

hältnis des Monohydrats stehen. Selbst bei Graphit kann man bei Behandlung mit NaOH-Lösungen des gesamten Konzentrationsbereiches (Abstand 0,5–1 %) Maxima der Micellsprengung bei den gleichen Konzentrationen finden, bei denen bei Fasern Quellungsmaxima auftreten; der Grad der Micellsprengung ist durch die mehr oder weniger gute Oxydierbarkeit des behandelten Graphit-Präparates mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Lösung titrimetrisch bestimmbar. Es wird deshalb angenommen, daß in wäßrigen Lösungen wohldefinierte Hydratkomplexe bereits vorliegen, und daß diese mit dem Substrat jeweils spezifisch reagieren, bevorzugt dann, wenn der reagierende Hydratkomplex sein Häufigkeitsmaximum erreicht. Dabei werden die Kontraktionskräfte frei, welche das Hydrat-Wasser unter Volumverminderung binden, und welche nun Bindungen im Substrat zersprengen, so daß es zur Aufweitung von makromolekularen organischen Gebilden („Quellung“) oder zur Aufweitung oder Sprengung von kolloiden anorganischen Gebilden kommt. Gleichzeitig anwesende Hydratkomplexe wirken auf das Substrat nicht additiv, sondern eher subtraktiv ein, wodurch Quellungsminima entstehen. Bei reinem Wasser dürften die kontrahierten Achter- und Zweier-Assoziate quellungsaktiv sein, bei organischen Flüssigkeiten oder deren Gemischen reaktionsfähige kontrahierte Assoziate bzw. Aggregate, und zwar maximal bei ihrem jeweiligen Häufigkeitsmaximum, welches von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis abhängig ist.

H. L. BOOIJ, Leiden (Holland): *Die Reaktion zwischen den biologischen Makromolekeln Diphtherietoxoid und Antitoxin.*

In der Serologie werden im Falle löslicher Antigene zwei Reaktionstypen mit Antikörpern unterschieden: a) Flockulations-Typus und b) Präzipitin-Typus. Da es möglich ist (Pope) den einen Typus in den anderen zu überführen, stellt sich die Frage, ob die beiden Typen wesentlich verschieden sind. Der erste Typus hat eine große Ähnlichkeit mit der Komplexkoazervation und es liegt nahe anzunehmen, daß hier Coulomb-Kräfte wesentlich sind. Werden aber die Coulomb-Kräfte mit bestimmten Salzen (z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$ ) größtenteils unterdrückt, dann kann die serologische Reaktion trotzdem erhalten bleiben, und zwar wird sie nach einer vorübergehenden Abschwächung stärker als sie ursprünglich war. Deshalb müssen auch andere Kräfte eine Rolle spielen.

Einige Experimente über den Einfluß von Salzen verschiedener aliphatischer und substituierter (Phenyl-, Indol-) Fettsäuren auf die serologische Reaktion zeigten, daß London-Van der Waals-Kräfte wohl kaum beteiligt sind. Formamid zeigt dagegen eine hemmende Wirkung und somit ist es wahrscheinlich, daß Kräfte vom Typus der Wasserstoff-Brücken oder Dipol-Wirkungen eine wichtige Rolle spielen. Die serologische Reaktion wird von Formamid auch abgeschwächt, wenn das Medium eine hohe Konzentration an  $\text{MgSO}_4$  enthält. Und zwar verschwindet die Flockung in diesem Falle schon bei niedrigeren Konzentrationen des Formamids. An der Oberfläche des Toxins befindet sich eine spezifische Konfiguration von Atomgruppen, die durch Coulomb-Kräfte und Wasserstoff-Brücken (oder Dipolkräfte) an das „Spiegelbild“ auf der Oberfläche des Antikörpers gebunden werden.

A. V. FEW, Cambridge (England): *Oberflächenchemie und biologische Aktivität cyclischer Polypeptide.*

Es wurde der Einfluß der Struktur cyclischer Dekapeptide auf ihre Oberflächenchemie und ihre bakterizide Wirkung untersucht. Tyrocidin A, Gramicidin SA und Polymyxin E, Dekapeptide, wurden aus Kulturfiltraten von Bakterien isoliert. Ihr Verhalten wird durch eine, zwei oder vier basische freie Amino-Gruppen charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß Oberflächenaktivität und Oberflächenspannung unlöslicher monomolekularer Schichten der Dekapeptide von ihrer Basizität abhängen. Die Änderungen der Grenzflächenpotentiale Luft/Wasser monomolekularer Schichten von Tyrocidin A und Gramicidin SA mit Elektrolyt-Konzentrationen sind in Übereinstimmung mit der Gouy-

Theorie. Die bakterizide Spezifität der Dekapeptide ist gleichfalls mit ihrer Basizität verknüpft und ferner mit dem Phosphatgehalt der lipoiden Komponente der Bakterienmembran.

O. FUCHS, Ffm.-Höchst: *Über die Fraktionierung chemisch uneinheitlicher Hochpolymerer.*

Bei der Fraktionierung von chemisch uneinheitlichen Hochpolymeren finden stets gleichzeitig eine Zerlegung nach der Molekelgrößenverteilung und nach der chemischen Zusammensetzung der Makromolekeln statt. Da beide Arten der Uneinheitlichkeit von dem bei der Fraktionierung verwendeten Lösungsmittel-Nichtlöser-Paar in verschiedener Weise erfaßt werden, hängt das Fraktionierungsergebnis sehr stark von der Art des Lösungsmittels und der des Nichtlösers ab. Nichtbeachtung dieser Tatsache kann zu groben Fehlschlüssen hinsichtlich der tatsächlich vorliegenden chemischen Uneinheitlichkeit führen. Die hier möglichen Erscheinungen wurden an der Fraktionierung eines Mischpolymerisates aus Vinylacetat und Vinylchlorid und eines partiell chlorierten Polyäthylens unter Verwendung mehrerer Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische bei der Fraktionierung dargestellt. Die so für das gleiche Polymere erhaltene chemische Uneinheitlichkeit kann je nach der Wahl der Fraktionierungsbedingungen in weiten Grenzen variieren. Die unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich molekularphysikalisch einfach deuten. [VB 991]

## GDCh-Ortsverband Köln

am 22. November 1957

A. SCHÖBERL, Hannover: *Maleinimide und Vinylsulfone als thiophile Substanzen in der Keratinchemie.*

Eine Reihe, teilweise neu hergestellter N-Aryl- und N-Alkylmaleinimide, Äthyl-vinylsulfon, Divinylsulfon und einige verwandte Substanzen wurden auf ihre Eignung als SH-Blocker untersucht. Als Modellschubstanzen dienten die Additionsverbindungen mit Cystein. Diese mitunter sehr schnellen Additionsreaktionen konnten auch bei sehr kleiner Substratkonzentration polarographisch verfolgt werden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung der Maleinimide mit Cystein steigt mit zunehmendem  $p_H$  erheblich, was für eine primäre nucleophile Addition des Mercaptid-Ions spricht. Andererseits bietet ein schwach alkalisches Milieu günstige Voraussetzungen für die Reaktion von Cystein mit Vinylsulfonen.

Mit N-Äthylmaleinimid als SH-Blocker ließ sich auch einwandfrei die Bildung des sog. „Rhodan-glutathion“ bei der KCN-Spaltung von SS-Glutathion nachweisen. Ferner ermöglichte dieses Reagenz eine einwandfreie papierchromatographische Trennung von Cystin und Lanthionin.

Äthylvinylsulfon und Divinylsulfon sind in besonderem Maße geeignet, SH-Gruppen in reduziertem Wolle- oder Haarkeratin schnell zu veräthern. Auf diesen Reaktionen wurde ein Verfahren zur Ermittlung des Reduktionsgrades von Wolle und Haaren aufgebaut. Hierbei ergeben sich auch Beziehungen zur Festlegung von aktiven SH-Gruppen in Enzymproteinen oder zum Primärschritt des sog. Kaltwellverfahrens zur Dauerwellung von Haaren. Durch in der Textilchemie übliche Verfahren ließ sich zeigen, daß reduzierte und mit Divinylsulfon behandelte Wolle erheblich stabilisiert ist. Dies wird durch eine weitgehende Quervernetzung des Wollekeratins interpretiert.

Die KCN- bzw. Alkali-Einwirkung auf Wolle in Gegenwart von Äthylvinylsulfon oder von Divinylsulfon führte zu fast völligem Abbau des Keratins. Dies beweist, daß die Gegenwart dieser SH-Blocker die Bildung des zu einer Faserstabilisierung führenden Lanthionins aus Dehydroalanin- und Cystein-Resten<sup>1)</sup> verhindert. Unterbleibt aber diese Lanthionin-Bildung, dann bauen die stark alkalischen Lösungen die Fasern rasch ab. [VB 994]

<sup>1)</sup> A. Schöberl, Biochem. Z. 313, 214 [1942]; A. Schöberl u. A. Wagner, Chem. Ber. 80, 379 [1947].

## Rundschau

**Der Reaktorunfall in Windscale** (Groß-Britannien). Der Plutonium-erzeugende Reaktor Nr. 1 der Anlage in Windscale erlitt am 10. Okt. 1957 einen ernstlichen Schaden. Während des normalen Betriebes sammelt sich infolge des Neutronenbeschusses im Graphit, der als Moderator dient, Wigner-Energie. Diese Energie kann sich spontan freisetzen oder kann durch Ausglühen freigesetzt werden. Nachdem im September 1952 erstmals eine spontane Freisetzung von Wigner-Energie beobachtet worden war, hatte man ein Verfahren zur kontrollierten Freisetzung dieser Energie ausgearbeitet und bis 1956 das Verfahren achtmal am Reaktor 1 angewandt. Hierzu wird der Reaktor zunächst ausgeschaltet, dann entsprechend instrumentiert und anschließend läßt man ihn kri-

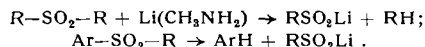
tisch werden ohne Kühlluft durchfließen zu lassen. Die Uran- und Graphit-Temperaturen steigen an und die Wigner-Energie wird im Graphit frei. Da es schwierig ist, die angesammelte Energie im ganzen Graphitblock gleichmäßig freizusetzen, ist es häufig erforderlich, eine zweite Überhitzung vorzunehmen. Auch in diesem Falle wurde entsprechend verfahren und bald nach der ersten Erhitzung hatte man den Eindruck, die Graphit-Temperaturen sanken, weshalb man beschloß, eine zweite Erhitzung anzuschließen. In Wahrheit jedoch waren große Graphitgebiete, wie man hinterher feststellte, noch am ausreagieren. Die falsche Beurteilung der Situation führte endlich zur Oxydation des Urans, zur Verbrennung weiterer Uran-Hülsen und zur Verbrennung von Graphit.

Es breitete sich ein Feuer aus, welches ungefähr 150 Brennstoffkanäle in Mitleidenschaft zog. Versuche, den luftgekühlten Reaktor durch Luftdurchströmung abzukühlen, mißlangen, und so mußte er schließlich unter Wasser gesetzt werden. — Die Kühltluft des Reaktors wird im Normalbetrieb in Spezialfiltern in einem großen Abluftschornstein gereinigt. Während der Überhitzung ist jedoch Jod-Dampf durch das heiße Filter ausgetreten; der größere Teil der festen Substanzen wurde aber im Filter zurückgehalten. Das radioaktive  $^{131}\text{I}$  schlug sich weitgehend in der Umgebung des Werkes nieder, so daß auf Grund von Milchanalysen ein Küstenstreifen von etwa 50 km Länge und 10 bis 15 km Breite zeitweise von der Milchproduktion ausgeschlossen werden mußte. Über eine Reparatur oder Wiederingangsetzung des Reaktors liegen noch keine endgültigen Nachrichten vor. (Atomwirtschaft 1957, S. 357). —Bo. (Rd 939)

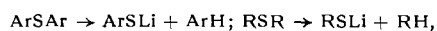
**Zur Bestimmung kleiner Konzentrationen von radioaktivem Cäsium in Wasser** geben B. Kahn, D. K. Smith und C. P. Straub drei Methoden an. In allen Fällen wird als Träger eine bekannte Menge inaktiven Cs zugegeben. — 1. Verfahren: Cs wird als  $\text{Cs-NH}_4\text{-Phosphormolybdat}$  gefällt und so von den begleitenden Ionen getrennt. Aus der Lösung des Niederschlages wird Mo als Pb-molybdat und der verbleibende Pb-Überschuß als Pb-carbonat ausgefällt. Cs wird in  $\text{CsClO}_4$  übergeführt, gewogen und gezählt. Ein geringer Bruchteil des in der Lösung befindlichen K begleitet das Cs in den Perchlorat-Niederschlag. — 2. Verfahren: Man gibt zur Probeflösung KCl hinzu und fällt K als K-Na-Hexanitrokobaltat(III) aus, wobei Cs mit in den Niederschlag geht. Aus der Lösung des Niederschlages wird Cs als Cs-silicowolframat gefällt. Der Niederschlag wird wiederum gelöst. Man scheidet Kiesel- und Wolframsäure durch Erhitzen mit Perchlorsäure ab und überführt das Cs schließlich in das Perchlorat, das gewogen und gezählt wird. — 3. Verfahren: Die zu untersuchende Lösung wird zunächst über einen Austauscher (Dowex 50 in der H-Form) gegeben. Man eluiert mit 6 M Salzsäure, fällt Cs aus dem Eluat als Cs-silicowolframat und verfährt im übrigen weiter wie bei 2. — Andere langlebige radioaktive Substanzen werden durch alle Verfahren so weitgehend abgetrennt, daß sie nicht mehr stören und daß Bestimmungen von aktivem Cs noch bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-8}$  Mikrocurie/ml möglich sind. (Analytic. Chem. 29, 1210 [1957]). —Bd. (Rd 881)

**Schnelle Bestimmung des Phosphin-Gehaltes von Luft** im Bereich von  $10^{-7}$  Vol.-% gelingt nach J. P. Nelson und A. J. Milun durch Durchsaugen des zu untersuchenden Luftstromes durch eine mit Silbernitrat imprägnierte Silicagel-Säule. Der Luftstrom wird so reguliert, daß etwa 1,3–1,4 l Luft/min das Testrohr passieren. Die Säule färbt sich je nach  $\text{PH}_3$ -Gehalt auf eine bestimmte Länge schwarz (reduziertes  $\text{AgNO}_3$ ). Aus der Länge des schwarzen Streifens läßt sich durch Vergleich mit aus Standardkonzentrationen gewonnenen Kurven in wenigen Minuten der Phosphin-Gehalt ermitteln. Genauigkeit der Methode  $\pm 5\%$ . Arsin, Stibin und  $\text{H}_2\text{S}$  stören. (Analytic. Chem. 29, 1665 [1957]). —Gä. (Rd 922)

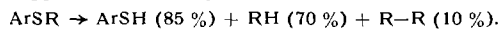
**Die Spaltung von Sulfiden und Sulfonen mit Li-Methylamin** untersuchten W. E. Truce und D. P. Tate. Eine Li-Lösung in siedendem Methylamin spaltet Dialkylsulfone reaktiv zu Sulfinat und Alkan, Aryl-alkylsulfone zu aliphatischem Sulfinat und aromatischem Kohlenwasserstoff:



Diarylsulfone geben das entsprechende Thiophenoxyd und den aromatischen Kohlenwasserstoff. Dialkylsulfide und Diarylsulfide liefern fast quantitativ Mercaptid und Kohlenwasserstoff:



Dibenzylsulfid jedoch viel  $\text{H}_2\text{S}$  und Toluol. Alkyl-arylsulfide gehen in das Thiophenol und das Alkan, sowie in ein Produkt über, das durch Kupplung zweier Alkyl-Reste entsteht:

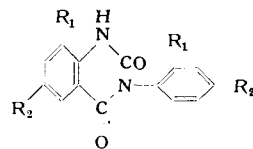


(Abstr. 132. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1957, 43P). —Ma. (Rd 914)

**m-Xylen-diamin als Komponente für die Polyamid-Herstellung** untersuchten E. F. Carlson und F. G. Lun. Das aus Isophthalsäure über das Dinitril durch Hydrierung erhaltliche Diamin reagiert mit zweibasischen Säuren unter Bildung hochmolekularer Polyamide. Es zeigt das für aliphatische Amine charakteristische Reaktionsvermögen. Geradzahlige Dicarbonsäuren geben kristalline Polymere, ungeradzahlige amorphe. Die Schmelzpunkte der Polymeren mit einer Reihe zweibasischer Säuren liegen zwischen denjenigen der entspr. Polyamide aus Pentamethylen- und Hexamethyldiamin (Adipinsäure, Fp 243 °C; Pimelinsäure,

192 °C; Korksäure, 212 °C; Azelainsäure, 172 °C; Sebazinsäure, 193 °C; Isophthalsäure, 215–225 °C; Terephthalsäure, > 300 °C.) (Ind. Engng. Chem. 49, 1139 [1957]). —Ma. (Rd 912)

**Die Hochdrucksynthese von Chinazolindionen aus aromatischen Aminen und  $\text{CO}_2$**  gelang T. C. Cairns, D. D. Coffman und W. W. Gilbert. Bei Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit verschiedenen aromatischen Aminen unter Drucken von 8500 atm und bei 200–250 °C entstanden in 65–70proz. Ausbeute 3-Aryl-2,4(1 H, 3 H)chinazolindione. Unterhalb 3300 atm findet keine Synthese statt. Die Reaktion verläuft in Gegenwart alkalischer oder saurer Katalysatoren.



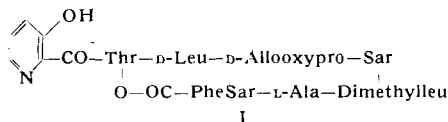
Ohne diese findet bevorzugt Bildung symmetrischer Harnstoffe statt. Umgesetzte Amine: Anilin ( $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ ), Ausbeute 70%; o-Toluidin ( $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$ ), 15%; p-Toluidin ( $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{CH}_3$ ), 50%. (J. Amer. chem. Soc. 79, 4405 [1957]). —Ma. (Rd 919)

**Dibutylzinn-dicarbonsäure-ester** untersuchten T. M. Andrews und Mitarbeiter. Zur Entwicklung organometallischer Elastomere hoher thermischer Stabilität wurden die genannten Verbindungen aus Dicarbonsäuren verschiedener Art und Dibutylzinnoxid oder -diacetat dargestellt. Säuren mit nahe zusammenstehenden Carboxy-Gruppen (z. B. Oxalsäure bis Adipinsäure, aber auch die Terephthalsäure) gaben cyclische Derivate vom Dimeren bis zum Tetrameren. Sebazinsäure lieferte ein weißes wachsartiges Polymeres vom Mol-Gewicht 3000. Das Kombinationsverhältnis Säure-Zinn-Verbindung war stets 1:1, unabhängig von den gewählten Mengenverhältnissen am Anfang der Reaktion. (Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1957). —Se. (Rd 936)

**Die Synthese von cis-Dicyanstilben** gelang D. G. Coe, E. W. Garnish, M. M. Gale und C. J. Timmons. Bei der Herstellung von Dicyanstilben wird die trans-Form, Fp 161 °C, erhalten. Die cis-Form entsteht hieraus durch Isomerisierung in  $\text{CCl}_4$  im Sonnenlicht; Fp ca. 205–209 °C (abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit). Längere Bestrahlung von trans-Dicyanstilben gibt ein Gemisch aus cis-Form und 9,10-Dicyan-phenanthren, Fp 286 °C. Diese Dehydrogenierungsreaktion entspricht der Bildung von Phenanthren aus cis-Stilben. (Chem. and Ind. 1957, 665; J. chem. Soc. [London] 1957, 123). —Ma. (Rd 845)

**Eine neue Methode zur Bestimmung aliphatischer primärer Amino-Verbindungen** in Gegenwart sek. und tert. Amine beschreiben F. E. Critchfield und J. B. Johnson. Sie beruht auf der Umsetzung der Verbindungen mit einem bekannten Überschuß von Acetylaceton bei 25–98 °C (15–120 min), wobei Imin-Bildung stattfindet, und Rücktitration des Reagenzes als Säure mit  $\text{NaOCH}_3$  in Pyridin (Indikator: Thymolphthalein). Die Methode wird durch andere Amine kaum gestört und eignet sich z. B. zur Bestimmung von Aminoalkoholen, Aminosäuren, aliphatischen Aminen und  $\text{NH}_3$ . Die Genauigkeit beträgt  $\pm 0,1\%$ . (Analytic. Chem. 29, 1174 [1957]). —Ma. (Rd 913)

**Die Konstitution des Antibioticum Etamycin (Viridogrisein)** klärten J. C. Sheehan, H. G. Zachau und W. B. Lawson auf. Die Verbindung ist überaus lipophil (löslich in Benzol und  $\text{CCl}_4$ ). Sie stellt ein makrocyclisches, 22gliedriges Lacton dar, das als neue,

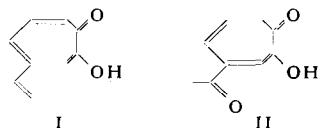


noch nicht in der Natur aufgefundene Bausteine  $\alpha$ -Phenyl-sarcosin und  $\beta$ -N-Dimethyl-leucin enthält. Etamycin,  $\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{O}_{10}\text{N}_8$ , besitzt Konstitution I. Es ist gegen grampositive Bakterien wirksam und ruft bei Hunden eine reversible Leukopenie hervor. (J. Amer. chem. Soc. 79, 3933 [1957]). —Ma. (Rd 852)

**Die Entacetylierung von Zuckern mit Ionenaustauschern** schilderten J. Kallos und S. Eisenstein im Zusammenhang mit Arbeiten über Heparin. Sie verwenden stark basische Austauscher in absolut methanolischer Lösung. Im Gegensatz zur üblichen Natrium-methylat-Methode erhält man den Zucker gleich rein (frei von Ionen). Feuchtigkeitsspuren stören nicht. Das Verfahren wurde bei einfachen Zuckeraacetaten wie D-Glucose-pentaacetat, D-Fructose-pentaacetat, Cellobiose-octaacetat und D-Glucosamin-pentaacetat erprobt. (Meeting Amer. chem. Soc. Sept. 1957). —Sa. (Rd 900)

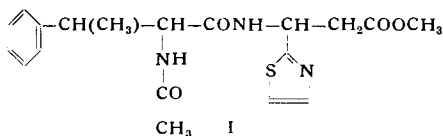
Über Diazotierungen und Nitrierungen mit dem Komplex  $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  berichten G. Bryant Bachman und T. Hokama. Die Verbindung wird aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{BF}_3$  in Nitroäthan-Lösung bei  $-70^\circ\text{C}$  als festes, weißes Produkt der Konstitution  $\text{BF}_3 \leftarrow [\text{NO}_2]^+[\text{NO}]^-$  gewonnen; sie sublimiert bei Raumtemperatur, ist unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. Der Komplex wirkt nur schwach nitrierend, dabei wird Luftsauerstoff absorbiert, was durch Teilnahme auch des  $[\text{NO}]^+$  an der Nitrierung gedeutet wird. Dagegen ist  $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  ein sehr gutes Diazotier-Reagens in nicht wäßrigen Systemen. Die Diazotierung ist bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten beendet, die gebildeten Diazoniumsalze sind in der organischen Phase unlöslich und lassen sich daher leicht in reiner und stabiler Form isolieren. Beim Erhitzen dieser Salze entstehen im aromatischen Kern fluorierte Produkte, z. B. Fluorbenzol zu 56 % bei  $85^\circ\text{C}$ . Wenn zu der Diazoniumsalz-Suspension Na-acetat zugefügt wird, entsteht neben  $\text{N}_2$  das entspr. Biphenyl-Derivat (Gomberg-Bachmann-Reaktion<sup>1)</sup>). (J. Amer. chem. Soc. 79, 4370 [1957]). —Gä. (Rd 924)

$\beta$ -Dolabrin, ein neues natürliches Tropolon, isolierten T. Nozoe, K. Takase und M. Ogata aus dem ätherischen Öl von *Thujopsis dolabrata*. Durch Behandeln der Fraktion von  $\text{Kp}_{10}$  100–140 °C mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde über das Na-Salz eine Verbindung I,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Fp 58–59 °C, blaßgelbe Nadeln, erhalten, die ein ähnliches IR-Spektrum wie Thujaplicin besaß. Hydrierung gab  $\beta$ -Thujaplicin,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxydation in  $\text{HCOOH}$  und Weiteroxydation des gebildeten



Glykols mit Perjodsäure, Formaldehyd und eine Verbindung II,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , Fp 129 °C, gelbe Nadeln. Hiernach ist I,  $\beta$ -Dolabrin, 4-Isopropenyl-tropolon, II 4-Acetyl-tropolon. Aus II sollen Colchicin und verwandte Verbindungen aufgebaut werden. (Chem. and Ind. 1957, 1070). —Ma. (Rd 851)

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylbuttersäure und  $\beta$ -[Thiazolyl-(2)]- $\beta$ -alanin, zwei neue natürliche Aminosäuren, wurden von J. M. Waisvisz, M. G. van der Hoeven, J. F. Holscher und B. Te Nijenhuis als Bausteine des Antibiotikum Bottromycin nachgewiesen. Bottromycin, ein aus *Streptomyces bottropensis*-Kulturen isoliertes, neues S-haltiges Antibiotikum,  $\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{O}_8\text{N}_7\text{S}$ , Fp 143–147 °C (Zers.) gibt



bei Behandlung mit siedendem Acetanhydrid ein acetyliertes Abbauprodukt, dessen Konstitution als I erkannt wurde. Seine beiden Komponenten sind  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylbuttersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Fp 234 °C (Zers.), und  $\beta$ -[Thiazolyl-(2)]- $\beta$ -alanin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , Fp 199–202 °C (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 79, 4522, 4524 [1957]). —Ma. (Rd 853)

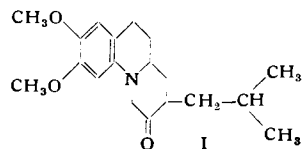
Das Isoglutamin-Isomere des Ocytocins synthetisierten C. Ressler und V. du Vigneaud. Durch die Peptid-Verknüpfung an der  $\gamma$ - statt  $\alpha$ -Carboxyl-Gruppe der Glutaminsäure wird die Gliederzahl des Peptidringes von 20 im natürlichen Ocytocin auf 22 erhöht, was den vollkommenen Verlust der biologischen Aktivität zur Folge hat. Die optische Drehung des Isoglutamin-Isomeren (I) ist um  $59^\circ$  größer als die natürlichen Ocytocins (II), die IR-Spektren beider sind dagegen identisch. Bei  $\text{pH}$  9,5 besitzt I eine etwas größere elektrophoretische Beweglichkeit als II. (J. Amer. chem. Soc. 79, 4511 [1957]). —Hg. (Rd 859)

Desmethyl-tetracycline, eine neue Familie von Antibiotica, fanden J. R. D. McCormick, N. O. Sjolander, U. Hirsch, E. R. Jensen und A. P. Doerschuk. Aus Kulturen einer *Streptomyces aureofaciens*-Mutante (S-604) wurden 6-Desmethyl-tetracyclin-hydrochlorid-hemihydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ , Fp 202–209 °C (Zers.) und 7-Chlor-6-desmethyl-tetracyclin-sesquihydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ , Fp 174–178 °C (Zers.), isoliert. Sie konnten wie die Methyl-tetracycline in die entsprechenden epi-Verbindungen übergeführt werden. 6-Desmethyl-4-epi-tetracyclin-hydrochlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ , Fp 225–230 °C (Zers.) und 7-Chlor-6-desmethyl-4-epi-tetracyclin-hydrochlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Fp 214–216 °C. Die Verbindungen

<sup>1)</sup> M. Gomberg u. W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 46, 3339 [1924].

zeichnen sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber saurem und alkalischem Abbau aus. (J. Amer. chem. Soc. 79, 4561, 4563 [1957]). —Ma. (Rd 917)

Sedativ wirkende Benzochinolin-Derivate (I) verringern die 5-Hydroxytryptamin-Konzentration im Gehirn, fand A. Pletscher. Dieser Effekt war bisher nur beim Reserpin beobachtet worden,



zentral dämpfende Mittel anderer Struktur zeigen ihn nicht. Im Verhältnis zu Reserpin ist (I) weniger wirksam und hat im Tierversuch eine höhere dosis letalis. 10 bis 24 h nach Injektion von I ist der 5-Hydroxytryptamin-Spiegel wieder normal (Reserpin: mehrere Tage), die sedative Wirkung dauert 4 bis 8 h (Reserpin: 1 bis 3 Tage) an. (Science [Washington] 126, 507 [1957]). —Hg. (Rd 860)

$\gamma$ -Strahlen verändern trockenes Ovalbumin derart, daß es bereits in Wasser bei  $0^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}$  7,2 teilweise in Bruchstücke zerfällt, fand W. A. Landmann. Etwa 60 % der Fragmente sind Tripeptide oder größer und haben ein Molgewicht  $< 10000$ . Das Ausmaß des Zerfalles steht in linearer Beziehung zur Strahlendosis. Beim Kochen des bei  $0^\circ\text{C}$  noch nicht zerfallenen Proteins wurde starke Hydrolyse beobachtet, wogegen nichtbestrahltes Protein unter diesen Bedingungen verhältnismäßig stabil ist. (Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1957). —Hg. (Rd 856)

Die Reinigung des Entzündungsfaktors Nekrosin gelang V. Z. Gorkin. Der Faktor wurde aus sauren Entzündungsexsudaten durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fraktionierung in gereinigtem Zustand erhalten. Es ist ein Pseudoglobulin, das proteolytisch wirkt ( $\text{pH}$ -Optimum 7,7–8,2). Die nekrotische Wirkung auf die Haut beruht auf der eiweißspaltenden Aktivität. Nekrosin wird von einem Hämolyisin, einer ungesättigten Fettsäure, begleitet. (Clin. chim. Acta 2, 83 [1957]). —Ma. (Rd 892)

Ein zellfreies, Cellulose synthetisierendes Enzymsystem konnte von G. A. Greathouse aus *Acetobacter xylinum* erhalten werden. Cellulose- $^{14}\text{C}$  wurde mit Hilfe dieses Enzymsystems aus Glucose-1- $^{14}\text{C}$  erhalten. Hydrolysiert man die synthetisierte Cellulose wieder, so befinden sich noch 96 % des  $^{14}\text{C}$  in Stellung 1 der Glucose. (J. Amer. chem. Soc. 79, 4503 [1957]). —Hg. (Rd 858)

Über Morphologie und Abbau der Cellulose berichtete H. A. Kraessig. Die Kinetik des hydrolytischen und oxydativen Abbaus von nativem sowie von mercerisiertem und wiedergefälltem Tunicin wurde in heterogenen und homogenen Systemen hinsichtlich der molekularen Heterogenität und der Molekularverteilung der Abbauprodukte in verschiedenen Abbaustadien untersucht. Wird die native Faserstruktur gelockert, verändert oder vollständig zerstört durch Mercerisierung, erneute Fällung oder Lösung, so wird eine höhere Neigung zu zufälliger Spaltung aller Bindungen in der Cellulose-Molekel beobachtet. Bei Annäherung an die Homogenität wird die Reaktionsgeschwindigkeit über den ganzen Bereich immer mehr konstant, die molekulare Heterogenität wächst, und schließlich verschwinden die Maxima der Molekularverteilungskurven, die definierten Kettenlängen der Abbauprodukte entsprechen. Die bevorzugte Spaltung gewisser Bindungen beim heterogenen Abbau von nativem Tunicin ist also auf unterschiedliche Zugänglichkeit in gewissen Bezirken zurückzuführen, bedingt durch die morphologische Struktur der Tunicin-Faser, und nicht ursprünglich auf die Existenz von Strukturen, die gegen Hydrolyse und Oxydation weniger widerstandsfähig sind als die normalen Glucose-Einheiten mit  $\beta$ -1,4'-Bindung in den Ketten nativer Tunicin-Molekeln. (Meeting Amer. chem. Soc. Sept. 1957). —Sa. (Rd 899)

Den Einfluß von Vitamin  $\text{B}_{12}$  auf die Proteinsynthese in Lebermikrosomen untersuchten S. R. Wagle, R. Mehta und B. C. Johnson. Mikrosomenpräparate von  $\text{B}_{12}$ -armen Tieren zeigten einen verringerten Einbau von  $^{14}\text{C}$ -Aminosäuren in Protein, was durch Zusatz von kristallisiertem  $\text{B}_{12}$  fast vollständig behoben werden konnte. Durch Verwendung von  $^{60}\text{Co}$ -Vitamin  $\text{B}_{12}$  wurde nachgewiesen, daß sich über 60 % des in der Leber enthaltenen Vitamins in den Mikrosomenpräparaten befanden. Die Autoren schließen daraus, daß das Vitamin als prosthetische Gruppe eines für den Einbau von Aminosäuren in Protein notwendigen Enzyms wirksam ist. (Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1957). —Hg. (Rd 857)