

Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus wasserfreien, organischen Lösungen berichten *W. E. Reid jr., I. M. Bish, A. Brenner, G. B. Wood und J. H. Connor*. Aus ätherischen Lösungen von Titan- bzw. Zirkon-Verbindungen (Halogeniden, Hydriden, Borhydriden und Organometallverbindungen) lassen sich die Metalle elektrolytisch abscheiden. Setzt man ätherischen Aluminium-Plattierungsbadern Titanhydrid und Titanborhydrid bzw. die entsprechenden Zirkon-Verbindungen zu, so schlagen sich Aluminium-Legierungen mit ca. 6 % Titan und bis 45 % Zirkon nieder. Beryllium läßt sich am günstigsten aus Diäthyläther-, Phenyläther- oder Anisol-Lösungen seiner Verbindungen abscheiden, Magnesium am besten aus ätherischen Lösungen seiner Halogenide, seiner Bor- oder Aluminiumhydride sowie der Grignard-Verbindungen. Lösungen von Mischhydriden oder zweierlei Salzen ergeben auch hier Legierungen; z. B. erhält man aus Bädern von Berylliumborhydrid- bzw. Berylliumaluminiumhydrid Beryllium-Legierungen mit 30 % Bor bzw. 86 % Aluminium, aus Bädern von Magnesiumbromid und Lithiumborhydrid eine gut brauchbare Magnesium-Legierung mit 10 % Bor, u. a. mehr. Vielfach erhält man allerdings baumähnliche oder pulverige Niederschläge. (*J. electrochem. Soc.* 104, 21 [1957]). — Eb. (Rd 815)

Einige neue „Whiskers“, nadelähnliche Kristalle, erhielten *E. F. Riebling* und *W. W. Webb*. Es handelt sich um Pd, β -Mn- und Mangansilicid-Whiskers. Letztere gehören zur intermetallischen Verbindung Mn_5Si_3 . Pd-Whiskers entstehen durch Pyrolyse von flüsigem $PdCl_2$ bei 960 °C, Länge 1–10 mm. β -Mn-Whiskers wurden bis zu 0,25 mm lang und bilden sich durch Reduktion von flüssigem $MnCl_2$ bei 940 °C mit H_2 . Das Salz wurde vorher durch Destillation gereinigt. Die Mn_5Si_3 -Whiskers bilden sich bei der H_2 -Reduktion von $MnCl_2$ in Gegenwart von SiO_2 bei 940 °C, Länge ebenfalls 0,25 mm. Durchmesser der Kristallnadeln $\sim 2 \mu$. Die Darstellung geschieht in gasdichten, feuerfesten Röhren, durch die Argon oder Wasserstoff geleitet wird. Die Whiskers wachsen entweder direkt auf dem Reaktionsgefäß (β -Mn, Mn_5Si_3) oder auf Kristallen des eigenen Metalles auf (Pd). Die Pd-Whiskers sind entweder gerade Stäbchen oder besitzen Korkzieherform (Links- und Rechtsgewinde). (*Science* [Washington] 126, 309 [1957]).
—Gä. (Rd 865)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Hydroxyl-Gruppen in Kohle schlagen *S. Friedman, W. A. Steiner, R. Raymond und I. Wender* vor. Das Probestub wird mit Hexamethyl-disilazän, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und Trimethylchlorsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, in Pyridin bei etwa 115°C behandelt. Es entstehen Trimethylsilyl-äther, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$, die auf ihren Si-Gehalt untersucht werden, der auf die Anzahl der OH-Gruppen schließen läßt. Diese Reaktionen verlaufen auch bei sterisch so stark gehinderten Phenolen wie etwa 2,6-Di-tert.-butylphenol quantitativ. (132d Meeting Amer. chem. Soc., 1957, 6K16). --Gä. (Rd 868)

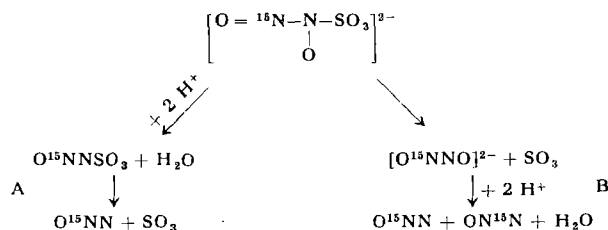
Uranyl-protoporphyrin, ein neuer, ungiftiger Uranyl-Komplex, wurde von R. E. Bases durch Zufügen von Uranylacetat oder -nitrat zu wäßrigen Porphyrin 9-Lösungen von $p_H = 7$ erhalten und nach Ausfällen bei $p_H = 5$ durch Waschen mit verdünnter HCl ($p_H = 2$) von nicht gebundenem Uranylsalz befreit. Der Komplex ist im Sauren bis $p_H = 7$ recht stabil. Da aus Cu-Protoporphyrin keine Verdrängung des Cu^{2+} durch UO_2^{2+} möglich ist, scheint UO_2^{2+} im neuen Komplex andersartig, nicht im Mittelpunkt des Porphyrin-Rings, gebunden zu sein. Im Gegensatz zu anorganischen Uranyl-Salzen erwies sich Uranyl-protoporphyrin bei Mäusen als kaum giftig und erzeugte selbst nicht in Dosen, die (molar) 9mal größer sind als die DL_{50} des Uranylacetats, die für letzteres typischen Vergiftungserscheinungen in Niere und Leber. Es dürfte, wie andere Porphyrin-Komplexe, über die Galle mit dem Kot ausgeschieden werden. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß Protoporphyrine als Gegenmittel bei Uran-Vergiftungen wirksam sind. Darüber hinaus sollte aber Uranylprotoporphyrin — da die Anreicherung von Porphyrinen in Tumoren schon lange bekannt ist — eine ideale injizierbare Strahlungsquelle zur Behandlung von Tumoren sein. (Science [Washington] 126, 164 [1957]). — Mö. (Rd 833)

Elektronenbestrahtetes Polyäthylen bringt die Fa. General Electric (USA) als „Irrathene“ auf den Markt. Es eignet sich hervorragend als Isolationsmaterial für Drähte, Spulen und dergl. „Irrathene“ ist unschmelzbar, formstabil, zäh und verhält sich bei 100 °C wie idealer Kautschuk. Es kann aufgeschumpft werden und liefert völlig klare und blasenfreie Überzüge. In Abwesenheit von Sauerstoff stabil bis 200 °C, hält es kurzfristig Temperaturen bis 250 °C aus, in Gegenwart von Oxydantien bis 125 °C für

lange Zeit. Einige Metalle katalysieren die Oxydation, so daß es im direkten Kontakt mit Metalloberflächen und Luft nicht zu hohen Temperaturen ausgesetzt werden soll. Das Material ist in mehreren Stärken als farbloser oder schwarzer Film verfügbar von 0,05 bis 0,25 mm Dicke, auch mit Oxydations-Inhibitoren zur Verwendung bei höheren Temperaturen. Die Umhüllung von Drähten geschieht am besten unter mäßigem Druck. Aufgeschumpft wird bei 135 bis 150 °C in einem Zweistufenprozeß. Technische Daten: DK = 2,3, Volumwiderstand 10^{15} Ohm-cm, Dichte 0,92, hohe Durchschlagsspannung; chemisch ist es hervorragend beständig gegen Alkalien und Säuren (außer Salpetersäure) sowie die meisten wasserlöslichen Chemikalien. Kohlenwasserstoffe, besonders halogeniert, quellen Irtathene bei über 60 °C. Bei 23 °C ist es als 0,25 mm dicker Film bis 600 % dehnbar und schrumpft bei 150 °C weniger als 15 % in der Länge. Ausdehnungskoeffizient: $2 \cdot 10^{-4}$. (General Electric). —Se. (Rd 799)

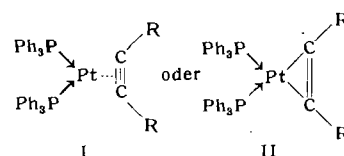
Den Mechanismus der Quervernetzung durch Strahlung in Polyäthylen untersuchte *R. W. Pearson*. Die beobachtete Wasserstoff-Entwicklung und das Entstehen von ungesättigten Vinylen-Bindungen in trans-Stellung wird mit kinetischen Betrachtungen verglichen. Danach sollen zunächst durch H-Abspaltung bei der Bestrahlung zwei Kettenradikale erzeugt werden, die durch *chain transfer* die trans-Vinylen-Gruppierungen bilden. Daraus entstehen mit einem weiteren Radikal die Vernetzungen, nicht aus zwei Radikalen. Das eine Radikal des geschilderten Prozesses wird weiter übertragen. Bei Bestrahlung erhaltene kondensierbare Gase rühren von Seitenketten-Abspaltung her. Das Verhältnis Hauptkettenbruch/Vernetzungsgrad (0,2 bis 0,35) wird durch Sauerstoff-Gegenwart erhöht. (*J. Polymer Sci.* 25, 189 [1957]). — Sc. (Rd 798)

Konstitution und Zerfall von Kaliumnitroso-hydroxylaminmonosulfonat klärten *K. Clusius* und *Hugo Schumacher* mit Hilfe von ^{15}N auf. Die Verbindung wurde nach *F. Seel* und *E. Degener*¹⁾ synthetisiert. Der Zerfall des Salzes wird im pH -Bereich 1–9 sowie unter dem Einfluß von Cu^{2+} -Ionen und durch Pyrolyse untersucht, um den Reaktionsweg festzustellen:

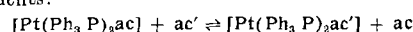


Durch (bandenspektroskopische) Isotopenanalyse des entwickelten N_2O läßt sich der Weg A ausschließen. Al_3 Zwischenprodukt der katalytischen H^+ -Zersetzung entsteht also das symmetrische Ion der untersalpigen Säure. Durch K-Al amalgam-Reduktion des Salzes entsteht u. a. NH_3 und Amidosulfonat. Die isotope Zusammensetzung beider Stoffe (^{15}N : 83,5% im NH_3 , 5% im Amidosulfonat) zeigt, daß die beiden N-Atome funktionell verschieden sind. (Helv. chim. Acta 40, 1137 [1957]). — Gg. (Rd 806)

Stabile Pt-Acetylen-Komplexe stellten J. Chatt, G. A. Rowe und A. A. Williams her. Die neue Gruppe von Acetylen-Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{ac}][\text{ac} = \text{Acetylen-Verbindung, Ph} = \text{C}_6\text{H}_5]$, wird durch Reduktion einer alkoholischen Suspension von $\text{cis}-[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PtCl}_2]$ in Gegenwart von Acetylen oder Acetylen-Verbindungen erhalten. Die Komplexe (I oder wahrscheinlicher II) fallen auf Zusatz von Alkohol zur benzolischen



oder Chloroform-Lösung in gut kristallisierter Form mit 1–2 Mol Lösungsmittel aus. Sie sind gegen Luft und Feuchtigkeit stabiler als die entspr. Pt-Olefin-Komplexe. Eine Acetylen-Verbindung kann in Lösung eine andere aus dem Komplex auf Grund des Gleichgewichts:

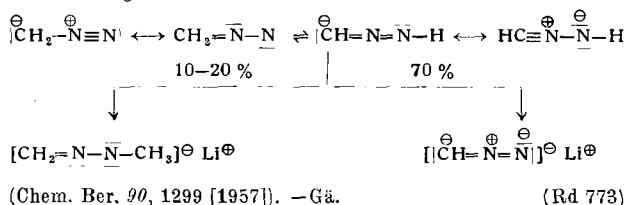


¹) Z. anorg. allg. Chem., 285, 129 [1956].

verdrängen. Die Reihenfolge der Stabilität ist: $C_6H_2 < Alk-C\equiv CH < C_6(Alk)_2 < Ph-C\equiv CH < C_6(p-NO_2-C_6H_4)_2$. Die neuen Verbindungen eignen sich möglicherweise zur Isolierung von Acetylen-Verbindungen aus Naturprodukten. Diese können dann durch Verdrängung, z. B. mit Diphenyl-acetylen, wieder freigesetzt werden. (Proc. chem. Soc. 1957, 208). —Ma. (Rd 786)

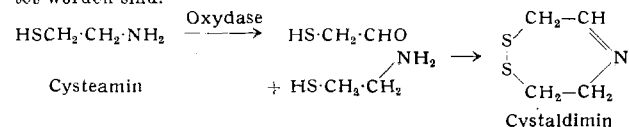
Einen qualitativen Mikronachweis für organische Phosphor-Verbindungen geben C. M. Welch und P. W. West an. o-Dianisidin-molybdat, ein von Robinson und West gefundenes neues Reagens für anorganisches Phosphat von hoher Selektivität, erlaubt den spezifischen Nachweis organischer P-Verbindungen in Mengen von 0,2 γ. Die Methode ist für Säuren, Ester, Anhydride, Acylhalogenide und deren Thio-Analogen geeignet. Die zu prüfende Verbindung wird mindestens 30 sec mit konz. H_2SO_4 gekocht, kalt mit $Na_2CO_3-HCOONa$ -Lösung neutralisiert und mit 2 Tropfen Reagens (2,5 g Na-Molybdat-dihydrat, 15 cm³ H_2O 0,5 cm³ konz. HCl + 0,125 g o-Dianisidin in 2 cm³ Eisessig) versetzt. Bei Gegenwart von P-Verbindungen tritt ein rotbrauner Niederschlag auf. Bei größerer Flüchtigkeit der Verbindungen oder Anwesenheit viel anorganischen Materials wird vor der Veraschung etwas $Hg(II)$ -Sulfat zugesetzt. Bei Säuren und leicht hydrolysisierbaren Estern fügt man zuerst Na-Perborat zu (1proz. wäßrige Lösung). Die gebildeten nichtflüchtigen Salze werden durch Erhitzen mit überschüssigem Perborat leicht zu Na-Phosphat abgebaut, das direkt mit dem genannten Reagens nachgewiesen werden kann. (Analytic. Chem. 29, 874 [1957]). —Ma. (Rd 787)

Einwirkung von Diazomethan auf Methyl-lithium führt zu 70 % zu Diazomethyl-lithium. Bei der Untersuchung der Nebenprodukte fanden jetzt Eugen Müller und W. Rundel, daß sich zu etwa 10–20 % die Li-Verbindung des Formaldehydhydrazons bildet. Synthetisches Hydrazon (als m-Nitrobenzoesäure-Addukt) war mit dem nach Abtrennen festen Diazomethyl-lithiums, Hydrolyse der Äther-Phase und Fällung des Hydrazons als m-Nitrobenzoesäure-Addukt experimentell erhaltenen identisch. Saure Hydrolyse des Addukts führt zu Monomethyl-hydrazin und Formaldehyd. Formulierung der Reaktion:



Ungesättigte Carbonsäuren des Butterfettes untersuchten W. E. Scott, S. F. Herb, P. Magidman und R. W. Riemenschneider. Durch Fraktionierung ihrer Methyl ester mittels Destillation, Tieftemperatur-Kristallisation, Säulenchromatographie und Harnstoff-addukt-Bildung, durch UV-, IR- und Röntgen-Analyse sowie durch Hydrierversuche wurden folgende Fraktionen identifiziert: $C_{10}-C_{14}$ -Mono-en-Säuren mit cis-Konfiguration, cis-trans oder trans-trans konjugierte Octadeca-dien-Säuren, cis-cis und cis-trans oder trans-trans nicht-konjugierte Octadecadien-Säuren, sowie weiterhin Trien-, Tetraen- und Pentaen-Säuren, letztere z. B. in der C_{22} - und C_{24} -Fraktion. Cis- und trans-Mono-en-Säuren konnten durch Adsorptionschromatographie getrennt werden. (132d Meeting Amer. chem. Soc., 2 A 5). —Gä. (Rd 827)

„Cystaldimin“ (1,2-Dehydro-dithiamorpholin), ein neues cyclisches Disulfid, soll nach D. Cavallini, C. De Marco und B. Mondovi entstehen, wenn Diamin-Oxydase auf Cysteamin einwirkt, analog zu ähnlichen Cyclisierungen, wie sie bei den durch dieses Enzym hervorgerufenen Oxydationen von Diaminen, z. B. Putrescin, Cadaverin und kürzlich auch von Hexamethyldiamin¹⁾, beobachtet worden sind.



Cystaldimin scheint unbeständig zu sein, da der Sauerstoff-Verbrauch im Enzym-Versuch weit größer ist als berechnet. Fügt man jedoch ein für cyclische Azomethine typisches Abgangsmittel hinzu, z. B. o-Aminobenzaldehyd, so sinkt der O_2 -Verbrauch; ein Dihydro-chinoxazolinium-Derivat konnte dann aus dem Enzym-Ansatz isoliert und als Pikrat vom Fp 155 bis 156 °C (und von etwa stimmenden Elementaranalyse-Werten) kristallisiert erhalten werden. (Biochim. Biophys. Acta 24, 353 [1957]). —Mö. (Rd 841)

¹⁾ K. Hasse u. H. Maisack, Biochem. Z. 328, 429 [1957]; s. a. diese Ztschr. 69, 338 [1957].

Die Disproportionierungsgeschwindigkeit des Cyclohexens zu Benzol und Cyclohexan am Pd-Kontakt messen G.-M. Schwab und K. Lorenzen mit Hilfe des Raman-Effektes in einer Umlauf-Apparatur. Das Reaktionsgefäß besteht aus der Raman-Küvette, dem Katalysatorraum (mit Heizmantel, da die Reaktion bei erhöhter Temperatur untersucht wurde) und der Einrichtung zum Umpumpen der Flüssigkeit. Das Umpumpen wurde durch einen Gasstrom (Argon) bewirkt. Die Spektren wurden auf Photoplaten aufgenommen (Belichtungszeit 40 min, Beobachtungsdauer 12 h) und dann photometriert. Aus den Messungen wurde eine Reaktion 1,5ter Ordnung ermittelt und eine Aktivierungswärme von 35,2 kcal berechnet. Zusatz von Benzol zum Ausgangsmaterial hemmt den Ablauf der Reaktion (verminderte Chemisorption des Cyclohexens am Kontakt), die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, die Reaktion wird 1,4ter Ordnung. (Liebigs Ann. Chem. 607, 1 [1957]). —Gä. (Rd 810)

α,α,ω-Trihydro-perfluoralkohole (I), $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ (n = 1–6), sind durch Telomerisation von Tetrafluoräthylen in Methanol in Gegenwart eines Radikalgenerators zugänglich, wie D. R. Baer fand. Oxydation dieser Alkohole führt zu chemisch stabilen ω-Hydro-perfluor-carbonsäuren, deren höheren Glieder (n > 3) als oberflächenaktive Substanzen verwendbar sind. Thermisch und chemisch sehr stabil sind ebenfalls die Ester von I mit Carbonsäuren, die als Hochtemperatureschmier- und -gleitmittel sowie als stabile Elastomere (homo- oder copolymerisiert mit Acrylsäuren) Bedeutung erlangen können. (132d Meeting Amer. chem. Soc., 1957, 23M64). —Gä. (Rd 866)

Die thermische Telomerisierung von Silanen mit Olefinen untersuchten A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina und E. C. Chukovskaya. Die thermische Telomerisierung von Methyl-dichlorsilan mit Äthylen bei 260–275 °C und 560 atm. gab ein Reaktionsgemisch, aus dem die reinen Verbindungen



durch Fraktionierung erhalten werden konnten. Die thermische Telomerisierung von Trichlorsilan mit Äthylen bei 270–285 °C und 200 atm. führte zu den Verbindungen $Cl_3Si(CH_2CH_2)_nH$, n = 1–5. Auch Methyl-dichlorsilan und Propylen geben (260 bis 275 °C, 100–200 atm.) die entsprechende Reaktion. (Tetrahedron 1, 248 [1957]). —Ma. (Rd 801)

Katalytische Kondensation von Mono- und Polysacchariden mit Phenolen und Alkylbenzolen zu C₁-mono- und dialkylierten Zuckern beschreiben C. B. Linn, J. Heerema und G. N. Bollenback. Katalytische Einwirkung wasserfreier HF auf Glucose/Äthylbenzol-Gemische führt zu p-p-Glucopyranosyl-äthylbenzol, das leicht weiter zu 1-Desoxy-1,1-di-p-äthylphenyl-p-sorbit kondensiert. Auf gleichem Wege gewinnt man aus o-Xylol und Stärke 1-Desoxy-1,1-di-o-xylyl-p-sorbit (A) bzw. mit Phenol 1-Desoxy-1,1-di-p-hydroxyphenyl-p-sorbit (B). A ist eine kristalline alkalistabile Verbindung, deren Pentabenzozat, Benzylidenacetal und Monotriäthyläther dargestellt wurden. B ist polymorph, es ließ sich IR-spektroskopisch, durch Titration der phenolischen OH-Gruppe und als kristallines Heptaacetat und Tetrabromid charakterisieren. (132d Meeting Amer. chem. Soc., 1957, 5R18/19). —Gä. (Rd 867)

Die papierchromatographische Spaltung der racemischen Aminosäuren Histidin und Tryptophan gelang V. Klingmüller und L. Maier-Sihle. Die Aminosäuren wurden absteigend auf überlangen Bogen (80–120 cm) mit Methanol/Wasser (9:1) 17–47 h chromatographiert. D-Tryptophan läuft schneller als L-Tryptophan, L-Histidin schneller als D-Histidin. Die Spaltung beruht auf den asymmetrischen Eigenschaften der Cellulosefaser des Papiers; Verwendung asymmetrischer Lösungsmittel bewirkte keine Verstärkung des Trenneffektes. Nachdem die papierchromatographische Racematspaltung von Glutaminsäure und Tyrosin bereits früher gelungen ist¹⁾, können damit jetzt vier freie Aminosäuren auf diesem Wege in ihre optischen Antipoden zerlegt werden. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 308, 49 [1957]). —Hg. (Rd 825)

Über Adsorptions- und Verteilungseffekte bei der Trennung von sulfogruppen-haltigen o/p-Hydroxyazofarbstoff-Isoformen berichten O. A. Stamm und H. Zollinger. Papierchromatographisch ließen sich z. B. die o/p-isomeren Azoverbindungen 2- und 4-Aryl-azo-1-naphthol-3-sulfonsäure (Aryl = 4'-Chlor-, 2', 3'- und 4'-Nitro- oder 2',4'-Dinitrophenyl) trennen und colorimetrisch bestimmen. Es zeigte sich, daß — sobald Adsorptionseffekte eine Rolle spielen — der R_F -Wert eine Funktion verschiedener Parameter (wie auf- oder absteigende Technik, Papiersorte, Salzeffekte, Lösungsmittel, Strömungsgeschwindigkeit usw.) ist, so

¹⁾ M. Kotake, T. Sakan, N. Nakamura u. S. Senoh, J. Amer. chem. Soc. 73, 2973 [1951].

(Rd 804)

$$\begin{array}{ccccc} \text{OH} & & \text{OCO-CHR-NH}_2 & & \text{OH} \\ | & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ \text{I} & & \text{II} & & \text{III} \\ | & & | & & | \\ \text{CO-NH}_2 & & \text{CO-NH}_2 & & \text{CO-NH-CHR-CO-NH}_2 \end{array}$$

—Gä. (Rd 805)

(Rd 824)

(Rd 826)

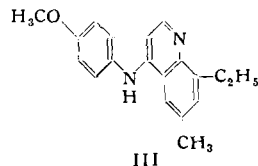
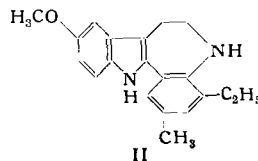
$$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{HC}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}}{\text{CH}}$$

(Rd 802)

$$\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$$
$$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$$

(Rd 832)

1a R = OCH₃, R' = H
1b R = R' = H
1c R = H R' = OCH₃



(Rd 788)

(Rd 812)

(Rd 813)

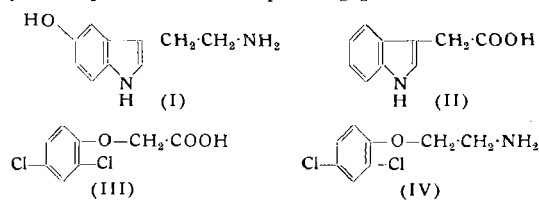
Selen als integrierender Bestandteil des anti-nekrogenen Faktors α 3 wurde von R. Schwartz und C. M. Foltz erkannt, als seine weitgehende Anreicherung aus Niere zu „semi“-kristallinen Präparaten führte, die nach Zufügen von Alkali einen charakteristischen, Knoblauch-artigen Geruch entwickelten. Der eindeutige Nachweis von Selen gelang in diesen Präparaten erst nach Zerstören des organischen Materials, so daß es in gebundener Form vorliegen muß. Weiterhin ließ sich nicht nur ein Parallelgehen von Aktivität und Selen-Gehalt in den Präparaten, sondern auch ihr Ersatz durch rein-anorganische Selen-Salze feststellen. Unter diesen erwies sich Na-Selenit als von größter Aktivität, die erstaunlicherweise weit größer ist als die anderer anti-nekrogenen Substanzen. Mit 13 γ /Tag/Ratte ist es 500 mal aktiver als Vitamin E und 25 000 mal aktiver als L-Cystin. Selen muß also nunmehr als notwendiges Spuren-Element für höhere Tiere angesehen werden. Schließlich vermuten die Autoren, daß Selen vielleicht in bestimmte oxydo-reduktive Reaktionen des intermediären Stoffwechsels eingreift. (J. Amer. chem. Soc. 79, 3292 [1957]). — Mö. (Rd 837)

Hirudin, das Gerinnungs-aktive „Prinzip“ des Blutegels, wurde von F. Markwaldt als elektrophoretisch und chromatographisch einheitliche Substanz dargestellt. Aus den getrockneten Vorderenden sog. ungarischer und deutscher Blutegel (*Sanguisuga officinalis* bzw. *medicinalis*) wurde es mit wäßrigem Aceton extrahiert, mit Trichloressigsäure in Aceton-Lösung gefällt, durch Elektrodialyse, Fällen mit Aceton, Extrahieren mit 55proz. n-Propanol weitergereinigt und schließlich durch präparative Papier-Elektrophorese rein erhalten. Es konnte als ein recht stabiler (15 min. Erhitzen auf 80°C vertragender) Eiweißkörper vom Mol.-Gew. 16000 \pm 1000 (osmotisch) und mit dem isoelektrischen Punkt bei pH 3,8 charakterisiert werden. Im UV-Spektrum zeigte sich besonders die Abwesenheit von Tryptophan. Die nach Hydrolyse ausgeführte halbquantitative papierionophoretische Bestimmung der Aminosäuren ergab außer einem hohen Cystein-Gehalt keine Besonderheiten. Die Anreicherung wurde wesentlich erleichtert durch einen eleganten neuen Test, der darauf beruht, daß Hirudin ein spezifischer Hemmstoff für Thrombin ist, mit dem es sich in stöchiometrischem Verhältnis verbindet. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 308, 147 [1957]). — Mö. (Rd 831)

Völlig unerwartete diätetische Wirkungen des Sorbits beobachteten T. B. Morgan und J. Yudkin. Sie konnten zunächst zeigen, daß dieser Zuckeralkohol bereits bei einem Zusatz von 10% zur Nahrung die „toxische“ Wirkung von Glucose¹⁾ (40%) bei Thiamin-frei ernährten Ratten vollständig aufzuheben vermag. Damit hatte das verwendete Sorbit-Präparat eine B₁-ersetzende Wirkung gezeigt. Als erstes mußte daraufhin bewiesen werden, ob diese Wirkung wirklich dem Sorbit selbst zukommt, oder ob sie nicht durch Verunreinigung des verwendeten Präparats mit Aneurin nur vorgetäuscht wird. Letzteres glauben die Autoren durch den negativen Ausfall des Thiochrom-Tests ausgeschlossen zu haben. Naheliegender war dann ihre Annahme, daß Sorbit über den Magen-Darm-Trakt wirkt und eine Änderung der intestinalen Flora hervorruft, und zwar in Richtung einer stark gesteigerten mikrobiellen B₁-Synthese. Für eine solche Wirkung sprechen tatsächlich folgende Befunde: 1. Sorbit (in Konzentrationen von 20 bis 30% in der Nahrung) erzeugt bei jungen Ratten starke Durchfälle, die sogar zum Tode führen können, 2. bei allmählicher Gewöhnung der Tiere an Sorbit, dessen Menge in der Nahrung dann ohne Schwierigkeit auf 50% (!) gesteigert werden kann, beobachtet man eine starke Vergrößerung des Blinddarms (auf das etwa 3fache des normalen) und eine entspr. seines Inhalts, 3. die Gewebe der mit Sorbit an Stelle von Aneurin ernährten Ratten sind reich an Aneurin im Gegensatz zu denjenigen der Aneurin- und Glucose-frei ernährten Tiere. Es ist also durchaus wahrscheinlich, obwohl mikrobiologisch noch nicht bestätigt, daß Sorbit die üppige Entwicklung stark B₁-synthetisierender Bakterien im Blinddarm begünstigt. Die Frage war dann nicht abwegig, ob solche Bakterien neben Aneurin nicht auch noch andere Vitamine der B-Gruppe in entsprechenden Mengen bilden könnten, so daß auch diese Vitamine bei Sorbit-Zufütterung in der Nahrung überflüssig würden. In der Tat ließ sich zeigen, daß Sorbit nicht nur einige weitere, sondern alle Vitamine der B-Gruppe ohne Ausnahme und offenbar vollständig zu ersetzen vermag. Durch die letzten Befunde gewinnt die Interpretation der Autoren noch an Wahrscheinlichkeit; denn es ist kaum anzunehmen, daß das verwendete Sorbit-Präparat mit allen Vitaminen der B-Gruppe in ausreichender Menge verunreinigt gewesen sein sollte. Wenn es gelingt, diese Ergebnisse zu bestätigen, dann muß man Sorbit mit Recht als eine Substanz mit bisher einzigartigen

diätetischen Eigenschaften bezeichnen, die für die Tier-Ernährung ganz erhebliche Bedeutung gewinnen könnte. (Nature [London] 180, 543 [1957]). — Mö. (Rd 829)

Serotonin als das dem pflanzlichen Heteroauxin entwicklungs-geschichtlich entsprechende tierische Hormon. Diese Theorie wird durch einen neuen experimentellen Befund gestützt. Sieht man von der phenolischen OH-Gruppe des Serotonins ab, so unterscheiden sich die beiden Hormone nur durch ihre Seitenkette, die im Serotonin (I) ein Äthylamin-, im Heteroauxin (II) ein Essigsäure-Rest ist. Dadurch liegen beide Substanzen im Gewebesafte nur in nicht-ionisierter Form vor. Wenn man die Seitenkette wirksamer Heteroauxin-Analoga durch diejenige des Serotonins ersetzt, sollten — bei Richtigkeit der H. D. Woolleyschen Theorie — auch wirksame Serotonin-Analoga entstehen. In der Tat zeigt das Gegenstück der mit Heteroauxin nur entfernt verwandten, als pflanzlicher Wuchsstoff recht aktiven 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (III): das 2,4-Dichlor-phenoxyäthylamin (IV) am isolierten Herzen der Muschel *Venus mercenaria* Serotonin-ähnliche Wirkung, bei 100-fach stärkerer Dosierung als Serotonin-Kreatinsulfat. 2,4,6-Trichlor-phenoxyäthylamin erwies sich sogar als 10mal aktiver. Allerdings erreicht die Wirkung der beiden Phenoxyäthylamine erst nach 15 min ihr Optimum. Auch dürfte die Bindung an die spezifischen (?) Rezeptoren viel fester sein, da sich besonders die Trichlor-Verbindung nur schwer „auswaschen“ ließ. Im Rattenuterus-Test zeigen die Phenoxyäthylamine keine Serotonin-ersetzenden Effekte, sondern nur antagonistische, die jedoch spezifisch und kompetitiv gegenüber Serotonin sind.



Solche antagonistischen Effekte waren zu erwarten; auch die Phenoxyessigsäuren haben sich durchaus nicht in allen Testen als Wuchsstoffe, sondern in einigen als Antagonisten des Heteroauxins erwiesen. (Nature [London] 180, 630 [1957]). — Mö. (Rd 876)

Über den Mechanismus der Atmungshemmung durch Ozon, die bisher nur bei pflanzlichen Zellen bekannt war¹⁾, hat jetzt H. T. Freebairn bei Untersuchung der Citrat-Veratmung durch die Mitochondrien aus Kohl-, Spinat- und Kuhleber-Zellen Anhaltspunkte gewonnen. Diese erwies sich bereits durch Konzentrationen von etwa 1 bis 2 μ Mol O₃/cm³ stark gehemmt, konnte aber durch Ascorbinsäure oder Glutathion teilweise, nicht jedoch durch Cystein, Dimercaptopropanol und ähnl. Substanzen regeneriert werden. Eine praktisch totale Enthemmung gelang schließlich durch die Kombination der beiden wirksamen Reduktionsmittel (je < 7 μ mol/cm³). Solche Untersuchungen erscheinen immer wichtiger, da die Verunreinigung der Großstadt-Luft durch Ozon mehr und mehr zunimmt. So wurden z. B. in Los Angeles zeitweise fast 1 Teil Ozon/1 Million Teile Luft (Vol.), durchschnittlich 0,2 bis 0,3 Teile festgestellt²⁾, während bereits 0,2 Teile erhebliche Reizungen beim Menschen hervorrufen können³⁾. (Science [Washington] 126, 303 [1957]). — Mö. (Rd 830)

Hinweise für einen „enzymatischen“ Mechanismus der Vitamin D-Wirkung fanden H. F. De Luca und H. Steenbock. Bis vor kurzem war es nur möglich, bei Vitamin D-arm ernährten Ratten nach Injektion von Vitamin D Erniedrigung der Citrat-Oxydation in bestimmten Geweben sowie Erhöhung seiner Konzentration in denselben und vermehrte Citrat-Ausscheidung im Harn, jedoch keine *in vitro*-Wirkung von Vitamin D auf die Citrat-Oxydation durch Nierenhomogenate festzustellen⁴⁾. Jetzt gelang es bei Verwendung von Nieren-Mitochondrien 62–65% Hemmung der Oxydation von Citrat und Isocitrat, 20% derjenigen von Glutaminsäure und eine nur geringe Hemmung bei β -Oxybuttersäure durch 125 γ Vitamin D₂ zu erzielen, während die Oxydation von α -Ketoglutarinsäure, Bernsteinsäure und Brenztraubensäure + Oxallessigsäure unter diesen Bedingungen völlig unbeeinträchtigt blieb. Auffallenderweise werden also nur Coenzym II-abhängige Enzym-Systeme gehemmt. Von Bedeutung erscheint nicht nur diese Spezifität der Hemmung gegenüber bestimmten Substraten, sondern auch die hohe Konstitutions-Spezifität des Vitamins D bei Hem-

¹⁾ Es ist bekannt, daß es durchaus möglich ist, Aneurin-frei ernährte Ratten recht lange und ohne Polyneuritis am Leben zu halten, wenn nur die Nahrung keine Glucose enthält. Unter diesen Bedingungen erscheint Glucose als Gift und Aneurin als dessen Antidot (G. G. Banerji u. J. Yudkin, Biochemic. J. 36, 530 [1942]).

²⁾ L. C. Erickson u. R. T. Wedding, Amer. J. Botany 43, 32 [1956]; G. W. Todd, Physiol. Plant. 9, 421 [1956].

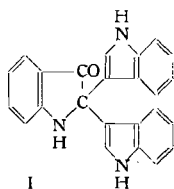
³⁾ Los Angeles County Air Pollution Control Report (Sept. 1956).

⁴⁾ S. z. B. H. B. McDonnell u. J. A. Off, Agric. Chemicals 13, 19 [1930].

⁵⁾ H. F. De Luca, F. C. Gran u. H. Steenbock, J. biol. Chemistry 224, 201 [1957].

mung der Citrat-/Isocitrat-Oxydation. Denn nur Vitamin D₃ zeigte dieselbe Aktivität wie Vitamin D₂; 7-Dehydro-cholesterin, Ergosterin, Δ⁷-Cholestenol und Cholesterin erwiesen sich in gleicher Konzentration offenbar als völlig inaktiv. Nach diesen Befunden ist es denkbar, daß eine wesentliche Funktion des Vitamins D — die Erhöhung des Calcium-Spiegels im Blutserum — dadurch zustandekommt, daß die durch Hemmung der Oxydation verursachte, erhöhte Citrat-Konzentration (durch Komplex-Bildung) Mobilisierung und Transport des Calciums erheblich verstärkt. (Science [Washington] 126, 258 [1957]). — Mö. (Rd 828)

2.2-Bis-(3-indolyl)-indoxyl (I), ein neues biologisches Oxydationsprodukt des Indols, wurde erhalten. A. G. Holmes-Siedle und A. B. Saunders isolierten es in gelben Kristallen aus einem Enzym-Ansatz mit Indol, Wasserstoffperoxyd und Meerrettich-Peroxydase durch Extraktion des während der Reaktion entstandenen Niederschlags mit Äther und Chromatographie. Die Identifizierung gelang durch Vergleich von IR-Spektrum und Schmelzpunkt des in roten glänzenden Nadeln kristallisierenden Pikrats (Fp 266 °C) mit einem nach J. Seidel¹⁾ synthetisierten Präparat. Später fanden Y. H. Loo und D. O. Woolf das neue Oxydationsprodukt in den Zellen von *Claviceps purpurea*, die in Anwesenheit von Indol gezüchtet worden waren. Nach Extraktion mit ammoniakalischem



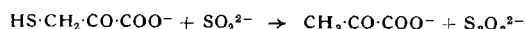
Methanol und Chromatographie an Al₂O₃ ließ es sich aus Chloroform-Methanol in zwei verschiedenen Formen kristallisieren (Fp 205/07 und 250/55 °C). Es erwies sich in Fp, UV- und IR-Spektrum, sowie im Röntgendiagramm als identisch mit einem von B. Witkop²⁾ synthetisierten Präparat. (Ind. and Chem. 1957, 265, 1123). — Mö. (Rd 840)

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 77, 797 [1944].

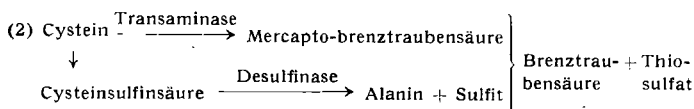
²⁾ J. Amer. chem. Soc. im Druck.

5-Hydroxy-anthranilsäure wurde als Wuchsstoff erkannt. H. Niemer und A. Oberdorfer konnten die stark fördernde Wirkung (in Konz. von 1 bis 6,5·10⁻⁴ m) auf aerobes und anaerobes Wachstum von *Escherichia coli* (insbes. Stamm 8) feststellen. 5-Hydroxy-anthranilsäure, von der bisher nur bekannt ist, daß sie in verschiedenen Geweben aus Anthranilsäure gebildet und im Harn ausgeschieden wird¹⁾, kann hier nicht durch das entsprechende 3-Isomere ersetzt werden, dessen Funktion als Zwischenprodukt der Nicotinsäure-Synthese (Wuchsstoff bei bestimmten Nicotinsäure-Mutanten) schon lange feststeht. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 308, 51 [1957]). — Mö. (Rd 838)

Der letzte Schritt für die Bildung des im Harn ausgeschiedenen Thiosulfats dürfte jetzt von B. Sörbo aufgeklärt worden sein. Er fand eine durch Leberhomogenat (t = 37 °C, p_H = 7,4) katalysierte Reaktion, die dem Schwefel der Mercapto-brenztraubensäure auf Sulfid überträgt:



Ersetzt man Sulfid durch eine Sulfinsäure, so wird auf diese ebenfalls Schwefel übertragen, so daß aus Cystein(Alanin)-sulfinsäure Alanin-thiosulfonsäure, aus Hypotaurin (Amino-äthansulfonsäure) Aminoäthan-thiosulfonsäure entstehen. Der Nachweis der Thiosulfonsäuren gelang durch Reaktion mit KCN, die zur Abspaltung von Rhodanid führt. Somit muß das in der Leber wirkende Enzym als eine Transsulfurase bezeichnet werden. Die Bildung des Thiosulfats, dessen Muttersubstanzen nach J. H. Gast²⁾ eindeutig die S-haltigen Aminosäuren der Nahrung sind, kann man sich nach diesen Befunden auf Grund des folgenden Schemas vorstellen:



(Biochem. Biophys. Acta 24, 324 [1957]). — Mö. (Rd 839)

¹⁾ Siehe z. B. Y. Kotake u. Y. Shiray, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 295, 160 [1953].

²⁾ J. H. Gast, K. Arai u. F. A. Aldrich, J. biol. Chemistry 196, 875 [1952].

Literatur

Chemical Applications of Spectroscopy, von W. West. (Technique of Organic Chemistry, Vol. IX. Herausgeber A. Weissberger). Interscience Publishers, New York 1956. 1. Aufl., XXIV, 787 S., geb. \$ 15.—.

Das amerikanische Standardwerk: „Technique of Organic Chemistry“ ist zwar ein Gegenstück zu unserem „Houben-Weyl“, doch unterscheidet es sich von diesem wesentlich dadurch, daß die Methoden gegenüber den Stoffen in den Vordergrund gestellt sind. Dabei ist besonderer Wert auf die Darstellung der physikalischen Methoden gelegt worden, wobei die Spektroskopie sehr ausführlich berücksichtigt ist. Während die experimentellen spektroskopischen Methoden selbst in anderen Teilbänden behandelt sind, ist der vorliegende Band IX vorwiegend der Deutung der Spektren und ihrer Anwendung auf Strukturprobleme organischer Molekeln gewidmet.

Das von W. West verfaßte Eingangskapitel gibt einen Überblick über die Grundlagen der Molekelspektroskopie aller Wellenlängenbereiche. Im folgenden Kapitel behandelt W. Gordy das aktuelle Gebiet der Radio- und Mikrowellenspektroskopie nebst deren Anwendungen zur Präzisionsbestimmung von Atomabständen aus den Rotationskonstanten zwei- und mehratomiger Molekeln. Dabei werden auch Kernquadrupoleffekte, besonders aber die Elektronen- und Kernspinresonanzspektren ausführlich berücksichtigt. Das Gebiet der Infrarotspektroskopie ist theoretisch von A. B. F. Duncan und vom empirischen Standpunkt in einem sehr umfangreichen Kapitel von R. Norman Jones und C. Sandorfy dargestellt. Diese systematische Behandlung der wichtigsten Gruppenfrequenzen, die durch zahlreiche Tabellen und Spektrenreproduktionen ergänzt ist, dürfte besonders geeignet sein, um auch dem weniger erfahrenen Organiker die Deutung seiner Spektren zu ermöglichen. Die sichtbaren und ultravioletten Elektronenspektren von Molekeln sind verhältnismäßig knapp in zwei weiteren Artikeln von A. B. F. Duncan und von F. A. Matsen behandelt, wobei der Nachdruck auf der theoretischen Deutung liegt. Ein abschließendes Kapitel von W. West ist den Erscheinungen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz organischer Molekeln gewidmet.

Der vorliegende Band erscheint bestens geeignet, dem organischen Chemiker den Überblick über die Theorie und das vorliegende Beobachtungsmaterial zu geben, die für eine fruchtbare Anwendung spektroskopischer Methoden unerlässlich sind. Etwas störend sind zahlreiche Überschneidungen, die ein energischer Herausgeber vielleicht hätte vermeiden können.

Th. Förster [NB 324]

Fünf Kapitel Farbenlehre, von E. Buchwald. Physikalische Schriften, H. 4, herausgeg. v. E. Brüche. Physik-Verlag, Mosbach/Baden 1955. 1. Aufl., 144 S., 67 Abb., geb. DM 14.40.

Mit dem vorliegenden Buch sollen sowohl Naturwissenschaftler als auch Laien angesprochen werden, die sich über das Gebiet der Farbenlehre informieren wollen. Neben den wissenschaftlichen Grundlagen der Farbmetrik, die sehr klar und leicht verständlich dargestellt worden sind, bespricht der Verfasser auch diejenigen Richtungen der Farbforschung, bei denen der Zusammenhang zwischen Farbenlehre und exakten Naturwissenschaften verleugnet wird.

Das Buch ist in 5 unabhängige Kapitel auf gegliedert, an deren Ende jeweils ein ausführliches Literaturverzeichnis zu finden ist. In den Kapiteln „Niedere Farbenmetrik“, „Optimalfarben“ und „Höhere Farbenmetrik“ beschreibt der Verfasser die bekannten Tatsachen der Farbmetrik und berichtet auch von den Schwierigkeiten bei der Schaffung eines empfindungsgemäß gleichabständigen Farbenraumes. In den weiteren Kapiteln „Die Farbenlehre Wilhelm Ostwalds“ und „Über Goethes Farbenlehre“ versucht der Autor mit viel Verständnis in den Gedankenkreis der beiden großen Forscher einzudringen und ihre Vorstellungen von der Farbenwelt eingehend zu beschreiben.

Obwohl das Buch als ein allgemeinverständliches Werk gedacht ist, hält sich der Verfasser an die Begriffe und Definitionen der Farbmetrik, wie sie in DIN 5033 „Farbmessung“ festgelegt worden sind, so daß jeder, der das Buch aufmerksam gelesen hat, mit den erworbenen Kenntnissen in der Lage ist, auch weitergehende Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zu verstehen.