

(Viscositätsänderung) und die räumliche Ordnung (Änderung der optischen Drehung) aufgehoben. Gleichzeitig tritt eine Aufspaltung in zwei Komponenten ein. Diese Aufspaltung in zwei Komponenten wurde auch von V. N. Orekhovich und V. O. Shpikiter beobachtet, die über die Denaturierung des citrat-löslichen Kollagens mit Harnstoff berichteten.

Über den Abbau von Ichthyocoll durch Oxydation mit  $H_2O_2$  und Cyanoferrat(III) sowie durch Kollagenase berichteten S. Seitzer, P. M. Gallop und E. Meilman. Der oxydative Abbau ( $p_{H_2}$  7,0 bei 20 und 37 °C) führt zu einer Spaltung der Peptidketten, wobei vermutet wird, daß der Angriff hauptsächlich am Oxyprolin geschieht. Außerdem wurden noch Formaldehyd, Ammoniak und mit Ehrlichs Reagenz reagierende Substanzen nachgewiesen. Für den enzymatischen Abbau wurde Kollagenase aus *Clostridium histolyticum* verwendet, die durch Adsorption an Ichthyocoll und anschließende Spaltung des Substrats durch das Enzym und Entfernung der Spaltprodukte durch Dialyse gereinigt wurde. Das Enzym war nur gegenüber Kollagen und Gelatine aktiv, dagegen nicht gegenüber Casein, Hämoglobin und niedere Peptide. Beim Abbau des Ichthyocolls wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Viscositätsabnahme zunächst wesentlich größer war, als die Änderung der optischen Drehung. Das wird darauf zurückgeführt, daß zunächst Bruchstücke gebildet werden, die zwar ein wesentlich kleineres Achsenverhältnis haben als das Ausgangsmaterial, bei denen jedoch die Schraubenkonfiguration noch erhalten ist.

G. Stainsby und A. Courts untersuchten das Molekulargewicht von Gelatinfaktionen durch Streulichtmessung und Bestimmung der N-Aminosäuren. Dabei wurde gefunden, daß das Molekulargewicht der hochmolekularen Fraktionen auf Grund der Streulichtmessung bis zu sechs mal größer ist als die mittlere Kettenlänge. Es wird vermutet, daß in der Gelatine Moleküle vorkommen, die aus mehreren, durch kovalente Bindungen verknüpften Ketten bestehen. Bei Knochengelatine lagen Anzeichen dafür vor, daß in den niedermolekularen Fraktionen Moleküle ohne freie  $\alpha$ -Amino-Gruppe vorkommen.

Über Polymerivate des Proline und Oxyproline sowie über Copolymerivate von Proline, Oxyproline und Glycin berichteten E. R. Blout und G. D. Fasman sowie J. Kurtz, A. Berger und E. Katchalski. Hochmolekulares Poly-L-Proline, hergestellt durch Basenpolymerisation des N-Carbonäureanhydrids, existiert in zwei Formen, die sich in IR-Spektrum, optischer Drehung, Löslichkeit und Viscosität unterscheiden. Die zunächst gebildete Form I (unlöslich in Wasser, schwach linksdrehend) geht irreversibel in Form II (löslich, stark rechtsdrehend) über. Auf Grund der IR-Daten wird angenommen, daß in II trans-Imid-Gruppen vorliegen, während I ein Gemisch von cis- und trans-Imid-Gruppen enthält. Die von Katchalski und Mitarbeitern untersuchten Polymerisationsprodukte des O-Acetylxyproline zeigten ebenfalls eine auf Konformationsänderungen zurückzuführende Mutarotation, die jedoch reversibel war. Copolymerate von L-Proline und Glycin zeigten gelbildende Eigenschaften.

In den Vorträgen über die Kollagen-Gelatine-Umwandlung konnte A. Courts zeigen, daß diese Umwandlung nach vorauf-

gegangener Alkalibehandlung nicht nur durch Erhitzen, sondern auch durch eine Aufspaltung der Wasserstoff-Brücken durch Lösungen bestimmter Salze (Na-Salizylat, KSCN u. a.) bei 18 °C möglich ist. Die Spaltung der Peptidketten bis zu einem Molekulargewicht von etwa 60000 findet dabei praktisch nur während der Alkalibehandlung statt. Wie aus dem Vortrag von K. Heyns und G. Legler über N- und C-endständige Aminosäuren der Gelatine hervorging, sind an den dabei gespaltenen Bindungen hauptsächlich die Carboxyl-Gruppen der  $\beta$ -Oxyaminosäuren und der Amino-dicarbonsäuren beteiligt, deren Bindungen etwa viermal schneller gespalten werden als die der anderen. Über die Kollagen-Gelatine-Umwandlung im sauren Medium und ihre Beeinflussung durch Neutralsalze berichteten A. Künzel, N. Cars und E. Heidemann. A. Veis und Mitarbeiter untersuchten sauer hergestellte Gelatine durch Titration, Lichtstreuung und Elektrophorese. Es wurde gezeigt, daß diese Gelatine im Gegensatz zur statistisch gekrümmten alkalisch hergestellten Gelatine aus mehreren, wahrscheinlich durch kovalente Bindungen zusammengehaltenen Ketten besteht, die in Lösung eine nicht statische Form haben. Auch der isoelektrische Punkt ist hier in Bezug auf die Lichtstreuung kein ausgezeichneter Punkt und fällt auch nicht mit dem isoionischen Punkt zusammen.

In den Vorträgen über die Zusammensetzung der Kollagene berichtete M. R. Watson über die Kollagene der Wirbellosen. Von diesen zeichnen sich die der Regenwürmer durch einen besonders hohen Oxyprolin-Gehalt bei niedrigem Prolin-Gehalt aus, zeigen aber nicht typische 640 Å-Periodizität des gewöhnlichen Kollagens. Andere Kollagene (aus Schwämmen und Seegurken) hatten einen wesentlich niedrigeren Oxyprolin-Gehalt als normales Kollagen. Ein Zusammenhang zwischen Oxyprolin-Gehalt und Schrumpfungstemperatur wie bei den Kollagenen der Wirbeltiere besteht hier nicht.

Die Vorträge des letzten Tages beschäftigten sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gelatine, ihrer Modifikation und mit anwendungstechnischen Problemen. Über die Wirkung von Gelatine als Emulsionsstabilisator und als Schutzkolloid berichteten A. M. Kragh sowie P. Davis. Die letztgenannte Wirkung ist sehr stark vom Gehalt an Guanido-Gruppen abhängig, der auch für die Erstarrungsgeschwindigkeit von Gelatine-Lösungen von Bedeutung ist, wie von J. W. Janus gezeigt wurde. Die Vorgänge bei der Gelbildung untersuchten D. Bourgoin und M. Joly, die auf Grund von Messungen der Viscosität und Strömungsdoppelbrechung fanden, daß dem Erstarren mehrere stufenweise Änderungen der rheologischen Eigenschaften vorausgehen. J. Pouradier und A. M. Venet sowie T. Tachibana, K. Inokuchi und H. Kakiyama berichteten über die Gerbung von Gelatine, wobei Aldehyde, Chromsalze und pflanzliche Gerbstoffe untersucht und in ihren Unterschieden diskutiert wurden. Der Vortrag von D. Tourtelotte und H. E. Williams beschrieb die Verwendung von modifizierter Gelatine als Ersatz für Blutplasma. Durch Umsetzung der Gelatine mit Bernsteinsäureanhydrid und Fraktionierung wurde ein Produkt erhalten, das in Bezug auf isoelektrischen Punkt, Viscosität und Gelbildung den Anforderungen entsprach.

[VB 966]

## Rundschau

**Leukämie und ionisierende Strahlung** ist das Thema einer Übersicht von E. D. Lewis. Überlebende der Atombombenexplosionen von Hiroshima und Nagasaki wurden statistisch erfaßt unter Berücksichtigung ihrer Entfernung vom Detonationspunkt. Die Verringerung der Zahl der Leukämie-Fälle mit Zunahme des Abstandes ist offensichtlich. An Spondylitis-Kranken (Spondylitis-Erkrankung der Wirbelsäule), die Therapiebestrahlungen durchmachten, wurde deutliches Ansteigen des Vorkommens von Leukämie mit der Höhe der Dosis beobachtet. Bei Personen, die als Kinder wegen Thymusdrüsen-Hypertrophie bestrahlt worden waren, ergab sich ebenfalls eine über dem Normalen liegende Häufigkeit von Leukämiefällen. Für Radioiogen fand man eine erheblich vergrößerte Häufigkeit von Leukämie als Todesursache. Aus Untersuchungen an der Bevölkerung von Brooklyn wird gefolgt, daß 10–20 % der normalerweise auftretenden Leukämiefälle auf die natürlichen ionisierenden Strahlungen zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse wird der Fall des  $^{90}\text{Sr}$  diskutiert und abgeschätzt, daß ein konstanter Pegel von 0,1  $\mu\text{C}^{90}\text{Sr}/\text{kg Ca}$  zu einer Vermehrung der z. Z. beobachteten Leukämiehäufigkeit in USA um 5–10 % führen würde. Im Mittel ergibt sich mit einer Genauigkeit bis auf einen Faktor 3 als Wahrscheinlichkeit für strahlungsinduzierte Leukämie für das Individuum  $2 \cdot 10^{-6}$  pro rad und Jahr. (Science [Washington] 125, 965 [1957]). – Sn. (Rd 780)

**Die Isotopenreicherung beim langsamen Ein dampfen von Wasser** untersuchten L. Knop und F. Stern, wobei sie jeweils 4,5 l verschiedener Wasserproben in einem im Freien stehenden flachen Trog unter möglichst gleichen Bedingungen ohne Zufuhr künstlicher Wärme bis auf einen Rest von 2,5 % des ursprünglichen Ansatzes verdampfen ließen. An sorgfältig gereinigten Proben wurde durch Vergleich mit einem Standard-Wasser bekannter Isotopenzusammensetzung zunächst die pauschale Dichteänderung gemessen, die auf einer Änderung des Gehaltes an D,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  beruht. Danach wurden die Wasserproben durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in ihrem  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Gehalt „normalisiert“, wodurch sich die Änderung des Deuterium-Gehaltes sowie des  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes trennen bestimmen ließen<sup>1)</sup>. Es wurden Leitungswasser, Meerwasser, Leitungswasser mit Salzzusätzen (künstliches Meerwasser) und eine an Deuterium angereicherte Probe aus einer Destillationsanlage untersucht. Unabhängig von der Herkunft und vom anfänglichen Deuterium-Gehalt, der beim Meerwasser geringfügig ( $\approx 3\%$ ) und bei der aus der Destillationsanlage stammt,

<sup>1)</sup> L. Knop u. J. Kristan, Reports J. Stefan Inst. 3, 141 [1956]. In dieser Arbeit teilen die Autoren u. a. auch das Ergebnis einer Bestimmung des Deuterium-Gehaltes in einer Reihe von Wasserproben mit, die aus verschiedenen technischen Prozessen, Meeressalinen usw. stammen. In keinem Fall wurde eine über 15 % des Standardwertes (0,0148 Mol.-%) hinausgehende Deuterium-Anreicherung gefunden.

menden Probe um einen Faktor 2,2 über dem Standardwert von 0,0148 Mol-% lag, ergab sich in allen Fällen bei der Eindampfung auf 2,5 Volumen-% etwa der gleiche Deuterium-Gehalt von ungefähr 112% des Standardwertes. In der ursprünglich höher angereicherten Probe nahm also der Deuterium-Gehalt während des Eindampfens ab. Das Ergebnis ist offenbar dadurch zu erklären, daß die Wasserproben bei der langsamen Eindampfung praktisch im Isotopengeleichgewicht mit dem Wasserdampf der Atmosphäre standen. Die gleiche Deuterium-Aureicherung wie bei den Versuchen wurde auch bei der in großem Maßstab durchgeföhrten Eindampfung von Meerwasser in Meersalinen festgestellt. (Reports J. Stefan Inst. [Ljubljana] 3, 149 [1956]). — Bi. (Rd 779)

**Zur Messung kurzzeitiger Drucke** benutzen K. Klima und L. Wanek als Druckindikator die in der photographischen Schicht liegenden AgBr-Kristalle. Diese werden bei Drucken über 1500 kg/cm<sup>2</sup> plastisch deformiert, was eine verringerte Lichtempfindlichkeit zur Folge hat. Man setzt einen unbelichteten Filmstreifen bis 17/10° DIN an einer bestimmt Stelle dem Druck aus, belichtet dann den ganzen Streifen mit konstanter Lichtintensität und entwickelt. Die Druckstelle samt ihrer Umgebung wird photometriert entweder integral, wodurch der Gesamtdruck gemessen wird, oder längs einer bestimmten Linie, um den Druckverlauf festzustellen. (Naturwissenschaften 44, 370 [1957]). — Eb. (Rd 794)

**Triglycinsulfat, als neues Ferroelektrikum,** wurde in den Bell Telephone Laboratorien untersucht. Es besitzt eine viel kleinere Koerzitivkraft als Ba-Titanat, ist chemisch stabil, erleidet mit Feuchtigkeit oder Luft keine Zersetzung und gibt Schaltzeiten von 1—2 Mikrosekunden, so daß es für Elektronengehirne usw. verwendbar ist. Verlust der ferroelektrischen Eigenschaften tritt bei ca. 47 °C ein, bei der deuterierten Verbindung erst bei 60 °C. (Chem. Engng. News 35, Nr. 24, 28 [1957]). — Ma. (Rd 720)

**Zur Bestimmung von Spuren Bor in Fluoriden** löst man nach W. J. Ross, A. S. Meyer und J. C. White die Probe unter Zusatz von 15 g AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in 30 ml 4 m Salzsäure, gibt dann 30 ml Äthanol und 60 ml Diäthyläther zu, schüttelt 5 min und entnimmt dann einen aliquoten Teil der Äther-Phase. Das darin enthaltene Bor wird photometrisch mit Karminsäure bestimmt. Bei der Extraktion mit Äther wird nur ein Teil des vorhandenen Bors extrahiert. Der Verteilungskoeffizient ist aber unter den beschriebenen Bedingungen zwischen 13 und 28 °C und für Bor-Mengen bis zu 500 µg praktisch konstant, so daß sich die vorhandenen Bor-Mengen durch Multiplikation der gefundenen mit einem konstanten Faktor errechnen lassen. Der Verteilungskoeffizient B<sub>org</sub>/B<sub>aq</sub> beträgt unter den festgelegten Analysenbedingungen 0,59. Das Verfahren wird zur Bestimmung von Bor in HF, NaF, NaF-ZrF<sub>4</sub> u. ä. angewandt. (Analytic. Chem. 29, 810 [1957]). — Bd. (Rd 776)

**Eine empfindliche Tüpfelreaktion für Nitrate** geben P. W. West und P. L. Sarma an. 0,2 γ Nitrat-Ion geben bis zu einer Verdünnung von 1:200000 im Gegenwart überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Chromotropsäure (0,5 proz. Lösung des Di-Na-Salzes in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eine Gelbfärbung ( $\lambda_{\text{max}}$  ca. 415 mµ). Die Farbreaktion tritt bereits in der Kälte ein, verläuft aber erst bei höherer Temperatur vollständig. Die Färbung ist in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure lange beständig. Störung der Farbreaktion durch Nitrit und Oxydationsmittel ist durch Vorbehandlung der Probe mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Schwefelsäure und Amidosulfonsäure ausschaltbar. (Mikrochim. Acta 1957, 506). — Ma. (Rd 724)

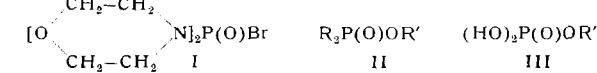
**Hexanitrosobenzol (Benzotrifuroxan) als Komplexbildner für aromatische Kohlenwasserstoffe** untersuchten A. L. Bailey und J. R. Cuse. Eine Lösung von Hexanitrosobenzol (I) bildet in Äthanol-Essigsäure mit einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe kristallisierte Komplexe, wovon besonders diejenigen mit Mesitylen, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Fp 162—165 °C), 1,2,3-Trimethylbenzol, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Fp 170—172 °C), Tetralin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Fp 151 bis 152 °C), 5-Äthyltetralin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (Fp 144—147 °C), Diphenyl (Fp 164—166 °C), interessant sind, da diese Kohlenwasserstoffe wenig Neigung zur Bildung kristallisierter Additionsverbindungen zeigen. I, sowie 4,6-Dinitro-benzofuroxan und Nitro-tetraniitrobenzol sind stärkere Komplexbildner als Trinitrobenzol. Die Herstellung von I wurde verbessert. (Proc. chem. Soc. 1957, 176). — Ma.

**Zur Molekulargewichtsbestimmung von Polyäthylen-terephthalat** in dem experimentell schwer zugänglichen Gebiet um etwa 20000 gibt I. M. Ward folgendes Verfahren an: das Polymere ist ein linearer Polyester mit den Endgruppen —OH und —COOH. Durch Immersion des Polymeren in D<sub>2</sub>O werden beide Endgruppen quantitativ in —OD und —COOD umgewandelt. Nach Trocknen wird das Polymere verbraunt und das entstandene Wasser auf Deu-

terium analysiert, woraus man die Zahl der Endgruppen errechnet. Mißt man vorher noch die Intensität der —OH und COOH-Gruppen im IR-Spektrum bei 3 µ, so kommt man zu einer Vergleichsskala, aus der die Endgruppen-Zahl eines Polymeren direkt aus der Intensität beider Endgruppen im IR-Spektrum entnommen werden kann. (Nature [London] 180, 141 [1957]). — GÄ. (Rd 770)

**1- und 3-Azulenaldehyde und -nitrite** sind nach W. Treibs, A. Hiebsch und H.-J. Neupert durch Einführung der Aldehyd-Gruppe mit N-Formyl-N-methylanilid oder Dimethylformamid in Benzol, Gegenwart von POCl<sub>3</sub> und Wasserabspaltung aus den Oximen mit guter Ausbeute aus Guaj-, Isogua- und Vetivazulen herstellbar. (Naturwissenschaften 44, 352 [1957]). — Ma. (Rd 727)

**Ein neues Phosphorylierungsmittel, Dimorpholido-phosphorsärebromid**, geben H. A. C. Montgomery und J. H. Turnbull an. Die Verbindung (I) wird durch Umsetzung von POBr<sub>3</sub> mit Morpholin als unbeständige kristallisierte Substanz erhalten. I reagiert in CHCl<sub>3</sub> in Gegenwart von Basen glatt mit Alkoholen unter Bildung der Ester II. Hydrolyse der Amid-Bindung durch Perkolieren durch ein saures Ionenaustauschharz, z. B. Amberlite IR-120(H<sup>+</sup>-Form) gibt die Dihydrogenphosphate III. Das I entspricht Chlorid, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClP, Fp. 80—81 °C, ist weit weniger



reaktionsfreudig als I. Die Methode dürfte besonders für die Phosphorylierung ungesättigter Alkohole geeignet sein. (Proc. chem. Soc. 1957, 178). — Ma. (Rd 717)

**Die Synthese von Pentafluorbenzol** beschreiben R. Stephens und J. C. Tallow. Aus dem durch Fluorierung von Benzol erhaltenen Polyfluor-cyclohexan-Gemisch wird 1H,2H,4H,5H-Octafluor-cyclohexan, Kp 118 °C, Fp 60—62 °C, abgetrennt und durch HF-Abspaltung mit siedender wäßriger 18% KOH (4 h) in Pentafluorbenzol, C<sub>6</sub>H F<sub>5</sub> (I), Kp 88—89 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3931,  $\lambda_{\text{max}}$  2600 Å, übergeführt; Ausbeute 45 %. I geht bei Behandlung mit Cl<sub>2</sub> (20 °C) unter UV-Bestrahlung in Hexachlor-pentafluor-cyclohexan, Kp<sub>0,5</sub> 92 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4740, über. I reagiert leicht mit nucleophilen Reagenzien, z. B. mit siedendem methanolischem NaOCH<sub>3</sub> zu Tetrafluor-anisol, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O F<sub>4</sub>, Kp 145 °C. Mit 20 proz. Oleum gibt I Pentafluorbenzolsulfonsäure, hygroskopische Kristalle; S-Benzyl-thiuronium-salz, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, Fp 176—178 °C. (Chem. and Ind. 1957, 821). — Ma. (Rd 718)

**Die Synthese einer neuen Organochrom-Verbindung, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>** (als Perchlorat), beschreiben F. A. L. Anet und E. Leblanc. Die Herstellung des Benzyl-pentaaquochrom(III)-Ions gelingt durch Reduktion von Benzylchlorid, -bromid oder -iodid in 1 mol. Chromopercchlorat-Lösung in währ. 1 mol. HClO<sub>4</sub>, die Reinigung und Abtrennung durch Craig-Verteilung im System 0,01 mol. HClO<sub>4</sub>-Butanol bei 5 °C. Die Lösungen des Perchlorats der neuen Verbindung sind gelb bis braunrot ( $\lambda_{\text{max}}$  540, 385 mµ). Die Halblebensdauer des Ions ist in verdünnter HClO<sub>4</sub> bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> ca. 1,5 Tage. Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen unter O<sub>2</sub>-Ausschluß gibt Biphenyl, in Gegenwart von O<sub>2</sub> vorwiegend Benzaldehyd. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2649 [1957]). — Ma. (Rd 716)

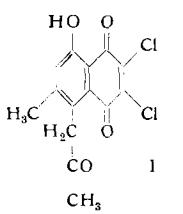
**Einen Weg zu homologen  $\alpha$ -Ketoaldehyden** beschreiben F. Weygand und H. J. Bestmann. Aus Carbonsäuren werden die entspr. Diazoketone hergestellt, die durch Äthylschwefelchlorid (in Äther, bei —20 bis 0 °C) in die Halbmercaptalechloride umgewandelt werden. Letztere liefern mit Na-Äthylmercaptal die Diäthylmercapto-COOH → R-CO-CHN<sub>2</sub> → R-COCH(Cl)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → R-CO-CH(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> → R-CO-CHO tale, die durch Brom in guter Ausbeute (~ 80 %) in die  $\alpha$ -Ketoaldehyde gespalten werden. Maximale Ausbeuten erhält man bei der Spaltung mit 2 Mol. Brom pro Mol Diäthylmercaptal. Die Spaltung der Mercaptale durch Brom läßt sich auch zu einer maßanalytischen Bestimmung dieser Verbindungen ausnutzen, wobei mit KBr/KBrO<sub>3</sub> in Eisessig/H<sub>2</sub>O/HCl bei 30—40 °C auf Gelbfärbung oder auch (bei farbigen Substanzen) potentiometrisch titriert wird. (Chem. Ber. 90, 1230 [1957]). — GÄ. (Rd 771)

**Einen Analysegang zum Nachweis von Lokalanästhetica** beschreiben M. Brandstätter-Kuhnert und H. Grimm. Es wird die Identifizierung von 28 Verbindungen auf Grund der Schmelzpunktsbestimmung von Derivaten, ausgehend von den Anthracinon-β-sulfonaten, angegeben. Hierzu werden die Fp-Werte der Flavianate, Pikrate, Styphnate und Dilutarate (5-Nitrobarbiturate) von 49 Basen und Salzen, die für die Identifizierung notwendig sind, mitgeteilt. (Mikrochim. Acta 1957, 427). — Ma. (Rd 722)

**N-Succinyl-L-diaminopimelinsäure**, als neue Vorstufe der Diaminopimelinsäure und damit auch des Lysins in *Escherichia coli* wurde von Ch. Gilvary in Form ihres Ba-salzes aus einer Diaminopimelinsäure-benötigenden Mutante (D-1), die diese Vorstufe anreichert, isoliert. Durch *E. coli*-Wildstämme und Säure wird die neue Substanz leicht hydrolysiert und ist dann für D-1 genau so wirksam wie Diaminopimelinsäure. Als Hydrolyse-Produkte konnten Bernsteinsäure kristallin (Schmelz- und Mischschmelzpt. 187–188 °C) erhalten und L-Diaminopimelinsäure papierchromatographisch identifiziert werden. Da die neue Verbindung unter bestimmten Bedingungen in Bernsteinsäure-hydroxamsäure übergeführt werden kann, muß sie die Konstitution einer N-Succinyl-Verbindung besitzen. (Biochim. Biophys. Acta 24, 216 [1957]).  
—Mö. (Rd 765)

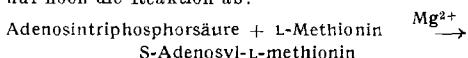
**-2-O- $\beta$ -D-Xylopyranosyl-L-arabinose**, das aus sauren Partialhydrolysaten von Maiskolben und Hemicellulose B isoliert wurde<sup>1</sup>), konnte durch G. O. Aspinall und R. J. Ferrier synthetisiert werden, Dazu wurde 2.3.4-Tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-xylopyranosylbromid mit Benzyl-3.4-O-i-propyliden- $\beta$ -L-arabopyranosid nach Art einer Koenigs-Knorr-Synthese<sup>2)</sup> zu Benzyl-3.4-O-i-propyliden-2-O-(2.3.4-Tri-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranosyl)- $\beta$ -L-arabopyranosid kondensiert. Dieses wurde mit Na-Methylat entacetyliert, die Benzyl-Gruppe mit H<sub>2</sub>/Pd/CaCO<sub>3</sub> katalytisch entfernt und schließlich durch milde saure Hydrolyse die i-Propyliden-Gruppe abhydrolysiert. Das gesuchte Disaccharid konnte chromatographisch von Nebenprodukten (geringe Mengen Xylose und Arabinose) getrennt und als kristallisiertes Trihydrat isoliert werden, dessen Fp, Drehung und Röntgendiagramm mit dem natürlichen Disaccharid völlig identisch waren. (Chem. and Ind. 1957, 819). — GÄ. (Rd 772)

**Isolierung und Konstitution von Mollisin, einem neuen Pilzfarbstoff**, teilen G. J. M. van der Kerk und J. C. Overeem mit. Chloroform-Extraktion von Agar-Kulturen der Pilze *Mollisia caesia* und



*M. fallens* gab einen in orangegelben Nadeln kristallisierenden Farbstoff, Mollisin (I),  $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$ , Fp 202–203 °C (Zers.),  $\lambda_{max}$  259, 420 m $\mu$  (Alkohol). I hat ein fast mit dem von 5-Oxynaphthochinon-(1,4) (Juglon) identisches UV-Absorptionsspektrum. Auf Grund der Ergebnisse von Reduktion, reduktiver Entchlorierung, Oxydation nach Kuhn-Roth (Bildung von 2 Mol Essigsäure) und Vergleich mit dem Fusarium-Farbstoff Java-nicin kommt I die Konstitution von 2,3-Dimethyl-8-acetyl naphthochinon-(1,4) zu. I besitzt verschiedene Pilzen Hemmwirkung. (Rec. Trav., 425 [1957]). — Ma. (Rd 719)

**Putrescin und L-Methionin als Vorstufen des Spermidins** in *Escherichia coli* erkannten H. Tabor, S. M. Rosenblatt und C. W. Tabor. Partiell gereinigte Extrakte aus diesem Bakterium benötigen zur Synthese des Spermidins Adenosin-triphosphorsäure und  $Mg^{2+}$ . Der Mechanismus, durch den diese Cofaktoren wirksam sind, konnte nach Vergiftung des Enzym-Systems mit 0,01 mM NaCN ergründet werden. Unter diesen Bedingungen wird nämlich kein Putrescin mehr umgesetzt und kein Spermidin mehr gebildet; es läuft nur noch die Reaktion ab:



Damit ist das erste Zwischenprodukt der Spermidin-Synthese festgelegt. Allerdings reagiert es noch nicht direkt mit Putrescin, sondern erst nach einer ebenfalls  $Mg^{2+}$ -abhängigen Decarboxylierung zu einem Produkt, das bisher nicht näher identifiziert werden konnte, da seine Abtrennung von nicht decarboxyliertem S-Adenosyl-L-methionin noch nicht möglich war. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2978 [1957]). — MÖ. (Rd 766)

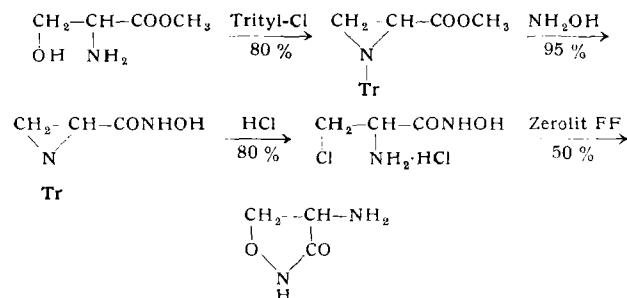
**Die Größe und Struktur biologisch wirksamer Ribonucleinsäure** untersuchte A. Gierer im Anschluß an den zuvor gemeinsam mit Schramm geführten Nachweis der Virus-Wirksamkeit isolierter Ribonucleinsäure des Tabakmosaikvirus. In der neuen Untersuchung wurde auf physikalisch-chemischem Wege gezeigt, daß die Virus-Nucleinsäure, die durch Extraktion des Proteins mit Phenol gewonnen wird, eine homogen erscheinende Komponente vom Molekulargewicht 2 Millionen enthält. Messungen der biologischen Aktivität von ultrazentrifugiertem Material ergaben, daß die biologisch aktive Komponente diesem Molekulargewicht entspricht. Auch aus der Abnahme der Infektiosität bei der Spaltung mit Ribonuclease, die sowohl durch die Verringerung des Mole-

<sup>1)</sup> R. L. Whistler u. D. I. McGilvray, J. Amer. chem. Soc. 77, 1884 [1955]; ebenda 77, 3822 [1955].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 957 [1901].

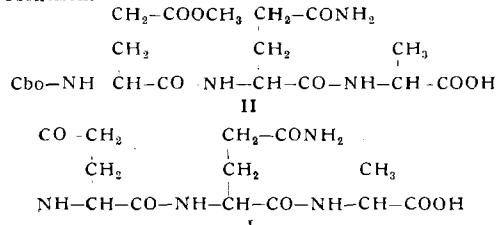
kulargewichts als auch durch das Entstehen neuer saurer Gruppen gemessen wurde, ergab sich 2 Millionen als Größe der biologisch aktiven Einheit. Dieser auf verschiedenem Wege bestätigte Wert entspricht etwa dem gesamten Ribonucleinsäure-Gehalt einer intakten Virusmoleköl. Dieser wird somit als Einzelmoleköl isoliert und ist nur im intakten oder nahezu intakten Zustand wirksam. Kleinere infektiöse Untereinheiten sind nicht nachweisbar. Die Struktur der Ribonucleinsäure in Lösung entspricht einer leicht gekrümmten Fadenmoleköl. Molekeln mit mehr als 20 Nucleotiden zeigen eine wesentlich höhere optische Drehung als kleinere Poly-nucleotide, was auf eine Überstruktur der Nucleinsäure in Lösung schließen läßt. Es handelt sich jedoch nicht um eine Doppel-strang-Struktur, wie man sie bei der Desoxyribonucleinsäure gefunden hat. Die Spaltungskinetik der Ribonuclease macht es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß es sich um einen einzelnen Nucleinsäure-Strang handelt. Es wird vermutet, daß er als Spirale vorliegt. (Nature [London] 179, 1297 [1957]). — Gi. (Rd 784)

**L-4-Amino-3-isoxazolidon, I**, ein Stereoisomeres des Antibiotikums Cycloserin wurde von F. Šorm und Mitarb. vom L-Serin ausgehend folgendermaßen synthetisiert:



Auf gleichem Weg wurde, von D-Serin ausgehend, das (natürliche) D-Isomere dargestellt. Die Untersuchung der antibiotischen Eigenschaften der D-, L- und DL-Form zeigte interessante Ergebnisse: das Racemat inhibierte das Wachstum von *Escherichia coli* stärker als sowohl D- oder L-Form allein. Eine plausible Erklärung für diesen ersten Fall eines Synergismus zwischen stereoisomeren Formen eines Antibiotikums wurde noch nicht gefunden. (*Experientia* 13, 291 [1957]). — Ga. (Rd 768)

**Die Synthese des Tripeptids Eisenin**, das in der Braunalge *Eisenia bicyclis Setchell* vorkommt, gelang T. Kaneko, T. Shiba, S. Watarai, S. Imai, T. Shimada und K. Ueno. Hierdurch wird die Konstitution als L-Pyroglutamyl-L-glutaminyl-L-alanin (I) bestätigt. L-Glutaminyl-L-alanin und  $\gamma$ -Methyl-carbobenzoxy-L-glutamat wurden nach der Methode der gemischten Anhydride zu II, Fp 189–191 °C, Ausbeute 41 %, umgesetzt und dieses nach reduktiver Abspaltung der Carbobenzoxy-Gruppe in absolutem,  $\text{NH}_3$ -gesättigtem Methanol zu I, Fp 224–225 °C (Zers.), 57 %, cyclisiert. Das synthetische Tripeptid war in jeder Hinsicht mit dem natürlichen identisch.

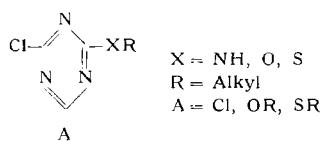


(Chem. and Ind. 1957, 986). — Ma. (Rd 752)

**Über ein Vorkommen von Decen-(7)-ol-(1) im Tierreich** berichtet *M. Kita*. Aus der unverseifbaren Fraktion der *Ascidie* (Seescheide) *Holocynthia roretzi v. Drasche* wurde eine Verbindung  $K_{P_{7,mm}}$  90 °C,  $d_{D}^{25}$  0,8526,  $n_{D}^{25}$  1,4534, isoliert, die bei der Oxydation Propionaldehyd und bei der Hydrierung n-Decanol gab. Sie ist hiernach Decen-(7)-ol-(1). Ein Vergleich mit der synthetischen trans-Verbindung zeigte, daß die natürlichen Präparate ein Gemisch der cis-trans-Isomeren, mit vorherrschender cis-Komponente, darstellen. (*J. org. Chemistry* 22, 436 [1957]). — Ma.

Neue s-Triazine zur Unkrautbekämpfung synthetisierten H. Koopman, J. H. Uhlenbroek und J. Daams. Reaktion eines Alkohols oder Thiols mit Cyanursäurechlorid und Collidin als Base führt zu 80–90 % zu 2-Alkoxy- oder 2-Alkylthio-4,6-dichlor-s-

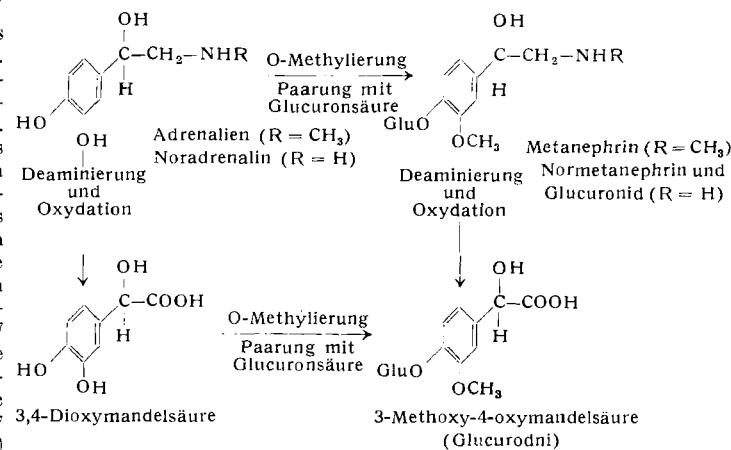
triazin. Chlor kann weiter durch Alkylamino, Alkylothio- oder Alkoxy-Gruppen substituiert werden. Es entstehen dadurch gut wirkende Herbizide. Verbindungen mit 3 bis 6 C-Atomen in der Seitenkette der Alkylgruppen zeigten die größte Wirkung. (Nature [London] 180, 147 [1957]). — G.A. (Rd 769)



Mit der Untersuchung der Abgase eines Vorkammer-Dieselmotors auf cancerogene Stoffe befaßten sich R. Marterstock und A. Reuter. Die Auspuffgase wurden über ein Schwebstoff-FILTER (aus Asbestpapier) geleitet und die Filterextrakte auf 3,4-Benzpyren chromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule) und durch UV-Spektrum analysiert. Nur durch Benzol-Extraktion ließ sich beim Überlastversuch das Benzpyren zu etwa  $10^{-6}$  g je Filter nachweisen, bei Extraktion mit Cyclohexan, Äther, Aceton usw. konnte im ganzen Betriebsbereich des Motors kein Benzpyren nachgewiesen werden. Als charakteristisch erwies sich, daß die Menge des nachweisbaren Benzpyrens auch von der Rußart abhängt, da diese verschiedene Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Bei manchen Rußarten ließ sich z. B. zugesetztes Benzpyren nicht wieder finden. Interessanterweise ließ sich auch an medizinisch verwandelter Tierkohle  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$  g Benzpyren/g Aktivkohle nachweisen. Diese Ergebnisse sagen jedoch nichts darüber aus, wie weit der menschliche Organismus befähigt ist, eine der Benzol-Extraktion ähnliche starke Extraktionswirkung *in vivo* auszuüben. (Erdöl u. Kohle 10, 377 [1957]). — G.A. (Rd 767)

Die eigentlichen Hauptstoffwechselprodukte von Adrenalin und Noradrenalin gaben jetzt J. Axelrod (Science [Washington] 126, 400 [1957]) und J. Axelrod, S. Senoh und B. Witkop, von den National Institutes of Health bei dem Septembertreffen der Amerikanischen Pharmakologischen Gesellschaft aus Anlaß der Abel-Hundertjahrfeier in Baltimore bekannt. Neu ist, daß Catecholamine, wie 3-Oxytyramin (Dopamin), Adrenalin und Noradrenalin im Tierversuch bis zu 70 % an den in *meta*-Stellung zur Seitenkette stehenden phenolischen Hydroxy-Gruppen methyliert werden. Die so entstehenden 3-O-Methyläther, 3-Methoxytyramin, 3-Methyl-noradrenalin („Normetanephrin“ genannt als Verkürzung von *Nor-mela-O-methylepinephrin*) und „Metanephrin“ werden teilweise frei, hauptsächlich aber an der *p*-ständigen Hydroxyl-Gruppe mit Glucuronsäure gepaart, im Harn ausgeschieden. Die Methylierungsreaktion ließ sich auch im Ratten-

leberzellsaft in Gegenwart von Adenosintriphosphat und Methionin oder mit fertig gebildetem S-Adenosylmethionin durchführen. Das Enzym der Methylierung, das zwanzigfach angereichert wurde, ließ sich durch Magnesium-Ionen aktivieren. Von Monamin-Oxidase wurden die neuen Metaboliten in 3-Methoxy-4-oxymandelsäure, einen von M. D. Armstrong kürzlich entdeckten Harnbestandteil, verwandelt. Das folgende Schema zeigt die Vorgänge beim Stoffwechsel von (Nor)Adrenalin:



Die pharmakodynamischen und möglicherweise psychopharmakologischen Wirkungen dieser neuen, auch synthetisch leicht zugänglichen, partiell methylierten Catecholamine sind zur Zeit Gegenstand der Untersuchung, die mit Rücksicht auf die Ätiologie angeborener und erworbener Geisteskrankheiten besonderes Interesse beansprucht. — Wp. (Rd 816)

Chlorierte aromatische cyclische Äther als Ursache der Chlorakne erkannten J. Kimmig und K. H. Schulz. Die Chlorakne-auslösende Wirkung scheint von Zahl und Stellung der Cl-Atome des Benzolrings abhängig und an die cyclische Äther-Struktur gebunden zu sein. Trichlor-dibenzofuran, Tetrachlor-dibenzofuran und besonders 2,3,6,7-Tetrachlor-diphenyldioxod (0,01—0,002 %) sind am Kaninchenohr am stärksten wirksam. (Naturwissenschaften 44, 337 [1957]). — Ma. (Rd 747)

## Literatur

**Die Großen der Welt.** Porträtwerk zur Weltgeschichte. (Tischkalender). Verlag Sebastian Lux, Murnau vor München 1956. Geb. DM 11.25.

Ei, der Dauß? Was hat uns denn da die Post durch den Briefkastenschlitz geworfen? Sieh mal kuck! oder Respekt, Respekt! so dürfen wir wohl mittels bundesbergerischer oder österreichischer Interjektionen unsern Empfindungen Ausdruck verleihen. Hat uns da etwa ein angehendes Funkreporterchen oder ein Zehnpfennigillustriertenredakteurlein ein Porträtwerklein der Weltgeschichte beschert, in dem wir Großen, Größeren und vielleicht sogar ganz Großen der Weltgeschichte begegnen können? Zu ihnen gehören bekanntermaßen neben den Damen *Aspasia*, *Agnes Bernauer* und *Friederike Brion*, Herr *August von Goethe*, der wackere *Wilhelm Bauer* und der noch bravere *Heinrich Goebel*. Ein hübsches Märchen und Bilderbuch, das uns hier beschert worden ist. Den *Napoleon Bonaparte* habe ich gleich nicht erkannt. Aber dafür wurde der „vorliegende Band des Biographienwerkes“ (es wagt sich wirklich so zu nennen) auch „von namhaften Fachschriftstellern und Autoren gestaltet“, die in der Mehrzahl der Fälle ihre Sache hervorragend schlecht gemacht haben.

Man liest in diesem vortrefflichen Werke u. a. viel falsches Neues über einen Herrn *Copernikus*, den man in Fachkreisen entweder *Kopernikus* oder *Copernicus* zu schreiben pflegt (wobei die letztergenannte Schreibung mit doppeltem oder einfaches p, aber immer nur mit e statthaft ist). Statt präziser Angaben findet man reizende Phrasen und Anekdoten, und wer der Meinung ist, er könnte dem Texte Geburts- oder Sterbetag oder Angaben über die Hauptleistungen eines Großen der Wissenschaft entnehmen, der irrt sich gründlich. Wie nett und unzutreffend wird statt dessen über *Demokrit* geplaudert und *Abdera* uns als das Schilda des Altertums vorgestellt, eine Rolle, die diese Stadt zur Zeit des *Demokrit* keineswegs spielte. Oder wie wichtig ist es doch zu erfahren, daß *Graf Arco* sich trotz seines auffällig kleinen Wuchses entschloß, aktiver Offizier bei den Gardeschützen zu werden. Hauptsächlich

deswegen ist er wohl nun den „Großen“ der Weltgeschichte zuzählen. Daß das Galvanoskop nicht von *Ampère*, sondern von *Schweigger* und *Poggendorff* erfunden wurde, sei nebenbei bemerkt. Natürlich steht über bedeutende Astronomen, Chemiker und Physiker — und nur über diese Sparte der Biographien will ich mir ein Urteil erlauben — auch Richtiges in diesem Kalenderbuche. An dem über *Argelander*, *Auer von Welsbach*, *Aristoteles*, *Bayer*, *Bergius*, *Becquerel* (in der Bildunterschrift und Stichwortüberschrift fälschlich *Henry* statt *Henri* genannt) *Berzelius*, *Bohr*, *Marie Curie*, *Claudius*, *Davy* oder *Ehrlich* Gesagten ist kaum etwas auszusetzen. Solche Positiva werden aber sogleich nach der negativen Seite hin überkomponiert durch unmögliche oder unzureichende Angaben, wie man sie bei *Abbe*, *Arrhenius*, *Brahe*, *Bunsen* (als ob er nur der Miterfinder der Spektralanalyse wäre!), *Einstein*, *Euler*, *Franklin*, *Faraday* oder *Galilei* findet. Bei *Fraunhofer* werden von 36 Textzeilen 29 mit lauter Nichtigkeiten verplempt!

Die Idee des vorliegenden Buches war und bleibt ausgezeichnet. Ihre Durchführung stellt indessen an das Wissen und Können aller Mitarbeiter sehr hohe Anforderungen und müßte ihnen daher ein entsprechend hohes Honorar einbringen. Da aber Verlage Zeilen zu zählen und nicht Leistungen zu werten pflegen, kann es nicht verwundern, wenn unter solchen Umständen statt eines wertvollen Buches ein Sammelsurium mit anspruchsvollem Titel zustandekommt, vor dessen Empfehlung und Benutzung dringend gewarnt wird. Ich bedaure, gerade in diesem Falle ein so hartes Urteil aussprechen zu müssen, weil ich die kulturellen Verdienste, die sich der Verlag zum Beispiel durch die Herausgabe der Lux-Lesebogen erwirkt, sehr schätzt. Erfreulich wäre es, wenn der Verlag seine diesmalige Fehlleistung durch die Herausgabe eines stilistisch guten und mit größter Sorgfalt und Kritik hergestellten Werkes gleicher Tendenz und gleichen Titels recht bald wieder gutmache.

Hans Schimank [NB 320]