

**Der blaue Farbstoff der Kornblume ist ein Eisen-Aluminium-Komplex des Cyanins, und nicht dessen Alkali-Salz, wie bis jetzt allgemein auf Grund der Vorstellungen R. Willstätters<sup>1)</sup> angenommen wurde.** E. Bayer konnte jetzt diesen, eine hochmolekulare Komponente enthaltenden, als Protocyanin bezeichneten Komplex aus dem tiefblauen Presssaft von Kornblumenblüten – der einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 4,6 aufweist und schon deshalb gar kein Alkali-Salz des Cyanins enthalten kann – durch häufiges Umfällen mit Methanol/Äther, Entfernen von Begleit-Proteinen mit Ammoniumsulfat und Reinigung von niedermolekularen Begleit-Stoffen durch mehrfache Dialyse rein darstellen. Das reinste Präparat enthielt: 19,2% Cyanin, 0,3 (0,32%) Al und 0,5 (0,57%) Fe; das entspricht recht genau je 1 Atom Al bzw. Fe pro Mol Cyanin. (Chem. Ber. 91, 1115 [1958]). — MÖ. (Rd 281)

**Die erste Vollsynthese eines immunspezifischen, polypeptid-artigen Haptens (Halbantigen, das bei parenteraler Verabreichung keine Bildung von Antikörpern zur Folge hat) teilen V. Bruckner, M. Kajtár, J. Kovács, H. Nagy und J. Wein mit.** Es gelang die Synthese der  $\gamma$ -Poly-D-glutaminsäure (= Anthrax-Polypeptid), die von G. Ivánovics serologisch auf ihre Wirksamkeit mit antikapsulären Immunkörper enthaltenden Kaninchen- und Pferdeseren geprüft wurde; als Vergleichssubstanz diente ein Polypeptid-Präparat aus Milzbrandbazillen *B. anthracis*. (Daneben wurden noch die beiden anderen Stereoisomeren  $\gamma$ -Poly-L-Glutaminsäure und mesoide  $\gamma$ -Poly-Glutaminsäure synthetisch dargestellt). Es wurde zunächst das „D-D-Start-Dipeptid“ (=  $\gamma$ -D-Glutamyl-D-glutaminsäure- $\alpha$ , $\alpha'$ -dimethylester) dargestellt, indem man Carbobenzoxyl-D-glutaminsäure- $\gamma$ -hydrazid über das nicht isolierte Azid mit D-Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylester zum Carbobenzoxyl- $\gamma$ -D-glutamyl-D-glutaminsäure- $\gamma$ '-benzylester koppelte, der mit methanolischer Lösung von Diazomethan zum kristallin anfallenden Carbobenzoxyl- $\alpha$ -D-glutamyl-D-glutaminsäure- $\alpha$ , $\alpha'$ -dimethyl- $\gamma$ '-benzylester umgesetzt wurde, der durch Hydrogenolyse (Pd-Tierkohle, Methanol) schließlich das D-D-Startpeptid lieferte. Die intramolekulare Polyacylierung des bifunktionellen Startdipeptides gelang nach verschiedenen Methoden, z. B. nach der Polypeptid-Synthese von Wieland und Bernhard. Der so erhaltene  $\gamma$ -Polyglutaminsäure- $\alpha$ -methylester ergab nach alkalischer Verseifung das Hapten. (Tetrahedron 2, 211 [1958]). — Ost. (Rd 280)

**Systemisch wirkt bei Pflanzen N-m-Tolyl-phthalamidsäure, I.** An Bohnen, Tomaten, Baumwolle, Kirschen, Orangen usw. wurden nach Verspritzen der wäßrigen Suspension starke Ertragssteigerungen durch verbesserten Fruchtaufwand verhinderten Frucht- und Blütenabfall beobachtet. Die Wirkungsweise der Verbindung ist nicht genau bekannt, es scheint jedoch, daß sie in den Hormonhaushalt der Pflanzen eingreift. I wird sehr schnell von der Pflanze adsorbiert, nach 24 h ist sie analytisch nicht mehr nachweisbar. Die Toxicität ist sehr gering,  $DL_{50}$  für Ratten 5,230 g/kg Körpergewicht. Analytische Daten: Fp 149–151 °C, Zersetzung zu N-m-Tolylphthalimid. Wenig löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und Benzol, löslich in Aceton, Alkohol. I wird von der US Rubber Co (USA) unter dem Namen Duraset-20 W® auf den Markt gebracht. (Technical Bulletin, US Rubber Co.). — GÄ. (Rd 325)

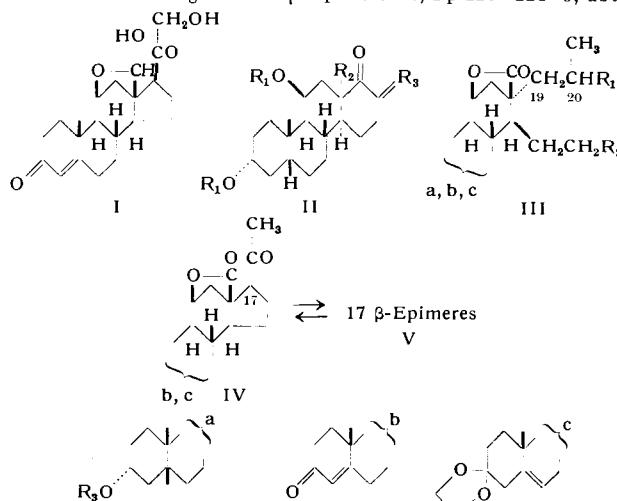
**Die Konstitution des Antibiotikums Puromycin klären P. W. Firth, C. W. Waller, B. L. Hutchings und J. H. Williams auf.**

Die Konstitution des Antibiotikums Puromycin klären P. W. Firth, C. W. Waller, B. L. Hutchings und J. H. Williams auf. Oxidation von Puromycin,  $C_{22}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}_8$ , Fp 175,5–177 °C,  $[\alpha]_D^{25} -11^\circ$  (Alkohol), mit alkalischem  $\text{KMnO}_4$  gibt Anissäure, Spaltung mit alkoхolischer HCl 6-Dimethylamino-purin-dihydrochlorid, den Ester von p-Methoxy-L-phenylalanin-hydrochlorid und 3'-Amino-3-desoxy-D-ribose-hydrochlorid. Nach den chemischen Befunden und den physikalischen Daten läßt sich für Puromycin die Konstitution 6-Dimethylamino-9-[3-desoxy-3-(p-methoxy-L-phenylalanylamo)- $\beta$ -D-ribofuranosyl]- $\beta$ -purin ableiten. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2736 [1958]). — Ma. (Rd 330)

**Die Totalsynthese des Nebennierenrindenhormons Aldosteron gelang W. S. Johnson, J. C. Collins, R. Pappo und M. B. Rubin.** Das Dihydroxy-keton II ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \beta\text{H}$ ,  $R_3 = \text{H}_2$ ) gibt nach Überführung in das 17-Furylidien-Derivat (II,  $R_3 = \text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}$ ),

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. A. E. Everest, Liebigs Ann. Chem. 401, 189 [1913].

Fp 193–194 °C, mit Methacrylnitril in methanolischem Methyletat das Addukt II ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ ,  $R_3 = \text{CHC}_4\text{H}_9\text{O}$ ). Acetylierung, Ozonolyse und Verseifung führen zur Lacton-di-carbonsäure IIIa ( $R_1 = R_2 = \text{COOH}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ), die über das Di-säurechloridacetat mit Dimethylketen-acetal in das Diketolakton IIIa ( $R_1 = R_2 = \text{COCH}_3$ ,  $R_3 = \text{Acetyl}$ ) (2 Isomeren) verwandelt wird. Umlagerung mit Trifluor-peressigsäure zum Triacetat IIIa ( $R_1 = R_2 = \text{OAc}$ ,  $R_3 = \text{Ac}$ ), Verseifung, N-Bromacetamid-Oxydation und Reacetylierung geben ein 3-Keto-diacetat (2 Isomeren), Bromierung und Dehydrobromierung das ungesättigte Keton IIIb ( $R_1 = R_2 = \text{OAc}$ ) (2), das über das Ketol durch Verseifung zum Diol IIIc ( $R_1 = R_2 = \text{OH}$ ) (2) und Reaktion mit 2,5-Dimethyl-benzolsulfonyl-chlorid in den Monoester IIIc ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ) verwandelt wird. Bei der Oxydation des  $\text{C}_{(20)}\text{-OH}$  zur Keto-Gruppe liefern beide Epimeren das gleiche Produkt, das durch Cyclisierung zum Keto-lacton IVc und partielle Isomerisierung in das  $17\beta$ -Epimere Vc, Fp 210–214 °C, über-



geht. Die Überführung von Vc in Aldosteron (I) ist bekannt (J. Amer. chem. Soc. 80, 2585 [1958]). — Ma. (Rd 327)

**Eine neue 3,6-Didesoxyhexose, Colitose, wurde von O. Lüderitz, A. Staub, St. Stirn und O. Westphal aus dem endotoxischen Lipopolysaccharid (O-Antigen) von *Escherichia coli* O 111 durch Hydrolyse mit  $n\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 100 °C (6 min), Neutralisieren mit Baryt und Chromatographieren an einer Cellulose-Säule unter Verwendung von 95 proz. wäßrigem Aceton erhalten. Sie erwies sich mit der vor einigen Jahren<sup>1)</sup> aus dem spezifischen Paratyphus B-Polysaccharid isolierten Abequose chromatographisch, im IR-Spektrum und auf Grund der gleichen Schmelzpunkte ihrer p-Nitrobiphenyl-sulfonylhydrazone sowie der aus ihnen durch Reduktion mit Na-Borhydrid gewonnenen Hexite als identisch und unterschied sich lediglich durch den Sinn der optischen Drehung  $[\alpha]_D$  (Methanol) für Abequose  $+51^\circ \pm 2^\circ$ , für Colitose  $-51^\circ \pm 2^\circ$ , so daß nach der durch Synthese kürzlich eindeutig bewiesenen Konstitution der Abequose als 3-Desoxy-D-fucose (3,6-Didesoxy-D-galactose) Colitose ihr optischer Antipode, mithin 3-Desoxy-L-fucose sein muß. Auf Grund serologischer Kreuz-Reaktionen scheint die neue Didesoxyhexose auch in den spezifischen Polysacchariden (O-Antigenen) von *Salmonella adelaide* und *S. monschau* vorzukommen. Das alternative Vorkommen von Abequose und Colitose als optische Antipoden in biologisch nahverwandten Arten mit analoger Funktion muß als recht bemerkenswert erscheinen. — In den letzten Jahren sind nunmehr von den 8 theoretisch möglichen, isomeren 3,6-Didesoxyhexosen 5 natürliche Vertreter aufgefunden worden: 4 in Bakterien (Abequose, Tyvelose, Paratose und jetzt Colitose) und 1 in den Eiern von Ascariden (Ascarylose). (Biochem. Z. 330, 193 [1958]). — Tyvelose (aus *Salmonella typhosa* und anderen Salmonellen der Gruppe D) erwies sich als der optische Antipode von Ascarylose: es handelt sich um 3-Desoxy-D- $[\alpha]_D + 25 \pm 2^\circ$  und 3-Desoxy-L-rhamnose ( $[\alpha]_D - 25 \pm 2^\circ$ ). — Abequose und Tyvelose konnten aus den entspr. 3-Desoxyhexosen (3-Desoxy-D-galaktose und 3-Desoxy-D-mannose) synthetisch erhalten werden. (C. Fouquey, E. Lüderitz, O. Lüderitz, J. Polonsky, A. M. Staub, S. Stirn, R. Tinelli und O. Westphal, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. Paris 246, 2417 [1958]). — MÖ. (Rd 335)**

<sup>1)</sup> S. z. B. O. Westphal, diese Ztschr. 64, 314 [1952] sowie ebenda, 69, 643 [1957].

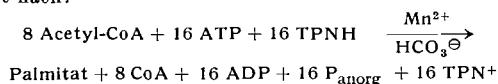
**Die Struktur des Plumierids**, das erstmals 1870 von Th. Peckoll aus der Rinde von *Plumiera lancifolia* isoliert worden war, wurde von O. Halpern und H. Schmid als Glucosid eines Halbacetals aufgeklärt. Dieser Naturstoff stellt einen neuen Typ eines pflanzlichen Glykosides dar (I); die Häufung von funktionellen Gruppen in der Molekel läßt die Instabilität plausibel erscheinen. Wenn man vom Zucker absieht, besitzt das Plumierid fünf Asymmetriezentren. (Helv. chim. Acta 41, 1109 [1958]). — Ost. (Rd 334)

**Gesättigte höhere Kohlenwasserstoffe als Ursache der depilierenden Wirkung des menschlichen Haarfettes** wiesen G. Henseke und R. Neinaß nach. Untersuchungen mit den unverseifbaren Anteilen des Haarfettes ergaben, daß besonders die gesättigten Kohlenwasserstoffe an geeigneten Versuchstieren (weiße Maus, weißes Kaninchen) reversiblen Haarausfall bewirken. Die depilierend wirkenden Paraffine sind Gemische von  $C_{26}$ — $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffen unbekannter Konstitution. Sie entstehen wahrscheinlich durch eine biochemische Hydrierung des im Haarfett vorkommenden Squalens bzw. durch eine Reduktion entspr. Fettalkohole. Die Enthaarungswirkung der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann durch den Abdekeffekt der Paraffinschichten und die damit verbundene Störung der Hautatmung erklärt werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 310, 125 [1958]). — Ma. (Rd 326)

**Antioxydantien** können nach M. S. Blois durch Entfärbung einer Lösung von  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl nachgewiesen werden. Man mißt bei einem  $pH$  von 5,0 bis 6,5 (Acetat-Puffer) die Änderung der Absorption bei 517 m $\mu$ . Anorganische Ionen in niedrigen Wertigkeitsstufen stören den Nachweis, Glucose ist ohne Einfluß auf die Reaktion. Unter Stickstoff und in mit Al-Folie ausgekleideten Gefäßen vermindert sich die Aktivität einer alkoholischen Lösung des Radikals um nur 2 bis 4% /Woche. (Nature [London] 181, 1199 [1958]). — Hg. (Rd 333)

**Der Nachweis einer enzymatischen Transäthylierung** gelang H. Tuppy und K. Dus. In Gegenwart von Schweineleber-Homogenat findet eine Übertragung der Äthyl-Gruppe von Äthionin auf Glycoeyamin statt. Das gebildete N-Äthyl-glycoeyamin wurde papierchromatographisch und nach Ringschluß in Form von N-Äthyl-glycoeyamidin nachgewiesen. (Mh. Chem. 89, 318 [1958]). — Ma. (Rd 265)

**Biotin, ein Coenzym bei der Fettsäure-Biosynthese?** Der oxidative Fettsäureabbau, bei dem Acetyl-CoA eine Schlüsselrolle spielt, ist u. U. weitgehend reversibel. Es konnte gezeigt werden, daß zum Einbau von Acetat in langketige Fettsäuren bestimmte Voraussetzungen bestehen, so die durch eine Reduktase katalysierte Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungeättigtem Acetyl-CoA durch TPNH. Ein von D. M. Gibson und Mitarbeitern aus Vogelleber isoliertes, hochgereinigtes Enzymsystem kann Palmitinsäure aus Acetyl-CoA aufbauen, wenn folgende Cofaktoren zugegen sind: ATP, TPNH,  $Mn^{2+}$  und  $HCO_3^-$ . Der spektrophotometrisch verfolgbare Prozeß verläuft nach:



Eine Fraktion des Enzymsystems enthält eine erhebliche Menge an proteingebundenem Biotin. Diese Beobachtung, zusammen mit der Notwendigkeit von Bicarbonat zur Reaktion — es ist bekannt, daß der Bicarbonat-Stoffwechsel durch Biotin-Mangel beeinflußt wird — führt zum Schluß, daß das Biotin an der Fettsäuresynthese beteiligt ist. Durch Blockierung des proteingebundenen Biotins verliert das Enzym seine Fähigkeit zu dieser Synthese. Es ist dies das erste Mal, daß die direkte Beteiligung von Biotin an einem enzymatischen Prozeß nachgewiesen wurde. 133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco. — Bae. (Rd 295)

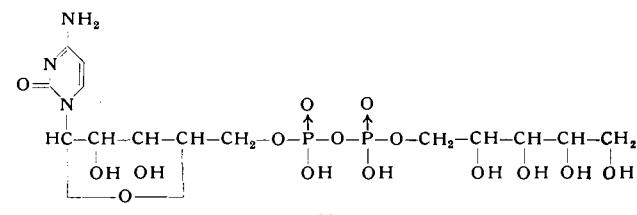
**Malignolipin, ein neues Phosphatid ungewöhnlicher Zusammensetzung.** vermochten T. Kosaki, T. Ikeda, Y. Kotani, S. Nakagawa und T. Saka aus malignen Tumoren des Menschen durch Extraktion und fortgesetzte Fraktionierung mit organischen Lösungsmitteln, bzw. deren Gemischen, in kleinen hexagonalen Kristallen zu isolieren. Die hygrokopische, durch starke Basizität, positive Ninhydrin-Reaktion und das abnorme N/P-Verhältnis von 5:1 auffallende Substanz ließ sich sehr leicht total hydrolysieren. Im Hydrolysat wurden anorganische Phosphorsäure, Cholin und Spermin im Verhältnis 1:1:1 gefunden, sowie

eine noch nicht näher identifizierte (ebenfalls kristallin erhaltene) ungesättigte Fettsäure. Das „Malignolipin“ dürfte deshalb ein Analogon des Sphingomyelins sein, in dem der höhere Amino-Alkohol Sphingosin durch das Polyamin Spermin ersetzt ist, eine Verbindung, die bis dahin als Phosphatid-Komponente unbekannt war. Malignolipin stellt die wirksame, in den extrazellulären Mikropartikeln der Tumoren lokalisierte Substanz dar, die deren ausgesprochene Affinität gegenüber Protoporphyrin III bedingt. Demgegenüber hatten T. Kosaki und Mitarb.<sup>1)</sup> früher festgestellt, daß die Protoporphyrin III-affine Substanz normaler Gewebe intrazellulär (in den Mitochondrien) lokalisiert und mit Sphingomyelin selbst identisch ist. Die japanischen Autoren behaupten jetzt, im Malignolipin erstmals eine Substanz entdeckt zu haben, die ausschließlich in malignen Tumoren, keinesfalls im normalen Gewebe vorkommen soll. Eine derartige Behauptung bedarf heute — nachdem schon viele namhafte Forscher anfänglich eine solche (zur Diagnostizierung maligner Tumoren bekanntlich ungemein wichtige) Substanz isoliert oder nachgewiesen zu haben glaubten, Befunde, die sich schließlich immer wieder als irrig herausstellten — besonders überzeugender Beweise, die jedenfalls in der (vorläufigen) Mitteilung der Autoren noch nicht ausreichend vorliegen. (Science [Washington] 127, 1176 [1958]). — Mö. (Rd 282)

**Das Auftreten eines Nitrils bei Peptid-Synthesen** beobachteten V. du Vigneaud, P. G. Katsoyannis, D. T. Gish und G. P. Hess, als sie die beiden geschützten Hexapeptide S-Benzyl-N-tosyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-L-phenylalanyl-L-glutaminyl-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cystein und Carbobenzoxy-L-glutaminyl-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-arginyl-glycinamid-HBr der N- bzw. C-terminalen Sequenz des Arginin-Vasopressins herstellten. Die Tetraethyl-pyrophosphit- und die N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid-Methode zur Peptid-Verknüpfung führte bei den als Zwischenprodukte dienenden Asparaginyl-peptiden teilweise zu einer Wasserabspaltung aus der Amid-Gruppe. Das Nitril wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum nachgewiesen. Glutaminyl-peptide bilden nur mit Tetraethyl-pyrophosphit Anhydro-Verbindungen und auch dann weniger. Die Autoren beobachteten bei der Anwendung der Azid- und der gemischten Anhydrid-Methode keine Bildung eines Nitrils. Die Hexapeptid-Derivate konnten dadurch über die Azide und die gemischten Anhydride in reiner Form synthetisiert werden. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2558 [1958]). — LF. (Rd 319)

**Antikörper gegen Penicillin** fanden A. B. Ley und Mitarb. bei einem Patienten, der eine Bluttransfusion erhalten sollte und dessen Blut sie auf Verträglichkeit mit einer unter Penicillin-Zusatz hergestellten Blutkonserve prüften: es trat Haemagglutination ein. Inzwischen konnten Penicillin-Antikörper bei weiteren 25 von 2000 Patienten nachgewiesen werden, die alle früher mit Penicillin behandelt worden waren. Ob die Antikörper-Bildung die bekannten Penicillin-Allergien bedingt, ist noch ungeklärt. (Science [Washington] 127, 1118 [1958]). — Hg. (Rd 292)

**Teichoic acid (I)** nennen J. J. Armstrong, J. Baddiley, J. G. Buchanan und B. Carslill eine von ihnen aus der Zellwand von *L. arabinosus*, *B. subtilis* und *S. aureus* isolierte neue makromolekulare Verbindung. Durch Hydrolyse mit 2 n HCl bei 100 °C erhält man Ribitol-phosphat, 1,4-Anhydro-ribitol, Orthophosphat, Glucose und Alanin. Vermutlich besteht I also aus Ribitol-Resten, die über Phosphorsäure-diester-Brücken kettenförmig zu einem Polyribitol-phosphat verknüpft sind. Da durch Behandlung von I mit NH<sub>3</sub> bei Raumtemperatur Alanin-amid entsteht, ist anzunehmen, daß Alanin ester-artig an ein Hydroxyl der Glucose oder des Ribitols gebunden ist. Glucose und Ribitol dürften glykosidisch miteinander verbunden sein. Behandelt man *S. aureus*-Kulturen mit Penicillin oder Kristallviolett, so unterbleibt die Bildung von I und es häuft sich Cytidin-diphosphat-ribitol (II) an, das daher als



Zwischenprodukt bei der Biosynthese von I anzusehen ist. (Nature [London] 181, 1692 [1958]). — Hg. (Rd 318)

<sup>1)</sup> J. Mie med. Coll. [Japan] 7, 313 [1957].