer Vorstufen: Anthranilsäure und 3-Oxyanthranilsäure, mit Hydroxylamin, so läßt sich die enzymatische 3-Hydroxylierung von Anthranilsäure verfolgen. Nach „Alterung“ der Zellen in 0,067 m Phosphat-Puffer von p_H = 6 bei 4 °C (4 bis 6 Wochen) können sie diese Hydroxylierung nicht mehr ausführen; sie lassen sich aber regenerieren, wenn man sie beim gleichen p_H mit „katalytischen“ Mengen p-Aminobenzoesäure 1 h bei 37 °C inkubiert. Offenbar wird dabei p-Aminobenzoesäure in den eigentlichen Wirkstoff umgewandelt. Aus dem Inkubations-Ansatz konnten in der Tat sogar 2 Substanzen isoliert werden, die ohne Inkubationszeit wirksam sind, und von denen die 2. durch Hydrolyse in die 1. übergeht. Beide sind basische Derivate der p-Aminobenzoesäure und haben keine Beziehung zur Folsäure. Die 1. Base scheint mit einem durch *Mycobacterium smegmatis* gebildeten p-Aminobenzoesäure-Derivat identisch zu sein, das vor einigen Jahren von N. H. Sloan¹) isoliert wurde. Es soll als Cof ferment oder Cosubstrat der enzymatischen Hydroxylierung (!) von Anilin zu p-Aminophenol fungieren, da es sich als nicht-kompetitiver Antagonist des diese Reaktion hemmenden Chlortetracyclins erwiesen hat. (1951. Meet. Amer. chem. Soc. [1957] Abstr. 26 C. 59). — Mö. (Rd 744)

Ein optisch inaktives Derivat des L-Prolins haben T. C. Stadtman und L. Tiemann aus L-Prolin durch Einwirkung eines labilen Faktors erhalten, der in unreinen Präparaten der Prolin-Racemase aus *Clostridium sticklandii* vorkommt. Die vorläufig als Prolin-x bezeichnete Substanz verhält sich — obwohl sie optisch inaktiv ist — enzymatisch wie D-Prolin. Denn durch D-Prolin-Reduktase (aus *Cl. sticklandii*) wird sie quantitativ in δ -Amino-valeriansäure umgewandelt, durch D-Aminosäure-Oxydase (aus Schweineleber) quantitativ oxydiert. Wenn Prolin-x 5 min mit verdünnter Säure ($p_H = 3$) erhitzt wird, geht es offenbar in D,L-Prolin über, da die genannten „D-Prolin-spezifischen“ Enzyme die so behandelte Substanz nur noch zur Hälfte umsetzen. Das neue Prolin-Derivat, von dem enzymatisch einige g dargestellt werden konnten, dürfte ein Zwischenprodukt sein bei der Reduktion von L-Prolin zu δ -Aminovaleriansäure durch *Cl. sticklandii*. (131. Meet. Amer. chem. Soc. [1957] Abstr. 25 C, 56). —Mö. (Rd 740)

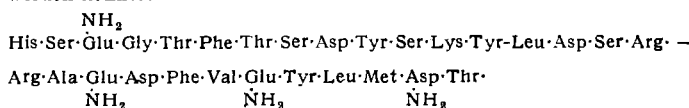
Aminosäure-Antagonisten zum Studium der Protein-Synthese in Ehrlich Ascites Tumorzellen wurden von *M. Rabinovitz* herangezogen. Die Antagonisten konnten in 2 Gruppen eingeteilt werden. Die ersten hemmen nur den Einbau einer einzelnen Aminosäure, und zwar der entsprechenden natürlichen Aminosäure, ins Eiweiß, z. B. o-Fluorphenylalanin und β -2-Thienylalanin denjenigen von Phenylalanin, Alloisoleucin den von Isoleucin, Äthionin den von Methionin. Sie verdrängen als kompetitive Substrat-Antagonisten die natürliche Aminosäure und werden dabei vielfach selbst ins Eiweiß eingebaut. — Die 2. Gruppe bewirkt nicht nur eine Hemmung beim Einbau einer einzelnen Aminosäure, sondern gleichzeitig den Einbau einer ganzen Reihe von Aminosäuren. So wird durch Methionin-sulfoximin (sowie durch δ -Hydr-

¹) J. Amer. chem. Soc. 75, 6352 [1953].

oxylisin) der Einbau von Leucin, Valin, Lysin, Phenylalanin und Methionin, nicht jedoch der von Glutamin gehemmt. Glutamin hebt aber alle diese Hemmungen auf, und zwar bereits in sehr kleinen Konzentrationen, offenbar also nicht-kompetitiv. Das heißt aber, daß diese beiden Antagonisten die Synthese des Glutamins unterbinden. In ähnlicher Weise hebt Isoleucin alle durch das analoge O-Methylthreonin verursachten Einbau-Hemmungen auf. Somit erscheint die 2. Gruppe der Aminosäure-Antagonisten weit eher als die erste in Interferenz mit dem eigentlichen Protein-synthetisierenden Enzym-System zu treten. (131. Meet. Amer. chem. Soc. [1957] Abstr. 46 C, 100). —Mö. (Rd 742)

Den Mechanismus der Eigenhemmung der Valin-Synthese in *Escherichia coli* konnte H. E. Umbarger aufklären, nachdem er α -Acetomilchsäure als neue, frühe Vorstufe des Valins gefunden hatte¹. Diese Säure häuft sich nicht nur beim Wachstum der Valin-Mutante M 4862 an, wenn sie mit unteroptimalen Valin-Konzentrationen ernährt wird, sondern wird auch in ihren Zellfreien Extrakten gebildet, und zwar in 10facher Menge als in solchen des Wildstammes. Bei Weiterreinigung der Extrakte ließ sich ein Enzym-System isolieren, das (optimal bei $p_H = 8$) aus Brenztraubensäure α -Acetomilchsäure aufbaut, mit Hilfe von Mg^{2+} und relativ viel Aneurinpyrophosphat. Dieses Enzym-System erwies sich nun als äußerst empfindlich gegenüber L-Valin, und zwar wirkt L-Valin als kompetitiver Antagonist der Brenztraubensäure. Damit ist der Mechanismus erkannt, der zur Einstellung der Valin-Synthese führt, wenn *E. coli*-Wildstämme in Gegenwart der optimalen Valin-Konzentration gezüchtet werden. Darüber hinaus dürfte ein solcher Mechanismus jedoch allgemein von großer biologischer Bedeutung sein: auch in Abwesenheit von Valin im Nährmedium muß Hemmung der Valin-Synthese dann einsetzen, wenn die „de novo“ synthetisierte Aminosäure nicht mehr ins Eiweiß eingebaut, oder sonst im Stoffwechsel verwertet wird, wenn also die Konzentration an freier Aminosäure in den Zellen einen gewissen Grenzwert überschreitet. Es handelt sich hier somit um einen Kontroll-Mechanismus, bei dem das Synthese-Produkt selbst die Synthese steuert. (131. Meet. Amer. chem. Soc. [1957] Abstr. 29 C, 68). — M6. (Rd 743)

Die Aminosäure-Folge des Glucagons, eines niedermolekularen Pankreasproteins, klärten O. K. Behrens, H. L. Bird, W. W. Bromer, E. R. Diller, L. G. Sinn und Staub auf. Die Endgruppenbestimmung von kristallisiertem Glucagon (Schwein) ergab für das NH_2 - bzw. COOH -Ende die Aminosäuren Histidin bzw. Threonin. Das Protein ist aus 29 Aminosäuren aufgebaut, deren Anordnung aus der Konstitution der durch Einwirkung von Trypsin, Chymotrypsin und Subtilisin entstehenden Peptidbausteine ermittelt werden konnte:



(J. Amer. chem. Soc. 79, 2794, 2798, 2801, 2805, 2807 [1957]). —
Ma. (Rd 726)

¹) H. E. Umbarger, B. Brown u. E. J. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 79, 2980 [1957].

Literatur

Spiegel der Arznei, von H. Haas. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. 1. Aufl. VIII, 256 S., geb. DM 19.80.

In diesem bemerkenswerten Buche läßt der Autor verschiedene Theorien und Forschungsmethoden, welche die Medizin im Verlaufe ihrer langen Geschichte geprägt haben, in einer Art philosophischer Schau vorbeiziehen und untersucht in origineller Art und Weise ihre Auswirkungen auf die medikamentöse Therapie bis in unsere Tage hinein. Behandelt werden Themen wie Theorie und Praxis, die Auswirkungen auf die Therapie der Humoralpathologie, der Solidarpathologie, des Vitalismus, des Experimentes und seiner mathematischen Auswertung, von Schmerz und von Arzneimittelnebenwirkungen — um nur einige zu nennen. Viele Beispiele der Entwicklung von Arzneimitteln sowie Anekdoten beleben das Bild und lassen den Leser Illustrationen und Tabellen nicht vermissen. Jüngeren Generationen von Naturwissenschaftlern und Medizinern, welche sich immer mehr an eine sich vom geschichtlichen Werden loslösende Didaktik gewöhnen müssen, bietet das Buch viele geschichtliche Assoziationen, wodurch ein Ausgleich geschaffen und das materielle Wissen gefestigt und vertieft wird.

Natürlich lassen sich bei fast allen Büchern Fehler und Ungenauigkeiten feststellen; hier halten sie sich in bescheidenem Rah-

men und beeinträchtigen das Gesamtwerk kaum. Erwähnt sei immerhin die etwas unklare Darstellung der Entwicklung des Reserpins auf S. 8, welche die Entdeckung des Reserpins als wertvollem Arzneimittel, nicht Müller, Schlittler und Bein, sondern den Autoren Schlittler und Schwarz, welche das Serpentin beschrieben haben, und noch früheren Autoren zuschreibt. Druckfehler sind nur wenige vorhanden, die ersten leider bereits im griechischen Motto zum Vorwort.

Alles in allem ein Buch, das zur Allgemeinbildung von Medizinern, Biologen und Chemikern von großem Nutzen sein kann.

R. Schwyzer [NB 305]

Lehrbuch der Pharmakologie, von *F. Eichholtz*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955. 8. Aufl. IX, 596 S., 135 Abb., geb. DM 39.60.

Das Lehrbuch der Pharmakologie von *Eichholtz* ist in dieser Zeitschrift wiederholt besprochen worden, zuletzt im Jahrgang 65, S. 431 [1953].

Bei der Lektüre der neuen Auflage fällt auf, wie wenig vom Text der vor 4 Jahren veröffentlichten 7. Auflage verändert wurde, obgleich bei vielen Abschnitten eine Neufassung wünschenswert wäre.