

**Die Aufnahme von  $^{89}\text{Sr}$  aus dem Ackerboden durch Pflanzen** untersuchten *R. Scott Ruffel* und *G. M. Milbourn*. Nach dem Besprühen mit einer  $^{89}\text{Sr}$ -Lösung wurde der Boden (Stoppelfeld oder unbewachsen) verschieden tief geplügt und mit Gras, Gerste oder Zuckerrüben besät. Jeweils die Hälfte eines Feldes wurde zusätzlich mit einer Ca-Salzlösung besprührt. Die Ernterträge waren normal, der Gehalt der Pflanzen an  $^{89}\text{Sr}$  betrug weniger als 1 % der insgesamt vorhandenen  $^{89}\text{Sr}$ -Menge (Gerste 0,12 %, Gras 0,46 %, Zuckerrüben 0,78 %) und war am größten, wenn die  $^{89}\text{Sr}$ -Lösung auf Stoppeln gesprüht und das Feld danach flach geplügt worden war. Offenbar ist  $^{89}\text{Sr}$  für die Pflanzen also leichter zugänglich, wenn es bereits an pflanzlichem Material adsorbiert ist. Dieser Effekt verschwindet jedoch bei einer zweiten Ernte (Gras), bei der auch Unterschiede im Pflügen die Höhe des  $^{89}\text{Sr}$ -Gehaltes nicht mehr beeinflussen. Das Gras der zweiten Ernte enthieilt weniger  $^{89}\text{Sr}$  als das der ersten. Das Besprühen des Bodens mit Ca-Salzlösung verhindert die Sr-Aufnahme nur, wenn der Boden an sich Ca-arm ist, kann also nicht als Schutzmaßnahme gegen die Sr-Absorption verwendet werden. Es wird angenommen, daß sich in radioaktiven Niederschlägen enthaltenes  $^{90}\text{Sr}$  grundsätzlich gleichartig wie das hier verwendete  $^{89}\text{Sr}$  verhält. (Nature [London] 180, 322 [1957]). —Hg. (Rd 814)

**Untersuchungen über radioaktive Niederschläge** teilen *W. Gerlach* und *K. Sierstadt* mit (Fortsetzung der Messungen am Physikalischen Institut der Universität München). Besonders werden Einzelheiten der Abfallkurven der langlebigen Spaltproduktaktivitäten diskutiert. Aus ihnen werden die von den erfaßten Niederschlägen herrührenden Gesamtkaktivitäten pro Flächeneinheit Boden als Funktion der Zeit ermittelt. In einem Fall wurde auch eine chemische Analyse der Probe vorgenommen, wobei allerdings keine Trennung in einzelne Elemente, sondern nur eine Gruppentrennung möglich war. Das Abklingen der einzelnen Komponenten wurde gemessen und daraus auf die Anwesenheit einzelner Isotope geschlossen. Beim Vergleich mit Proben vom Wendelstein wurde festgestellt, daß die Aktivität pro Volumeneinheit Wasser in München 3–6 mal so groß war. Das jeweilige Alter der Spaltprodukte stimmte bisher für beide Stellen überein. Ein Vergleich mit der 7 km entfernten Meßstelle der Firma Perutz ergab Übereinstimmung auf  $\pm 20\%$ , soweit nicht durch verschiedene Regenmengen eine Differenz in der Aktivität pro Flächeneinheit Boden auftrat wie bei lokalen Gewittern. (Atomkern-Energie 2, 161 [1957]). —Sm. (Rd 782)

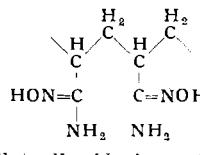
**Eine Radioaktivitäts-Methode zur Bestimmung von Schlackenmengen beim Hochofenprozeß** beschreiben *G. R. Church* und Mitarbeiter.  $^{140}\text{Ba}$  im Gleichgewicht mit  $^{140}\text{La}$  ist die einzige bisher bekannte Substanz, die infolge ihres chemischen Charakters gleichförmig in der flüssigen Schlacke verteilt wird ohne Verluste durch Bindung an das Metall oder an die Ofenwände oder durch Entweichen. Die Mischung besitzt ferner für die Messung günstige sowie bezüglich Strahlenschäden relativ ungefährliche Halbwertszeiten und Energien. Die verwendete Aktivität belief sich auf 2–12 mC entsprechend einer angestrebten Schlackenaktivität von 0,1  $\mu\text{C}/\text{lb}$  (454 g). Die bisherigen Messungen an etwa 150 Chargen fanden in Öfen von 80–350 t Fassungsvermögen statt. Da es andere Verfahren gleichwertiger Genauigkeit nicht gibt, wurde eine Kontrolle in der Weise versucht, daß die Schlacke eines 350 t Ofens sorgfältig zerkleinert und nach magnetischer Entfernung der Stahleinschlüsse gewogen wurde. Insgesamt wird die Genauigkeit des Verfahrens auf  $\pm 1\%$  geschätzt. (Nature [London] 179, 1294 [1957]). —Sm. (Rd 781)

**Ein spektralphotometrisches Bestimmungsverfahren für Uran** bei Konzentrationen zwischen 0,002 und 5,0 mg U/ml wurden von *B. E. Paige*, *M. C. Elliott* und *J. E. Rein* beschrieben. Die das Uran als U(VI) enthaltende Probelösung wird mit so viel festem  $\text{NaNO}_3$  versetzt, daß sie daran 6 m ist und mit Natronlauge und/oder Salpetersäure auf  $\text{pH } 3,0 \pm 0,2$  eingestellt. Nun wird 4 min mit dem gleichen Volumen eines vorher mit Wasser gesättigten Gemisches von 1 Teil Tributylphosphat und 3 Teilen Iso-Oktan durchgeschüttelt. Uran, das in die organische Phase übergeht, wird hierbei, wie bekannt, von den meisten anderen Elementen abgetrennt. Für 38 Kationen und Anionen sind die maximalen Konzentrationen, die in der Ausgangslösung vorhanden sein dürfen ohne zu stören angegeben. Die Extinktion des organischen Extraktes wird bei 250 m $\mu$  gegen eine Blindlösung gemessen. Die Wellenlängeneinstellung muß sehr gut reproduziert werden, da auf der steil ansteigenden Flanke einer Absorptionsbande gemessen wird. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Uranyl-tributylphosphat-Komplexes beträgt 2400. (Analytic. Chem. 29, 1029 [1957]). —Bd. (Rd 777)

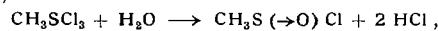
„Pyroceram“ heißt ein neuartiges, von den *Corning Glass Works*, New York, entwickeltes Glas. Der amorphen Glasmasse werden Keimbildner zugesetzt, die bei thermischer Behandlung der durch Blasen, Pressen oder Gießen hergestellten Gegenstände zu sub-mikroskopischen Kristalliten führen. Der Grad der Kristallinität hängt dabei von der Temperatur ab; die fertigen Gegenstände können durchsichtig oder opalartig sein. Hervorstechend sind die physikalischen Eigenschaften: so ist die Härte größer als die von gehärtetem Stahl, während die Dichte unter der des Aluminiums liegt. Festigkeitsverluste treten bis 700 °C kaum auf, die Deformationstemperatur beträgt rd. 1350 °C. Gegen hochfrequente Wechselströme ( $10^{10}\text{Hz}$ ) ist es dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Isolator überlegen; der Verlustfaktor liegt bei 0,0022 (18 °C). Pyroceram ist etwa ebenso säurefest wie Borsilikatglas, während es gegen Alkali stabiler als jenes ist. Temperaturdifferenzen von 900 °C hält es ohne Bruch stand; der Ausdehnungskoeffizient ist sehr gering. Das Material kann in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten hergestellt werden. (Corning Glass Works). —Gä. (Rd 791)

**Die Bestimmung des Gehaltes teilreduzierter Oxyde an ferromagnetischen Metallen** gelingt nach *F. J. Schmidt* durch Messung der magnetischen Permeabilität der Probe. 700 g des Oxyd-Metall-Gemisches werden in ein Becherglas gebracht, auf das eine Spule aufgewickelt ist. Diese ist als Selbstinduktion in einen Schwingungskreis geschaltet. Durch Einbringen der Probe wird die Größe der Selbstinduktion geändert. Die hierdurch bedingte Frequenzänderung des Schwingungskreises wird gemessen und daraus auf die Zusammensetzung der Probe geschlossen. Die Eichung geschieht empirisch mit chemisch analysierten Vergleichsproben. Wegen des Einflusses der Schüttichte und anderer Eigenschaften des Materials ist das Verfahren in erster Linie zur laufenden Untersuchung gleichartiger Proben geeignet, seine Genauigkeit ist dann der üblicher chemischer Verfahren vergleichbar. Seine Vorteile liegen in diesem Falle in der Anwendung einer größeren Probemenge, weshwegen man mit geringerem Aufwand zu einem repräsentativen Durchschnittsmuster kommt und in dem geringen Zeitbedarf der Einzelbestimmung, der 2–3 min beträgt. Eine genaue Schaltkennzeichnung, die die weitgehende Ähnlichkeit der Apparatur mit den bei Hochfrequenztitrationen üblichen Anordnungen zeigt, ist angegeben. (Analytic. Chem. 29, 1060 [1957]). —Bd. (Rd 778)

**Polyacrylamidoxime** beschreibt *F. L. M. Schouteden*. Die Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydroxylamin in Dimethylformamid bei 50 °C gibt eine neue Klasse von Polyampholyten. Die Reaktion verläuft in bezug auf Polyacrylnitril oder  $\text{NH}_2\text{OH}$  nach 1. Ordnung. Da bei der Reaktion kein  $\text{NH}_3$  auftritt, wird angenommen, daß keine Ringbildung stattfindet, und das erhaltene Polymere ausschließlich freie Amidoxim-Seitengruppen aufweist. Diese Konstitution wird durch die Säurehydrolyse bestätigt. Die IR-Spektren der Polyacrylamidoxime sind demjenigen des Glutardiamidoxims auffallend ähnlich. Ebenso verlaufen die Titrationskurven der Polymeren und dieses Amidoxims ähnlich. (Makromol. Chem. 24, 25 [1957]). —Ma. (Rd 759)



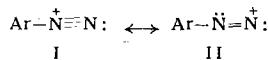
**Eine neue Methode zur Herstellung von Sulfinychloriden** beschreiben *I. B. Douglas* und *D. R. Poole*. Organische Schwefeltrichloride des Typs  $\text{RSCl}_3$  reagieren mit äquivalenten Mengen Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren unter Bildung von Sulfinylsäurechloriden,  $\text{RS(O)Cl}$ , mit ausgezeichneten Ausbeuten. Die Reaktion, z. B.



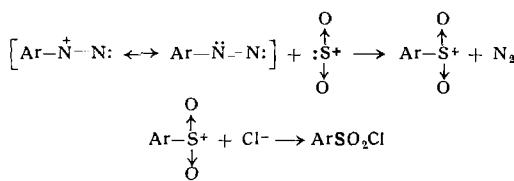
verläuft leicht und eignet sich besonders zur Synthese niederer Alkan-sulfinychloride. Die Herstellung läßt sich unmittelbar an die Synthese der Trichloride anschließen. Beispiele: Methan-sulfinychlorid,  $K_{p32} \text{ mm } 57^\circ\text{C}$ , Ausbeute 89 %; Äthan-,  $K_{p15} \text{ mm } 56^\circ\text{C}$ , 95 %; n-Propan-,  $K_{p12} \text{ mm } 66^\circ\text{C}$ , 80 %; n-Butan-,  $K_{p36} \text{ mm } 77^\circ\text{C}$ , 74 %; Benzol-,  $K_{p8} \text{ mm } 111\text{--}114^\circ\text{C}$ , 92 %. (J. org. Chemistry 22, 536 [1957]). —Ma. (Rd 749)

**Verfahren zur Herstellung aromatischer Sulfonsäurechloride, eine neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion**, beschreiben *H. Meerwein*, *G. Dittmar*, *R. Göllner*, *K. Hafner*, *F. Mensch* und *O. Steinfort*. Analog zur Sandmeyerschen Reaktion kommt man unter Ersatz der Diazonium-Gruppe durch  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  zu den Chloriden aromatischer Sulfonsäuren, wenn man auf in flüssigem  $\text{SO}_2$  gelöste Diazoniumchloride Kupfer(I)-chlorid einwirken läßt. Bequemer verwendet man anstelle des  $\text{SO}_2$  mit  $\text{SO}_2$  gesättigten

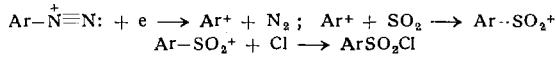
Eisessig und eine Lösung des Diazoniumsalzes in Wasser. Man läßt eine möglichst konzentrierte, salzaure Lösung der Diazonium-Verbindung unter Rühren in die mit  $\text{CuCl}_2$  versetzte gesättigte Lösung von  $\text{SO}_2$  in Eisessig einfließen. Auf 0,25 Mol Diazoniumsalz kommen etwa 200 ml Eisessig  $-\text{SO}_2$  (rund 30 proz.) und 0,06 bis 0,1 Mol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Negativierend substituierte Diazoniumsalze reagieren lebhaft unter Erwärmung, positivierend substituierte langsam. Je schneller die Umsetzung abläuft, um so geringer die Nebenreaktionen und um so besser die Ausbeuten an Sulfochloriden (bis 92 % d. Th.). Zusatz von Metallsalzen, vorzugsweise Magnesiumchlorid, verbessert die Ausbeuten. Ebenso wird diese auch durch mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel kleiner Dielektrizitätskonstante, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, begünstigt. Der Einfluß der Substituenten auf die Reaktion läßt erkennen, daß diese um so schneller abläuft, je mehr sich das Diazonium-Ion der mesomeren Grenzform (II) nähert:



Bei stark negativierend substituierten Salzen ist diese soweit erreicht, daß die Bildung der Sulfochloride auch ohne Kupfersalz abläuft. Die ohne Kupfersalze ablaufende Bildung der Sulfochloride wird folgendermaßen formuliert:

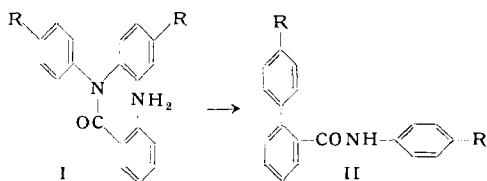


Unter der Einwirkung von Kupfer(I)-salzen dagegen soll auf Grund der von W. A. Waters entwickelten Vorstellungen die Reaktion radikalisch ablaufen.



Der direkte Ersatz der Diazonium-Gruppe durch die Sulfogruppe gelingt, wenn man die katalysierte Reaktion auf Diazosulfinsäuren anwendet. Auch diaziotierte Arsanilsäure wird in die Benzol-1-sulfinsäure-4-arsonsäure umgewandelt. Die letztere Reaktion verläuft praktisch momentan in hohen Ausbeuten. Eine Ausnahmestellung nehmen die o-Diazo-carbonsäuren ein. Diazoanthranilsäure liefert mit Eisessig- $\text{SO}_2$  und  $\text{CuCl}_2$  die 2,2'-Diphenyl-disulfid-dicarbonsäure, die 2-Diazo-naphthalin-carbonsäure dagegen in fast 70 proz. Ausbeute die 2-Naphthoësäure-3-sulfinsäure. (Chem. Ber. 90, 841 [1957]). — Pf. (Rd 746)

**Eine neue Umlagerung** beschreiben T. M. Moynihan und D. H. Hey. Zersetzung des Diazoniumchlorids aus N-o-Aminobenzoyldiphenylamin (I, R = H) bzw. aus N-o-Aminobenzoyl-di-p-tolylamin (I, R =  $\text{CH}_3$ ) durch Zusatz von Cu-Pulver zur wäßrigen Lösung gibt neben dem erwarteten 10-Phenyl-phenanthridon (40%) bzw. 3-Methyl-10-p-tolylphenanthridon (28%) das Anilid der Diphenyl-2-carbonsäure, Fp 109–110 °C (II, R = H) (45%) bzw. das p-Toluidid der 4-Methyl-diphenyl-2-carbonsäure (58%). Bei



der thermischen Zersetzung der Diazonium-Verbindung in wäßriger Lösung ohne Cu-Zusatz wird kein Umlagerungsprodukt gebildet. Dessen Entstehung beruht darauf, daß die Kernstellung, aus der die Diazonium-Gruppe eliminiert wird, einen 2. aromatischen Kern an der Stelle der Verbindung mit dem N-Atom angreift und anschließend Spaltung der C–N-Bindung eintritt. (Proc. chem. Soc. 1957, 209). — Ma. (Rd 758)

**Neue hochschmelzende, faserbildende Polymere, aromatische Polyanhydride**, synthetisierte A. Conix. Aromatische Polyanhydride aus zweibasischen Säuren des Typs  $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  zeigen ausgezeichnete film- und faserbildende Eigenschaften. Die Bis-(p-carboxyphenoxy)- $\alpha,\omega$ -alkane sind leicht aus p-Oxybenzoësäure und  $\alpha,\omega$ -Dihalogen-alkanen herstellbar. Die zweibasischen Säuren geben mit Acetanhydrid gemischte Anhydride, die niedrigschmelzende, kristalline Verbin-

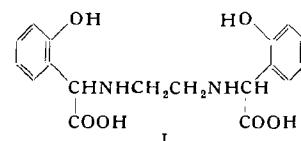
dungen bilden. Sie polymerisieren beim Erhitzen auf 250 °C unter Acetanhydrid-Abspaltung. Diese Reaktion verläuft rascher und liefert höhermolekulare Polymere, wenn die gemischten Anhydride auf 280 °C im Vakuum erhitzt werden. Die Polyanhydride sind leicht kristallisierbare, hochschmelzende Substanzen, die gute Stabilität gegen hydrolytischen Abbau, auch in alkalischer Medium, aufweisen. Aus der Schmelze können Fäden gesponnen werden. Die Wasseraufnahme von Filmen beträgt in 24 h 0,5 %. (Makromol. Chem. 24, 76 [1957]). — Ma. (Rd 760)

**Orientierte Aufwachsungen auf organischen Hochpolymeren** waren bisher nur für organische Kristalle bekannt, deren Moleküle in der Form denjenigen des hochpolymeren Substrats sehr ähnelten. J. Willens stellte nun mehr orientierte Aufwachsungen auf organischen Hochpolymeren durch Kristalle organischer Moleküle fest, die vollständig von den Substratmolekülen verschieden waren. Auf kaltgestreckte Polyäthylenfolie aufgedampftes Pentachlorphenol lag mit der Längsachse der Kristalle (Nadeln) annähernd der Streckrichtung parallel. Ebenso konnten Pentachlorphenol, Pentabromphenol, Pentachloranilin und Anthracchinon auf kaltgestreckte Nylon 66-Folien orientiert aufgedampft werden. Aufwachsungen von Pentachlorphenol auf den Chitin-Sehnen von Arthropoden gingen mit den Nadellängsachsen annähernd der Richtung der Chitin-Fasern parallel. (Experientia 13, 276 [1957]). — Ma. (Rd 761)

**Eine Methode zur analytischen Bestimmung der Oxetan- oder  $\beta$ -Epoxyd-Gruppierung** gibt R. T. Keen an. Der Oxetan-Ring ist wesentlich stabiler als der Oxiran- oder  $\alpha$ -Epoxyd-Ring. Zur Bestimmung von Oxetan-Gruppen wird mit überschüssigem Pyridiniumchlorid in wasserfreiem Pyridin erhitzt, wobei eine Umwandlung in 1,3-Chlorhydrin-Gruppen eintritt. Der Reagensüberschuß wird durch Rücktitration mit wäßrigem Alkali ermittelt. Der Verbrauch ist ein Maß für den Oxetan-Gehalt (Standardabweichung der Einzelbestimmung 0,55 %). Die Methode wurde bei zahlreichen Oxetan-Polyestern und -Polyamidharzen angewandt und die fortschreitende Vernetzung auf Grund der Abnahme der Oxetan-Gruppen verfolgt. (Analytic. Chem. 29, 1041 [1957]). — Ma. (Rd 751)

**$\beta$ -Sitosterin wurde als Glucosid aus Whisky isoliert**. Wie H. Braus, J. W. Eck, W. M. Mueller und F. D. Miller fanden, setzt sich das Glucosid häufig verunreinigt beim Lagern als Bodensatz ab. Aus dem Bodensatz wurde eine Verbindung isoliert, die eindeutig die Reaktionen eines Sterins gab. Das breite Schmelzpunktband (280–295 °C) wies auf einen zuckerhaltigen Körper hin. Hydrolyse gelang nach der Vorschrift von Wall und Mitarbeitern. Die Verbindung zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren die Eigenchaften des reinen  $\beta$ -Sitosterins (Fp 136 °C, Fp des Acetates 126–127 °C). Das Glucosid gelangt durch Extraktion des Eichenholzes der Lagerfässer in den Whisky; die Autoren konnten in weißem Eichenholz 0,0007 % nachweisen. (J. Agric. Food Chem. 5, 458 [1957]). — Ost. (Rd 800)

**Die Synthese der Äthylendiamin-di-(o-oxyphenylessigsäure)**, eines Analogen der Äthylendiamin-tetraessigsäure, und des Ferri-chelats, beschreiben H. Kroll, M. Knell, J. Powers und J. Simonian. Durch Addition von 2 Mol HCN an die Schiff'sche Base aus Salicylaldehyd und Äthylendiamin und Hydrolyse des gebildeten Dinitrils in konz. HCl bei 40 °C entsteht das I-Monoamid-dihydrochlorid, hieraus durch siedende 6 n HCl die Dicarbonsäure I,

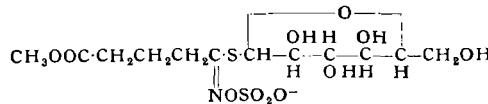


$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ . Die metallchelatbildenden Eigenschaften von I sind von denen der Äthylendiamin-tetraessigsäure stark verschieden.  $\text{Fe}^{3+}$  verbindet sich mit I unter Bildung einer tiefroten Lösung, die im  $\text{pH}$ -Bereich 4–9 bei 480  $\mu\text{m}$  konstante Absorption zeigt. Die Reaktion eignet sich zur  $\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmung in Mengen von 1–3  $\gamma$ . Das Chelat kann zur Übertragung von Fe auf Pflanzen in alkalischen Böden dienen. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2024 [1957]). — Ma. (Rd 790)

**Über einen modifizierten Tricarbonsäure-Cyclus** (Glyoxalsäure-Cyclus) berichten zusammenfassend H. L. Kornberg und H. A. Krebs. Der neue Cyclus wurde in Mikroorganismen nachgewiesen, die ihren gesamten Kohlenstoff-Bedarf aus  $\text{C}_2$ -Verbindungen (Acetat, Äthanol) decken können (z. B. Bakterien des Genus

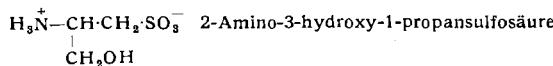
*Pseudomonas*, mehrere Stämme von *E. coli* und viele Pilze). Er verläuft über die Stufen: Oxalacetat + Acetyl-CoA → Citrat → Isocitrat → Succinat + Glyoxylat; Glyoxylat + Acetyl-CoA → Malat  $\xrightarrow{\frac{1}{2}O_2}$  Oxalacetat, führt also zur Bildung einer Molekül Succinat aus zwei Molkülen Acetat, eine Reaktion, die bereits 1920 von Thunberg postuliert worden war. Die biologische Bedeutung des Glyoxylsäure-Cyclus beruht auf der nachfolgenden Umwandlung des Succinates in Oxalacetat, das 1. für die ununterbrochene Funktion des Krebs-Cyclus benötigt wird, 2. durch Decarboxylierung und Phosphorylierung in Phosphobrenztraubensäure überführt werden kann und das 3. durch Reaktion mit Acetyl-CoA Citrat bilden kann. Die 2. Reaktion bewirkt die Bildung von Kohlenhydrat aus Fett, wie sie in fettreichen Samen (z. B. Ricinus) nachgewiesen wurde: Fettsäuren → Acetyl-CoA; 2 Acetat → Succinat (Glyoxylsäure-Cyclus); Succinat → Oxalacetat → Phosphopyruvat → Kohlenhydrat. Reaktion 3 spielt bei der Synthese von Citronensäure aus Zuckern in *Aspergillus niger* eine Rolle: Kohlenhydrat → Acetyl-CoA; 2 Acetat → Succinat (Glyoxylsäure-Cyclus); Succinat → Oxalacetat; Oxalacetat + Acetyl-CoA → Citrat. (Nature [London] 179, 988 [1957]). — Hg. (Rd 796)

**4-Isothiocyanatbuttersäure-methylester, ein neues Senföl**, identifizierten A. Kjaer und R. Gmelin in *Erysimum(Cruciferae)*-Spezies, wo es als Glucosid Glucoerypestrin (I) vorkommt. Aus teilweise gereinigtem I hergestelltes I-Tetraacetat-monohydrat,  $C_{20}H_{28}O_{15} NS_2K$ ,  $H_2O$ , Zers. 188–190 °C,  $[\alpha]_D^{23} -18,0$  (Wasser), gab bei Entacytylierung und Spaltung mit Myrosinase ein Senföl (II). II bildete mit methanol.  $NH_3$  ein Thioharnstoff-Derivat,  $C_6H_{12}O_2N_2S$ , Fp 93 °C, mit Anilin den entspr. Phenylthioharnstoff,  $C_{12}H_{16}O_2N_2S$ , Fp 91 °C. Die Konstitution von II wurde

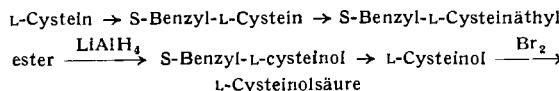


durch Synthese aus 4-Aminobuttersäure als  $\text{SCN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO-CH}_3$ ,  $Kp_{0.5} 70$  °C, bewiesen. I spaltet bei Hydrolyse mit starker Säure  $NH_2OH$  ab. Für I folgt hieraus die angegebene Konstitution. (Acta chem. Scand. 11, 577 [1957]). — Ma. (Rd 789)

**Cysteinolsäure, eine neue Taurin-ähnliche Verbindung**, konnte von B. Wickberg aus der Rotalge *Polysiphora fastigiata* isoliert werden, und zwar durch Chromatographie an Kohle-Celit und Elution mit Äthanol (dessen Konzentration kontinuierlich von 0 auf 30 % anstieg), Adsorption an Amberlit IR 400 ( $\text{OH}^-$ -Form), Elution mit 5 proz. Essigsäure und schließlich Kristallisation aus Äthanol; Fp 279...281 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{23} +7$  ° ( $H_2O$ ,  $c = 2,0$ ). Die Konstitution ergab sich durch Elementaranalyse (Summenformel:  $C_3H_9NO_4S$ ) und Perjodat-Titration (1 Mol Perjodat → ~ 1 Mol Formaldehyd) wahrscheinlich zu:



Sie wurde durch Synthese aus Cystein endgültig sichergestellt:



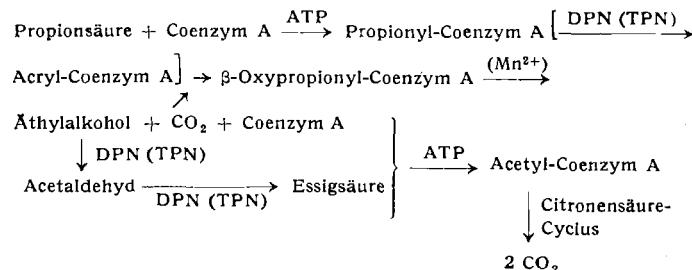
Die synthetisierte Substanz zeigte das gleiche Röntgendiagramm und den gleichen Schmelzpunkt wie die natürliche, ergab jedoch ein  $[\alpha]_D^{23}$  von  $-6$  ° ( $H_2O$ ), so daß die letztere eindeutig als L-Cysteinolsäure identifiziert ist, also der „anormalen“ D-Reihe angehört. Da Taurin und andere Taurin-Derivate – von solchen sind in letzter Zeit eine ganze Reihe aus Meeresalgen<sup>1)</sup> und -würmern<sup>2)</sup> isoliert worden – in *Polysiphora* nicht angetroffen werden konnten, ist die Annahme nicht unwahrscheinlich, daß die neue Verbindung des Taurins in dieser speziellen Alge die Funktionen des letzteren übernimmt. (Acta chem. Scand. 11, 506 [1957]). — Mö. (Rd 763)

**Einen anderen Mechanismus des oxydativen Propionsäure-Abbaus durch pflanzliches Gewebe** als durch tierisches fanden J. Giovannelli und P.-K. Stumpf beim Studium eines Enzym-Systems in Mitochondrien, die aus den Kotyledonen von gekeimten Erdnüssen isoliert worden waren. Während im tierischen, Adenosintriphosphorsäure und Coenzym A benötigenden System zunächst eine Carboxylierung der Propionsäure zu Methylmalonsäure (Iso-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. B. Lindberg, Acta chem. Scand. 9, 1093, 1323 [1955]; B. Wickberg, ebenda 10, 1097 [1956].

<sup>2)</sup> N. Thoai, J. Roche, Y. Robin u. N. Thiém, Biochim. Biophys. Acta 77, 593 [1953]; vgl. diese Ztschr. 66, 38 [1954].

Bernsteinsäure), dann Umwandlung in Bernsteinsäure stattfindet, die schließlich in den Citronensäure-Cyclus eintritt<sup>1, 2)</sup>, ließen sich in den pflanzlichen Mitochondrien weder Propionsäure-abhängige  $\text{CO}_2$ -Fixierung, noch Methylmalonsäure als Zwischenprodukt nachweisen. Vielmehr besteht der erste Schritt des pflanzlichen Propionsäure-Abbaus offenbar in einer  $\beta$ -Oxydation:  $\beta$ -Oxy-propionsäure (Hydroacrylsäure) konnte aus dem Enzym-Ansatz isoliert und durch Oxydation mit Bichromat zu Malonsäure identifiziert werden. Versuche mit 1-, 2- und 3-Stellung mit  $^{14}\text{C}$  markierten Propion- und  $\beta$ -Oxy-propionsäuren ergaben weiterhin, daß  $\beta$ -Oxypropionsäure zu Äthylalkohol decarboxyliert wird. Da Coenzym I (Cozymase, DPN) für den Abbau erforderlich ist, und Coenzym II (TPN) zusätzlich fördernd wirkt, darf angenommen werden, daß nunmehr Oxydation zu Acetaldehyd und Essigsäure folgen, und daß die letztere schließlich in den Citronensäure-Cyclus eintritt, wodurch letzten Endes die totale Oxydation der Propionsäure bewerkstelligt wird. Auch das pflanzliche Enzym-System benötigt Adenosintriphosphorsäure (ATP) und Coenzym A, so daß die Zwischenprodukte – analog zum Mechanismus der tierischen Propionsäure-Oxydation – soweit möglich als Coenzym A-Derivate reagieren dürften:



(J. Amer. chem. Soc. 79, 2652 [1957]). — Mö. (Rd 764)

**Die Heterogenität von Milchsäure-dehydrogenase** in einzelnen Organen eines Tieres wurde von Th. Wieland und G. Pfleiderer durch Trägerelektrophorese nachgewiesen. So enthält z. B. Ratteniere 6 elektrophoretisch unterscheidbare Milchsäure-dehydrogenasen; Rattenherz enthält 5. Diese Zahlen sind nicht für alle Tiere gleich, z. B. findet man in Schweineherz nur eine Enzymkomponente, in Rinderherz 3. Bei den verschiedenen Komponenten handelt es sich nicht um gleiche Proteine, die durch einen unterschiedlichen Gehalt an Nucleinsäuren oder Phosphat eine unterschiedliche elektrophoretische Beweglichkeit besitzen. Sie sind vielmehr auch biochemisch voneinander verschieden, was sich durch einen Vergleich der Sulfit-Hemmung ihrer enzymatischen Aktivität zeigen läßt. Auch die Möglichkeit, daß es sich um durch Autolyse gebildete Kunstprodukte handelt, konnte ausgeschlossen werden, da es für das elektrophoretische Bild keinen Unterschied macht, ob das betreffende Organ sofort nach der Schlachtung oder erst einige Stunden danach verarbeitet wird. (Biochem. Z. 329, 112 [1957]). — Hg. (Rd 819)

**N-Methyl-histamin und N-Dimethyl-histamin in menschlichem Urin** fanden R. Kapeller-Adler und B. Iggo neben Histidin, Histamin und Acetyl-histamin. Beide Methyl-Verbindungen sowie Acetyl-histamin werden durch Histaminase nicht angegriffen und sind starke Inhibitoren dieses Enzyms. Dadurch findet das bisher unverständliche Auftreten von Histamin neben Histaminase im Urin seine Erklärung. Die pharmakologische Wirksamkeit der beiden Methyl-Verbindungen bezogen auf Histamin ist: Methyl-histamin 200 %, Dimethyl-histamin 75 %. (Biochim. Biophys. Acta 25, 394 [1957]). — Hg. (Rd 820)

**Zonen mit verändertem Brechungsindex in einer Flüssigkeit** (z. B. Positionen von Proteinen nach Ultrazentrifugation) lassen sich nach N. G. Anderson ohne apparativen Aufwand folgendermaßen erkennen: man zeichnet eine Schar paralleler Graden (gegenseitiger Abstand 1,5 cm, Neigung 45 °) auf ein Stück Pappe, stellt dies etwa 60 cm hinter das Gefäß mit der zu untersuchenden Lösung und betrachtet die Linien durch die Lösung hindurch. Eine Änderung des Brechungsindex innerhalb der Flüssigkeit gibt sich durch scharfes Abknicken der Linien zu erkennen. Die Stärke des Effektes kann durch den Abstand Pappe-Gefäß und durch die Neigung der Linien verändert werden. Systeme aus mehr als 2 Komponenten lassen sich allerdings oft nur schwierig auf diese Weise analysieren. (Biochim. Biophys. Acta 25, 428 [1957]). — Hg. (Rd 821)

<sup>1)</sup> J. Katz u. I. L. Chaikoff, J. Amer. chem. Soc. 77, 2659 [1955].

<sup>2)</sup> M. Flavin, P. J. Ortiz u. S. Ochoa, Nature [London] 176, 823 [1955]; s. a. Internat. Kongr. Biochemie Brüssel 1. bis 8. 8. 1955, diese Ztschr. 67, 662 [1955].