

und die Asp- β -amide des Val⁵- und des Ileu⁵-Hypertensin I, welche auch quantitativ ähnlich wirken. Abgeschwächte Wirkung auf den Blutdruck zeigen folgende Analoge:

H-Asp-Arg-Val-Tyr-Leu-His-Pro-Phe-OH,
H-Asp-Orn-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH,
H-Asp(NH₂)-Arg(NO₂)-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH,
H-Asp(NH₂)-Lys-Val-Tyr-Leu-His-Pro-Phe-OH,
H-Asp(NH₂)-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-NH₂ und
H-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe-OH (D-Phenylalanin).

Kürzlich ist uns aus den Peptid-Derivaten Cbo-Asp(NH₂)-Ser-Gly-Pro-Tyr-TosLys-Met-OH, Cbo-Glu(NH₂)-His-Phe-Arg-Try-Gly-OH und H-Ser-Pro-Tyr-TosLys-Asp(OCH₃)₂ über das Undekapeptid-Derivat H-Glu(NH₂)-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-TosLys-Asp(OCH₃)₂ die Synthese des Oktadekapeptid-Derivates Cbo-Asp(NH₂)-Ser-Gly-Pro-Tyr-TosLys-Met-Glu(NH₂)-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-TosLys-Asp(OCH₃)₂ gelungen. Die Verbindung, die dieselbe Aminosäure-Reihenfolge wie das melanophoren-stimulierende Hormon (β -MSH) des Rindes besitzt, weist bereits über 1% der Wirksamkeit dieser Verbindung auf.

[VB 238]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

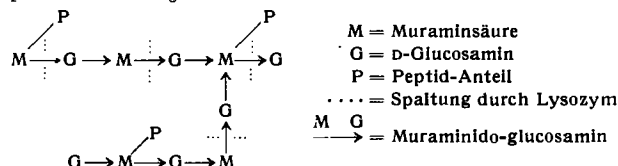
Wuppertal-Elberfeld, am 12. August 1959

F. ZILLIKEN, Philadelphia, USA: Die Chemie der Bakterienzellwand.

Die neueren Erkenntnisse um die Chemie bakterieller Zellwände verdanken wir vornehmlich den Arbeitskreisen von *Salton*, *Cummins*, *Harris*, *Mc. Quillen*, *Strange* und *Work* in England, *Park* und *Strominger* in den USA sowie *Weidel* in Deutschland.

Die etwa 10 bis 20 m μ dicken und 25% der Gesamt-Bakterienmasse ausmachenden Zellwände, die das mit einer ultradünnen Membrane umgebene lebenswichtige Cytoplasma vor dem Zerplatzen schützen, lassen sich nach der Methode von *Salton* relativ einfach und in fast homogener Form gewinnen. Die so hochgereinigten Zellwände enthalten Lipide, Kohlehydrate, Aminosäuren, Hexosamine und P in wechselnder Menge, sind jedoch frei von Nucleinsäuren, Purinen und Pyrimidinen. Obgleich die analytischen Studien starke individualistische Strukturbesonderheiten aufweisen, lassen sich doch interessante Ähnlichkeiten innerhalb verschiedener Genera und innerhalb gram-positiver und -negativer Gruppen aufzeigen. Die Wände gram-positiver Bakterien sind weniger komplex als solche von gram-negativen Microorganismen. Erstere enthalten weder aromatische noch S-haltige Aminosäuren. Letztere einen etwa 10-fach höheren Lipid-Anteil, bisweilen auf Kosten des Aminosäure-Gehaltes. Beiden Gruppen gemeinsam ist ein Mucopolysaccharid mit einer „repeating unit“ (Mol.-Gew. etwa

1000–2000), das abgesehen von leichten Abweichungen im Aminosäure-Anteil aus Muraminsäure, D-Glucosamin, D- und L-Alanin, D-Glutaminsäure, L-Lysin (oder α,ϵ -Diamino-pimelinsäure) aufgebaut ist. Lysozym spaltet, neben hochmolekularen Bestandteilen, diese „repeating unit“ aus isolierten Zellwänden heraus. Bei Endgruppenbestimmungen solcher, chromatographisch einheitlicher Mucopolysaccharide mit KBH₄ fand Vortr. Endständigkeit der Muraminsäure, was dem Lysozym die Eigenschaft einer Muraminidase zuerteilt. Unter den enzymatischen Spaltprodukten von *Micrococcus lysodeicticus* befanden sich hauptsächlich zwei Peptide, in denen, bei gleichbleibendem Peptid-Anteil das Verhältnis von Muraminsäure : D-Glucosamin 1 : 1 bzw. 1 : 2 war, was zur Annahme von Mucopolysacchariden führt, die durch D-Glucosamin-Brücken miteinander verknüpft sind. Die mit Lysozym, Penicillin und gewissen Phagenenzymen gesammelten Erfahrungen erlauben die nachfolgende Vorstellung über den Aufbau der Zellwände gram-positiver Microorganismen:



Die von *Strange* erstmalig isolierte Muraminsäure ist im Laboratorium des Vortr. synthetisiert und in ihre Diastereoisomeren aufgetrennt worden. Es wurde gefunden, daß die aus 6 n HCl-Zellwandhydrolysaten erhaltene Muraminsäure mit synthetischem 3-O-D-Lactyl-D-glucosamin, C₉H₁₇O₇N (251,2), Fp 155 °C, (Zers.), [α]_D²⁵ = + 165,0 ° (für t = 0 extrapoliert) → 123,0 ° (Endwert 3 h) (c = 3,5; H₂O) identisch ist. Hieraus kann jedoch nicht abgeleitet werden, daß letztere wirklich die natürlich vorkommende Form darstellt. Ein weiterer Konstitutionsbeweis für die Aminosäure-Konfiguration der Muraminsäure konnte mit [1-¹⁴C] markiertem β -Methyl-N-acetyl-D-glucosaminid erbracht werden. *L. bifidus* var. *pennsylvanicus*, der in Abwesenheit dieser Verbindung nicht wächst, baut dieselbe quantitativ in die Zellwand ein, aus welcher nach Hydrolyse 1-¹⁴C-3-O-D-Lactyl-D-glucosamin von gleicher spezifischer Aktivität (2220 c. p. m./ μ Mol) isoliert werden konnte.

Aus dem Kulturmedium von *E. coli* K 235 L + O konnte neben der von *Goebel* erstmalig isolierten „Colominic acid“ ein saures Mucopolysaccharid isoliert werden, das in seiner Zusammensetzung den oben beschriebenen Zellwand-Mucopolysacchariden sehr ähnelt, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß hier N-Acetyl-muraminsäure durch N-Acetyl-neuraminsäure ersetzt ist, was auf eine etwaige gemeinsame, biosynthetische Vorstufe beider Verbindungen hinweist.

[VB 239]

Rundschau

Die Molekül-Ionen ³HeH⁺ und ³HeT⁺, die durch β -Zerfall aus den Molekülen TH bzw. T₂ entstehen, besitzen eine Lebensdauer von mindestens 10⁻⁴ sec, wie S. *Wezler* fand. Das radioaktive Ausgangs-Gas befand sich unter einem Druck von etwa 10⁻⁵ mm Hg in einem Vorratsgefäß. Die durch β -Zerfall entstehenden Tochter-Molekül-Ionen wurden durch ein geeignet ausgebildetes elektrisches Feld abgesaugt und einem Massenspektrographen zugeführt. Dieser registrierte Ausbeuten von ca. 90% an ³HeH⁺ bzw. 95% ³HeT⁺. Da die für den Durchgang durch den Massenspektrographen benötigte Zeit größenordnungsmäßig 10⁻⁴ sec betrug, muß die Lebensdauer der Tochter-Molekül-Ionen diesen Wert übersteigen. Das Molekül-Ion entsteht notwendigerweise primär in einem angeregten Elektronen-Zustand; da die Lebensdauer derartiger Anregungszustände etwa 10⁻⁸ sec beträgt, müssen die im Experiment beobachteten Molekül-Ionen im Elektronen-Grundzustand oder in angeregten metastabilen Zuständen vorliegen. Von den Dissoziationsmöglichkeiten

- (1) ³HeH⁺ → ³He⁺ + H und
- (2) ³HeH⁺ → ³He + H⁺

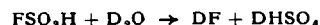
dominiert der Vorgang (1), bei dem jeder Dissoziationspartner ein Elektron erhält, denn beim Zerfall von TH konnten (neben ³HeH⁺) ca. 8% ³He⁺ und nur ca. 2% H⁺ registriert werden. (J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 8 [1959]). — Ko. (Rd 867)

Flüssiges Natrium brennt in Titan-tetrachlorid-Dampf nach der Entzündung stetig weiter, fanden A. E. *Fuhs*, D. *Guggenheim* und E. *Guggenheim*. Versuche mit Milligramm-Mengen Na zeigten, daß sich nach der Zündung des Metalls mit einem Heizdraht eine he-

terogene Diffusionsflamme ausbildet. Das bei der Reaktion entstehende Titan schlug sich als feine Ablagerung nieder. Der Prozeß könnte zur Grundlage eines kontinuierlichen Verfahrens der Titan-Erzeugung werden. (Ind. Engng. Chem. 51, 739 [1959]). — Ko. (Rd 870)

Cyclooctatetraen-eisen-tricarbonyl (I) und Cyclooctatetraen-dieisen-hexacarbonyl (II) wurden von M. D. *Rausch* und G. N. *Schrauzer* dargestellt. Sie fanden, daß Cyclooctatetraen in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan sehr rasch reagiert; die Reaktion wird durch Bestrahlen mit UV-Licht aktiviert. Bei einem kleinen Überschuß von Cyclooctatetraen wurde nach 24 h Bestrahlen I in 72-proz. Ausbeute gewonnen (lange rote Nadeln aus Hexan, Fp 94–95 °C). Bei einem 5-molaren Überschuß von Carbonyl wurde II in 31-proz. Ausbeute und I in 58-proz. Ausbeute erhalten (II: aus Benzol orangefarbene Kristalle, Fp über 185 °C Zers.). II kann aus I erhalten werden, indem eine Lösung von I mit einem Überschuß des Carbonyls unter Bestrahlung behandelt wird (70% Ausb.). Beide Verbindungen sind an der Luft und in Lösung bei Zimmertemperatur stabil. (Chem. and Ind. 1959, 957). — Ost. (Rd 861)

Wasserfreies Deuterium-fluorid stellten G. A. *Olah* und S. J. *Kuhn* durch Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit schwerem Wasser bei 50 bis 70 °C in einer Ganzmetall-Destillations-Apparatur dar. Nach:



entsteht Deuterium-fluorid nahezu quantitativ. (J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 164 [1959]). — Ko. (Rd 872)

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als Reagens zur Bestimmung von Palladium schlagen *I. A. Busew* und *L. W. Kisseljowa* vor. PdCl_2 bildet mit dem Reagens eine in Wasser unlösliche Verbindung, die mit *i*-Amylalkohol und CCl_4 extrahierbar ist. Bei der photometrischen Bestimmung stören die anderen Pt-Metalle nicht. Das Addukt hat die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{PdCl}_2$. In Form dieser Verbindung wird es auch gravimetrisch bestimmt; Empfindlichkeit $4 \gamma \text{ Pd/ml}$. (Mitt. Moskauer Univers. Reihe Math. Phys. Chem. 13, Nr. 4, 179 [1959]). — Gä. (Rd 868)

Ionenaustauscher-Harze mit Chelat-Gruppierungen stellten *L. D. Pennington* und *M. B. Williams* durch Kondensation geeigneter Phenole mit Formaldehyd dar. Die Phenol-Komponente kann entweder bereits eine Chelat-Gruppierung enthalten (z. B. *o*-Aminophenol) oder diese erst bei der Kondensation ausbilden (z. B. Resorcin). Die neuen Austauscher sind den früheren bezüglich der Selektivität überlegen. So konnten z. B. Cu^{2+} und Ni^{2+} mit einem Harz, das durch Kondensation von 8-Hydroxy-chinolin, Resorcin und Formaldehyd erhalten worden war, quantitativ getrennt werden. Metall-Spuren lassen sich leicht quantitativ isolieren, etwa $0,1 \text{ mmol Cu}^{2+}$ aus $20 \text{ l } 0,5 \text{ m NaCl}$ -Lösung. Die Absorptionskapazität der Chelat-Harze ist hoch. (Ind. Engng. Chem. 51, 759 [1959]). — Ko. (Rd 871)

Zur Schwefel-Bestimmung in Eisen und Stahl beschreibt *C. L. Luke* ein Verfahren, bei dem die Probe zunächst in 10 ml HCl-HNO_3 (4:1) + 2 Tropfen HF gelöst wird. Man zerstört die Salpetersäure dann mit Ameisensäure, kocht 1 min, setzt 15 ml einer $\text{HJ-H}_3\text{PO}_4$ -Mischung hinzu (hergestellt aus 300 ml Jodwasserstoffsäure, $d = 1,70$ und $75 \text{ ml } 50\text{-proz. Hypophosphorsäure}$) und destilliert H_2S bei 150°C im N_2 -Strom in eine Vorlage, die 30 ml Wasser und 5 ml einer ammoniakalischen ZnCl_2 -Lösung enthält (letztere hergestellt durch Lösen von 25 g ZnCl_2 in $500 \text{ ml } 50\text{-proz. Ammoniak}$). Die S^{2-} -Ionen werden durch Titration mit KJO_3 -Lösung bestimmt. Das Verfahren ist bei S-Gehalten von $0,0005\text{--}0,05\%$ anwendbar. Carbide, Silicate und Wolframate in mäßiger Menge stören die Reaktion nicht. (Analytic. Chemistry 31, 1393 [1959]). — Hg. (Rd 838)

Die Dielektrizitäts-Konstante von Lanosterin hängt stark von der Feldstärke ab, weil das elektrische Feld auf den durch die OH-Gruppe gebildeten Dipol ein Drehmoment ausübt, das ihn in eine weniger wirksame Lage bringt. Diese Verdrehung ist bei kurzer Gleichspannungs-Belastung wie ein elastischer Vorgang momentan reversibel. Bei langdauernder Belastung tritt dagegen eine allmähliche Fixierung der verlagerten Dipole ein, denn die DK erreicht nach Abschalten des Feldes nur langsam wieder ihren ursprünglichen Wert. Die reversible, momentane DK-Abnahme von glasig erstarrtem Lanosterin gehorcht der Gleichung

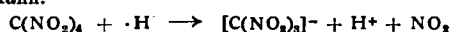
$$\Delta\epsilon: \epsilon = -a \cdot e^{1,29}$$

Organische Dielektrika mit so starker Feldstärke-Abhängigkeit der DK waren bisher nicht bekannt. (Z. angew. Physik 11, 255 [1959]). — Hg. (Rd 839)

Gas-chromatographischer Nachweis von Wasserstoff-Brücken mit C=C-Doppelbindungen. Daß Hydroxyl-Gruppen intramolekular Wasserstoff-Brücken mit C=C-Doppelbindungen bilden können, ließ sich bisher nur aus IR-Spektren schließen. *C. H. DePuy* und *P. R. Story* zeigten jetzt, daß ungesättigte bicyclische Alkohole, in denen solche inneren Wasserstoff-Brücken möglich sind, bei der Gas-chromatographie eine wesentlich kürzere Retentionszeit haben als Alkohole, die an der Bildung einer intramolekularen Wasserstoff-Brücke gehindert sind. Während die Retentionszeiten von exo- und endo-Norborneol praktisch übereinstimmen (96 bzw. 104 min), sinkt nach Einführung einer Doppelbindung die Retentionszeit der endo-Form (I) auf 76 min ab, wogegen die der exo-Form (II) unverändert bleibt. (Tetrahedron Letters Nr. 6, 20 [1959]). — Hg. (Rd 837)



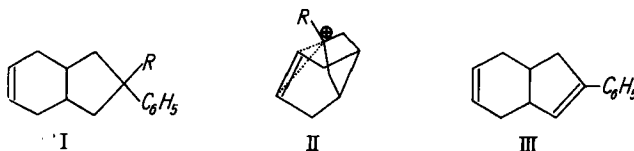
Tetranitromethan ist nach *A. Henglein* und Mitarb. bei strahlenchemischen Reaktionen vorzüglich als Radikalfänger geeignet, da es mit einer ganzen Reihe von Radikalen zum sehr tief gefärbten Nitroform-Anion reagiert, das leicht photometrisch bestimmt werden kann.



Es reagiert nicht mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen und kann nur dort verwendet werden, wo das entstehende NO_2 keine Störungen hervorruft (z. B. Benzol). Mit Tetranitromethan sind so Radikalausbeuten (G(R) pro 100 eV absorbierte Energie) bei der ^{60}Co - γ -Bestrahlung aliphatischer Alkohole direkt bestimmbar; sie werden für Methanol

mit $6,6$ im Vakuum bzw. $5,4$ unter Sauerstoffsättigung angegeben, für Äthanol $7,0$ bzw. $6,6$, Propanol $6,8$ bzw. $6,8$, Isopropanol $6,8$ bzw. $6,8$, sek. Butanol $6,2$ bzw. $6,2$. (J. phys. Chem. 63, 980 [1959]). — Wo. (Rd 863)

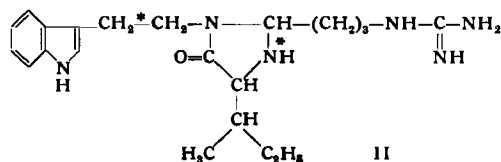
Stabile „nicht-klassische“ Carbonium-Ionen isolierten *G. Leal* und *R. Pettit* in Form der Perchlorate zweier Bicyclo-nonen-Derivate. Die cis-Form des Phenylcarbinols (I, $\text{R} = \text{OH}$) löst sich tiefgelb in $60\text{-proz. Schwefelsäure}$ (Absorpt.-Max. $386, 427 \text{ m}\mu$), während das trans-Isomere über $300 \text{ m}\mu$ nicht absorbiert, da es das zu I gehörige Ion II mit der Wechselwirkung der π -Elektronen an der Doppelbindung mit dem p_z -Orbital am C_2 nicht zu bilden vermag. Die Behandlung des Chlorides (I, $\text{R} = \text{Cl}$) mit AgClO_4 in Benzol fällt momentan AgCl und einen gelben Niederschlag, der als das Perchlorat des Carbonium-Ions II angesehen wird. Unlös-



lich in Hexan, Benzol, CCl_4 , geht er in Nitromethan tiefgelb in Lösung (Abs.-Max. $382, 435 \text{ m}\mu$, unbeständig). In $60\text{-proz. Schwefelsäure}$ ist sein Spektrum identisch mit dem des Carbinols I. Wasser, Alkohol oder Äther bilden mit dem unterhalb -40°C beständigen Perchlorat das Dien III, das in Schwefelsäure ebenfalls das gleiche Spektrum wie das Carbinol I zeigt. Am entsprechenden cis-Methylcarbinol beobachtet man ähnliche Erscheinungen. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3160 [1959]). — Se. (Rd 854)

Die Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit der Molekül-Verbindung von Äthanol/ BF_3 unter Druck untersuchten *I. A. Romadan* und Mitarb. Mit Naphthalin bildet sich ein Gemisch von α - und β -Äthyl-naphthalin (Ausbeute $\sim 60\%$). Das Gemisch enthält $85\text{--}90\%$ des β -Isomeren. Mit Benzol bilden sich (200°C ; 100 atm) Mono- und Dialkyl-benzole zu $60\text{--}90\%$. Unter den Dialkylbenzolen sind die 1,4-Isomeren Hauptprodukte. Interessanterweise wurde gefunden, daß sich die *n*-Radikale während der Reaktion isomerisieren, während die *i*-Radikale unverändert bleiben, d. h. mit *n*-Propanol und *i*-Propanol entsteht in beiden Fällen stets *i*-Propylbenzol. (Z. allg. Chem. [Moskau] 29, 102, 103 [1959]). — Gä. (Rd 869)

Die Struktur von Luciferin (I) (der für die Biolumineszenz verantwortlichen Verbindung) aus *Cypridina hilgendorffii* konnten *Y. Hirata*, *O. Shimomura* und *S. Eguchi* aufklären. Hydriert man I, so werden 3 Mol H_2 aufgenommen unter Bildung von Hydro-luciferin (II), dessen UV-Spektrum eine β -Indolyl-äthyl-amino-Gruppe anzeigt. Bei der Hydrolyse von II entsteht Tryptamin, Isoleucin und — nur in Gegenwart von O_2 — γ -Guanidin-buttersäure. Partialhydrolyse mit Ba(OH)_2 liefert Isoleucyl-tryptamin,



d. h. diese beiden Komponenten sind durch eine Peptid-Bindung verknüpft. II enthält am Leucin-Rest keine primäre Amino-Gruppe, also muß die dritte Komponente (ein reduziertes Derivat der γ -Guanidin-buttersäure) mit der NH_2 -Gruppe des Leucins verbunden sein. Aus den p_K -Werten von II läßt sich auf eine cyclische Verknüpfung mit den N-Atomen des Leucins und Tryptamins schließen. Die Struktur des Luciferins unterscheidet sich von II durch zwei Doppelbindungen an den mit * bezeichneten Stellen und durch eine OH-Gruppe an Stelle des Wasserstoffs am N-Atom des Indol-Systems. (Tetrahedron Letters Nr. 5, 4 [1959]). — Hg. (Rd 846)

Der Lockstoff für blutsaugende Insekten ist nach *G. Schaerfjenberg* und *E. Kupka* ein Gemisch aus Aminosäuren (Cystein bzw. Cystin, Alanin, Glutaminsäure), Milchsäure und Aminen (Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin sowie NH_3). Einzelne sind diese Stoffe für Stechmücken (*Anopheles maculipennis* und *Culex pipiens*) nicht oder nur wenig attraktiv. Ein Gemisch aus gleichen Teilen dieser Verbindungen wirkt dagegen noch in 2000-facher Verdünnung anziehend. Wärme und hohe Luftfeuchtigkeit begünstigen die Ausscheidung dieser Stoffe durch die Haut, was die erhöhte Attraktivität wärmblütiger Organismen für blutsaugende Insekten z. B. bei Gewitterschwüle erklärt. (Naturwissenschaften 46, 457 [1959]). — Hg. (Rd 840)