

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 28. Januar 1960

C. MARTIUS, Zürich: Neuere Untersuchungen über die Chemie und Physiologie der K-Vitamine und anderer jettlöslicher Wirkstoffe.

Antihämorrhagische Wirksamkeit kommt verschiedenen Derivaten des 2-Methyl-1,4-naphthochinons zu (Phyllochinon (Vit. K₁) aus Pflanzen, den Bakterienvitaminen der K₂-Reihe sowie dem synthetischen 2-Methyl-1,4-naphthochinon (Vit. K₃)). Letzteres, das in der Natur bisher nicht gefunden wurde, wird im Tierkörper durch Einführung des Geranyl-geraniol-Restes in Vitamin K₂₍₂₀₎ übergeführt, das die eigentlich wirksame Verbindung darstellt. Diese eigenartige Reaktion dürfte ihre Erklärung darin finden, daß auch Phyllochinon im Tierkörper in das K₂-Vitamin umgewandelt wird, wobei offenbar freies Methylnaphthochinon intermedial auftritt. Das konnte durch Verfütterung von doppelt (in Kern und Seitenkette) markiertem Phyllochinon gezeigt werden. Vitamin K₂ wäre demnach als Provitamin K, Phyllochinon wahrscheinlich als Provitamin und Vitamin K gleichzeitig zu bezeichnen. Die Frage, ob auch die längerketigen K₂-Vitamine aus Bakterien im Tierkörper in die gleiche Verbindung mit kurzer Seitenkette umgewandelt werden, ist noch zu klären.

Vitamin K wird als Glied der Atmungs-Phosphorylierungskette durch eine spezifische K-Reduktase hydriert, die ihrerseits durch DPNH oder TPNH reduziert wird. Das Enzym, ein FAD-Protein, konnte in reiner Form isoliert werden. Es findet sich überall im Tierreich, so in Säugetieren, Vögeln, Fischen und Amphibien; jedoch nur in Spuren oder gar nicht im Organismus der Taube. Diese benötigt nach Dam aber – im Gegensatz etwa zum Huhn – auch kein Vitamin K. Wenn, wie angenommen, Vitamin K bei der ersten Phosphorylierungsstufe mitwirkt, sollte sich das Fehlen in einer veränderten Phosphorylierung zeigen. Tatsächlich zeigen Taubenleber-Mitochondrien bei der Oxydation von β-Oxybutyrat auch nur einen P/O-Quotienten von 2, während normalerweise

stets ein solcher von annähernd 3 gefunden wird. Die Beteiligung anderer verwandter Wirkstoffe (Ubichinon, Vitamin E (?)) an der Atmungskettenphosphorylierung wurde diskutiert. [VB 296]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 19. Februar 1960

G. WITTIG, Heidelberg: Über Dehydrobenzol.

Eingangs wurden die in neueren Publikationen über das Dehydrobenzol-Problem durcheinander geratenen Akzente zurecht gesetzt; in den seit 20 Jahren durchgeführten Untersuchungen zeichnen sich drei Phasen ab: 1. Mehrjährige Arbeiten über die Einwirkung lithium-organischer Verbindungen auf Halogenide erbrachten das Resultat einer Nachbarmetallierung und der dadurch hochgesteigerten Reaktivität des Halogenid-Anions; im Bereich der aromatischen Halogenide führte dieser Effekt der eliminierenden Substitution 1942 zur Konzeption des Dehydrobenzols. 2. 1954/55 gelang der experimentelle Nachweis einer Symmetrisierung der „Arinbindung“ im Dehydrobenzol. 3. Hingegen steht die in Angriff genommene Entscheidung noch aus, ob Dehydrobenzol als Zwischenprodukt frei und kurzlebig existiert oder ob es lediglich im Übergangsstadium der zum Reaktionsakt genäherten Partner fungiert.

Im Rahmen der angegebenen Disposition wurde besonders auf das dienophile Verhalten des Dehydrobenzols eingegangen, wobei außer bekannten Umsetzungen auch neue, darunter die Synthese des Tribenzo-triptycens erörtert wurden. Während alle behandelten Vorgänge für eine Reaktivität im Sinne der dipolaren Grenzformen sprechen, dürfte die Umsetzung von o-Jodphenylquecksilberjodid mit Tetraacylon zum 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin und Quecksilberjodid nahelegen, daß Dehydrobenzol auch als Diradikal in Aktion treten kann, da dieser Prozeß nur photochemisch induziert werden könnte. [VB 298]

Rundschau

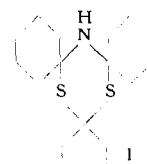
Die elektronische Wechselwirkung zwischen Metallen und chemisorbierten Gasen untersuchten R. Suhrmann und G. Wedler durch gleichzeitige Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes und der photoelektrischen Empfindlichkeit aufgedampfter Metall-Filme bei Einwirkung von Gasen. Drei Grenzfälle werden diskutiert: 1. Elektronenübergang Gasmolekül → Metall (Bildung einer positiven Adsorptionschicht), 2. Elektronenübergang Metall → Gasmolekül (negative Adsorptionschicht), 3. Elektronenverschiebung vom Metall zum Gasmolekül und vom Gasmolekül zum Metall (positive Adsorptionschicht). Das Austrittspotential nimmt bei 1. und 3. ab und die lichtelektrische Empfindlichkeit somit zu, das Umgekehrte ist bei 2. der Fall. Der elektrische Widerstand des Metall-Films sinkt bei 1. und steigt bei 2. und 3. Gleichzeitige Untersuchung beider Eigenschaften gestattet somit Aussagen über die Bindungsart. CO wird an Ni nach 2., an Cu nach 3. chemisorbiert, während an Bi ein teils negativer, teils positiver CO-Film anzunehmen ist. N₂ wird an Ni nur bei tiefen Temperaturen (90 °K) nach 3. chemisorbiert, während an W bei 293 °K Chemisorption unter teilweiser Dissoziation des N₂ in die Atome eintritt. O₂ dissoziert an Ni und W bereits bei 90 °K in Atome, die nach 2. chemisorbiert werden. H₂ wird an Ni bei 293 °K unter Dissoziation als H- chemisorbiert; bei stärkerer Beladung tritt teilweiser Zerfall in Elektronen und Protonen ein, die tiefer in die Oberfläche eindringen. Bei 90 °K wird ein Teil des H₂-molekular chemisorbiert. Ähnliche Verhältnisse liegen bei an Pt chemisorbiertem H₂ vor. (Z. Elektrochem. 63, 748 [1959]). – Ko. (Rd 87)

Mikro-Glaselektroden zur Messung der intracellulären Aktivitäten von Natrium und Kalium konstruierte J. A. M. Hinke. Zu diesem Zweck wurden Mikroelektroden mit Spitzen aus natrium- bzw. kalium-empfindlichem Glas (Wandstärke 1 bis 4 μ, Durchmesser ca. 20 μ) versehen. Als Bezugselektroden dienten konventionelle, mit 2n NH₄Cl gefüllte Mikroelektroden. (Nature [London] 184, Suppl., 1258 [1959]). – Ko. (Rd 85)

Der Tritium-Gehalt der Atmosphäre hat sich seit 1948 etwa alle 18 Monate verdoppelt. Nach einer Messung in Hamburg betrug 1948 die ³H-Konzentration in der Luft 0,38 · 10⁴ Atome Tritium/10¹⁸ Atome Wasserstoff. K. F. Bishop und B. T. Taylor fanden im August 1959 in England ein um mehr als den Faktor 100 größeres Verhältnis (48,6 · 10⁴/10¹⁸). Unter Berücksichtigung aller zwischen 1948 und 1959 veröffentlichten Messungen kamen sie zu der erwähnten „Verdopplungszeit“ von 18 Monaten. Diese Konstanz ist

um so bemerkenswerter, als die ersten Versuche mit Wasserstoffbomben erst Ende 1952 stattfanden und man erst von dieser Zeit an einen sprunghaften Anstieg der ³H-Konzentration in der Atmosphäre der nördlichen Erdhalbkugel erwarten sollte. (Nature [London] 185, 26 [1960]). – Hg. (Rd 71)

1,2,4-Trithiolane erhielten F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert aus aliphatischen Oxo-Verbindungen, H₂S, Schwefel und Aminen bei Zimmertemperatur. Die Ausbeuten schwanken, je nach der Oxo-Verbindung und dem Amin, zwischen 5 und 92 %. Besonders hohe Ausbeuten erhält man mit n- und i-Butyl-amin. In einigen Fällen konnten 1,2,4,5-Tetrathiane als Nebenprodukt isoliert werden, deren Ausbeute sich durch Anwendung von mehr Schwefel erhöhen ließ. Aus Cyclohexanon, H₂S und NH₃ wurde 2,2,4,4,6,6-Tris-pentamethylen-perhydro-1,3,5-dithiazin (I), Fp 86 bis 87 °C, in 14 % Ausbeute erhalten. (Liebigs Ann. Chem. 627, 195 [1959]). – Ko. (Rd 88)



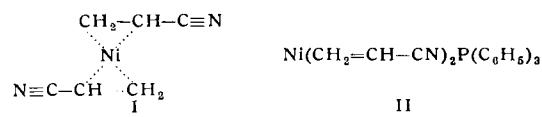
Über Transport-Phänomene bei Eisen und Nickel berichten Harald Schäfer und K. Etzel. Setzt man ein Quarz-Rohr, in dem sich Fe und FeCl₂ unter Hochvacuum befinden, einem Temperaturgefälle aus, so daß das Fe stärker erhitzt wird als das FeCl₂, so wandert bei Gegenwart von Spuren wasserstoff-haltiger Gase (H₂O, HCl, H₂) das Eisen zur kälteren Zone. Für diese Erscheinung ist ein reversibles Gleichgewicht



verantwortlich. Bei strengstem Ausschluß von Wasserstoff-Verbindungen fand keine Wanderung statt. Analoge Ergebnisse wurden für Nickel gefunden. Die Entfernung des Wasserstoffs aus Ni, die durch einfaches „Entgasen“ bei hoher Temperatur nicht gelingt, konnte durch Überleiten von NiCl₂-Dampf über das Ni im Hochvacuum bei 1000 °C erreicht werden. (Z. anorg. allg. Chem. 301, 137 [1959]). – Ko. (Rd 86)

Bisacrylnitril-nickel (I), einen neuen π-Komplex des Nickels, erhielt G. N. Schrauzer aus Ni(CO)₄ und Acrylnitril nach vierstündigem Kochen unter Rückfluß in Form roter Kristalle. Die Verbindung entzündet sich an der Luft, zersetzt sich im zugeschmolzenen Rohr bei 100 °C in die Komponenten und löst sich in den meisten Lösungsmitteln nur wenig. Die Struktur I folgt daraus, daß im IR-

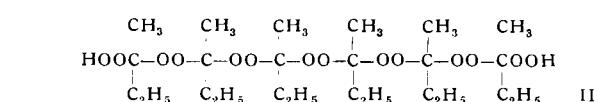
Spektrum die Vinyl-Absorption des Acrylnitrils bei 900–1000 cm⁻¹ fehlt, während die Nitril-Absorption nur wenig (von 2245 nach 2220 cm⁻¹) verschoben ist. In den bisher bekannten Komplexen zwischen einem Übergangsmetall und einem Nitril wurde immer eine Zunahme der Frequenz der CN-Valenzschwingung gefunden,



da das freie Elektronenpaar des N-Atoms an der Komplexbildung beteiligt war. I ist also in dieser Beziehung ein neuartiger Verbindungstyp. Mit Triphenyl-phosphin reagiert I zu einem gelben, pyrophoren Addukt (II), das sich bei 185 °C zersetzt. II ist offenbar das katalytisch wirksame Zwischenprodukt bei der Reaktion von Acetylen mit Acrylnitril zu 2,4,6-Heptatrien-nitril mit dem von Reppe synthetisierten Ni(CO)₃P(C₆H₅)₃ (III), denn bei Verwendung von II statt III setzt die Reaktion sofort ein, mit III dagegen erst nach einer 30 min dauernden Induktionsperiode. — I katalysiert die Bildung von Cyclo-octatetraen aus Acetylen. (J. Amer. ehem. Soc. 81, 5310 [1959]). — Hg. (Rd 83)

Weitere Phenole in Hochtemperaturöl identifizierten R. E. Dean, E. N. White und D. McNeil. In der aus Teeröl, Kp 230–300 °C, extrahierten Phenol-Fraktion wurden 45 Phenole identifiziert, von denen 22 bisher nicht in Hochtemperaturöl gefunden worden waren: 3- und 4-Isopropyl-phenol; 3-Äthyl-2-methyl-phenol (I), Kp 227 °C, Fp 71 °C; 3- und 4-Propyl-phenol; 2-Methyl-4-propyl-phenol; 2,3,4-Trimethyl-phenol; 4-Aethyl-3-methylphenol; 3-Äthyl-4-methyl-phenol; 3-Methyl-5-isopropyl-phenol; 4-sec. Butyl-phenol; 3- und 4-Butyl-phenol; 4-Hydroxy-5-methyl-hydriden, Kp ca. 250 °C, Fp 100 °C; weitere Hydridene 4-Hydroxy-3-methyl-, Kp ca. 250 °C; 4-Hydroxy-6-methyl-, Kp 257 °C, Fp 81,5–83 °C; 5-Hydroxy-3-methyl-, Kp 257 °C, Fp 55–58 °C; 5-Hydroxy-6-methyl-, (II); 5-Hydroxy-4-methyl-, Kp 257–258 °C, Fp 89–90 °C; 5-Hydroxy-1-methyl-, Kp 258 °C, Fp 55–55,5 °C; 4-Hydroxy-7-methyl-, Kp 262 °C, Fp 85,5–87 °C; 5-Hydroxy-7-methyl-, Kp 268–270 °C, Fp 84 °C. I und die Methyl-hydroxy-hydridene außer II sind bisher unbekannte Verbindungen. (J. appl. Chem. 9, 629 [1959]). — Ma. (Rd 48)

Die aus Methyl-äthyl-keton und H₂O₂ gebildeten Peroxyde trennen und identifizieren N. A. Milas und A. Golubović. Bei Reaktion des Ketons mit 50-proz. H₂O₂ bei 0 bis –5 °C entsteht in Gegenwart von Mineralsäure ein Gemisch von sieben Peroxyden, das durch Fraktionierung und Chromatographie an Cellulosepulversäulen zerlegt werden konnte. 2,2'-Dihydroperoxy-butanol ist wahrscheinlich die Vorstufe der übrigen Peroxyde, die alle sehr stoßempfindlich sind und mit erheblicher Brisanz explodieren. 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triäthyl-1,4,7-cyclononatriperoxan (I), Fp 30 bis 32 °C, 25 % (Anteil); 1,4,7,10,13,16-Hexamethyl-1,4,7,10,13,16-hexääthyl-1,4,7,10,13-pentaperoxy-1,16-dihydroperoxyd (II), 1 %;



1,4,7,10,13-Pentamethyl-1,4,7,10,13-pentaäthyl-1,4,7,10-tetra-peroxy-1,13-dihydroperoxyd, 2%; 1,4,7,10-Tetramethyl-1,4,7,10-tetraäthyl-1,4,7-triäthyl-1,10-dihydroperoxyd, 5%; 1,4,7-Triäthyl-1,4,7-triäthyl-1,4-diperoxy-1,7-dihydroperoxyd, 12%; 2,2'-Dihydroperoxy-2,2'-dibutyl-peroxyd, Fp 39–42 °C, 45%; 2,2'-Dihydroperoxy-butanol, 10%. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5824 [1959]). — Ma. (Rd 51)

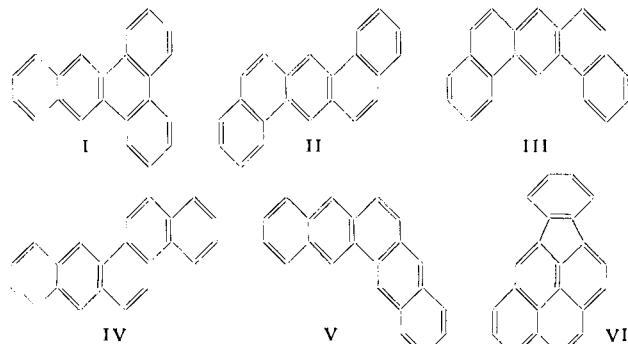
Die Reaktionsfähigkeit kernsubstituierter Styrole bei der stereospezifischen Polymerisation mit Al(C₆H₅)₃/TiCl₄ haben G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi und A. Macchi untersucht. Die für die Monomeren charakteristischen Konstanten der Anfangs-Polymerisationsgeschwindigkeit wurden durch dilatometrische Messungen ermittelt. Es zeigte sich, daß sterische Faktoren eine ausschlaggebende Bedeutung besitzen. Halogen-, Alkyl- oder Aryl-Substituenten in p-Stellung führen zu hohen Reaktivitätskonstanten. Ortho-Substitution erniedrigt dagegen die Reaktivität sehr stark, während die Besetzung beider o-Stellungen diese durchweg völlig zum Erliegen bringt. Je nucleophile der Substituent ist, d. h. je höher die Elektronendichte an der Vinyl-Doppelbindung ist, desto größer ist die Reaktivität des Monomeren. Die Hammett-Regel (lineare Abhängigkeit des Logarithmus der relativen Reaktivitätskonstanten vom Produkt der charakteristischen Konstan-

ten des Substituenten und der Polymerisationsreaktion) läßt sich auf fast alle untersuchten substituierten Styrole anwenden. Die Kristallisierfähigkeit der erhaltenen Polymeren hat dabei keinen Einfluß auf den Polymerisationsablauf. Man muß daher annehmen, daß alle diese Polymerisationen — auch diejenigen, die zu amorphen Produkten führen — einen stereospezifischen Ablauf besitzen. Bei mehrfach substituierten Styrolen zeigte sich, daß die relativen Reaktivitätskonstanten gleich der Summe der Logarithmen der relativen Reaktivitätskonstanten, die den einzelnen Substituenten zuzuschreiben sind, ist. Dieses Resultat ist, auf Grund der Theorie der Übergangszustände, als eine Folge des Prinzips der Additivität der durch die einzelnen Substituenten hervorgerufenen Variation der freien Aktivierungsenergie zu interpretieren. (Chim. e l'Ind. [Milano] 41, 968 [1959]). — D'A. (Rd 91)

Vinyl-Monomere mit kondensierten oder mehrkernigen aromatischen Ringen lassen sich mit Katalysatoren vom Ziegler-Typ (Al(C₆H₅)₃—TiCl₄, Molverhältnis 3:1) polymerisieren, wie D. Sianesi, A. Macchi und F. Danusso fanden. Aus 1- und 2-Vinyl-naphthalin, 1-Vinyl-4-chlor-naphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-vinyl-naphthalin, 4-Vinyl-diphenyl, p-Cyclohexyl-styrol und 9-Vinyl-anthracen erhält man Polymere, die, im Gegensatz zu den entspr. Produkten der Radikalpolymerisation, sehr hochmolekular sind. Von den erwähnten Polymeren ist nur das Poly-1-vinyl-naphthalin infolge isotaktischer Struktur der Hauptkette kristallin. Die Identitätsperiode längs der Faserachse von 8,1 Å enthält vier Monomer-Einheiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 360 °C. Alle anderen aufgeführten Polymeren sind amorph, was mit früheren Befunden an substituierten Polystyrolen übereinstimmt, die zeigten, daß bei Substitution des zur Vinyl-Gruppe p-ständigen Kohlenstoff-Atoms durch Halogen-, Alkyl- oder Aryl-Gruppen die Bildung kristallisationsfähiger Polymerer verhindert wird, obwohl die Polymerisationsreakтивität dabei meist nicht abnimmt. Das 9-Vinyl-anthracen, bei dem beide ortho-Gruppen substituiert sind, liefert mit diesen Katalysatoren keine Polymeren. (Chim. e l'Ind. [Milano] 41, 964 [1959]). — D'A. (Rd 90)

Eine einfache Synthese von Neopentylchlorid und Neopentylbromid fand V. Franzen in der Umsetzung von tert. Butylchlorid bzw. -bromid mit Methylen, das durch UV-Strahlung aus Diazomethan erzeugt wird. Die Reaktion beruht darauf, daß Carbene mit Halogenalkylen bevorzugt unter Substitution an der C-Halogen-Bindung reagieren und daneben die Substitution an der C—H-Bindung stark zurücktritt. Obwohl das Verhältnis (C-Cl):(C-H) im tert. Butylchlorid 1:9 ist, entstehen bei der Umsetzung mit Methylen 60 % Neopentylchlorid und nur 40 % 2-Chlor-2-methylbutan. Dagegen bildet sich mit Carbäthoxycarben (aus Diazoessigester) durch HCl-Abspaltung aus tert. Butylchlorid in beträchtlicher Menge Chloressigester, doch läßt sich daneben auch 1-Chlor-2,2-dimethyl-buttersäure-äthylester isolieren. (Liebigs Ann. Chem. 627, 22 [1959]). — Hg. (Rd 68)

Neue Aromaten aus Teer. Durch sorgfältige Fraktionierung von Pechdestillaten und anschließende chemische Trennung mit geschmolzenem Alkali und dann mit Maleinsäureanhydrid gelang die



Isolierung von 1,2,3,4-Dibenzanthracen(I), 1,2,5,6-Dibenzanthracen(II), 1,2,7,8-Dibenzanthracen(III), 4-Benzotetraphen(IV), Pentaphen(V) und o-Phenylene-pyren(VI). (Brennstoff-Chemie 40, 369 [1959]). — Ost. (Rd 47)

Die Alkylierung von Acetylen mit Propan unter der Wirkung energiereicher Strahlung untersuchten W. Bartok und P. J. Lucchesi in einem „swimming-pool“-Reaktor. Die Alkylierung ist normalerweise nicht möglich, da unter den erforderlichen Bedingungen (Temperaturen über 350 °C) die thermische Zersetzung des Acetylens schneller abläuft als die gewünschte Alkylierung. Unter dem Einfluß von Kernstrahlung (etwa 10¹² langsame und schnelle Neutronen pro cm² und sec bei einer Dosisleistung von 48

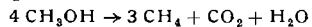
bzw. $17 \cdot 10^6$ rad/h) hingegen erhält man bei 320°C Ausbeuten von 20 bis 30 % (bez. auf Acetylen) und in etwa 50 % Ausbeute fällt 3-Methylbuten-1 an. Dazu ist ein erheblicher Überschuß an Propan notwendig. Die Bildung des verzweigten Produktes erklärt sich dadurch, daß eine Reaktion zwischen den primär gebildeten Propyl-Radikalen und dem Propan zur Bildung von Isopropyl-Radikalen führt. Die Ausbeute nimmt zu mit der Temperatur und ist der Wurzel aus der Intensität der Strahlung umgekehrt proportional. Sie verläuft mit der 1. Ordnung in Bezug auf das Acetylen; die Aktivierungsenergie der Addition liegt bei 4,5 kcal/Mol. Der G-Wert für die Acetylenkonzentrations-Abnahme (pro 100 eV absorbierte Energie reagierende Acetylen-Moleküle) beträgt 59 bei 17 Mrad/h. Es handelt sich somit um eine Kettenreaktion. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5918 [1959]). —Wo. (Rd 84)

α -Nitroketone lassen sich nach *G. B. Bachman* und *T. Hokama* in guten Ausbeuten durch C-Acylierung primärer Nitroparaffine darstellen. Während diese Reaktion normalerweise mit Acylchloriden und Anhydriden über O-Acylierung und Umlagerung zu acylierten Hydroxamsäuren führt, gelingt es mit Acyleyaniden, sie in die andere Richtung zu lenken. Die besten Ausbeuten (bis zu 73 %) erhält man unter Verwendung von Benzoyleyanid und der Lithium-Salze der betr. Nitroparaffine in tert. Butanol oder Tetrahydrofuran. Die unterschiedliche Reaktionsweise wird der größeren Basizität des in der Reaktion austretenden Cyanid-Ions gegenüber dem Chlorid- oder Carboxylat-Ion bei Verwendung der Acylchloride oder Anhydride zugeschrieben. Dadurch steigt die Reaktionsdauer und die thermodynamisch begünstigte C-Acylierung gewinnt im Gleichgewicht an Bedeutung. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4882 [1959]). —Se. (Rd 29)

Laevulinsäure zur Hydrolyse von Oximen und 2,4-Dinitro-phenylhydrazenen. *C. H. De Puy* und *B. W. Ponder* fanden, daß ein Gemisch aus Laevulinsäure und 10 % 1nHCl nicht-konjugierte Oxime bei Raumtemperatur in mindestens 90-proz. Ausbeute zu den Ketonen spaltet. α , β -ungesättigte und aromatische Oxime werden langsamer gespalten und müssen 3 h auf 100°C erhitzt werden; Ausbeute an Keton: durchschnittlich 75 %. Infolge dieser selektiven Spaltbarkeit kann die Oximino-Gruppe also zum Schutz einer konjugierten neben einer nicht-konjugierten Keton-Funktion verwendet werden. Bei der Hydrolyse des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons von Δ^4 -Cholestenon mit der Laevulinsäure-HCl-Mischung und soviel Chloroform, daß eine homogene Mischung entstand (3 h bei 100°C), wurde Cholestenon in 95proz. Ausbeute erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4629 [1959]). —Hg. (Rd 64)

Thiol-essigsäure ist nach *J. A. M. Ford* und *S. A. M. Thompson* in einfacher Weise, ohne Verwendung von H_2S oder P_2S_5 durch eine Austauschreaktion mit Thiol-benzoësäure erhältlich. Siedender Essigsäure wird wassergesättigte Thiol-benzoësäure zugetroffen und die entstehende Thiolessigsäure laufend über einer Kolonne abdestilliert (Ausbeute 95 %). Thiolpropionsäure ist in gleicher Weise herstellbar. (Nature [London] 185, 96 [1960]). —Ma. (Rd 97)

Außergewöhnlich starke Fraktionierung von ^{12}C und ^{13}C durch Bakterien. Ein anaerober Bakterien-Stamm, der aus Tiefsee-Schlamm des Pazifik isoliert wurde, reduziert Methanol nach der Summengleichung



zu Methan. *W. D. Rosenfeld* und *S. R. Silverman* fanden, daß dabei eine ^{13}C -Anreicherung stattfindet: in den ersten 200 ml Methan ist das Verhältnis $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$ um etwa 8 % geringer als im Methanol. Letzteres reichert sich dadurch an ^{13}C an, und nachdem 900 ml Methan produziert worden sind (Gesamtvolumen des vorgelegten Methanols = 60 ml), ist der Kohlenwasserstoff um etwa 6 % reicher an ^{13}C als das ursprüngliche Methanol. Die Fraktionierung ist bei tieferer Temperatur (23°C statt 30°C) noch stärker. (Science [Washington] 130, 1658 [1959]). —Hg. (Rd 70)

Asymmetrische Reduktionen mittels optisch aktiver Alkoxy-Li-Al-hydride führte *O. Červinka* aus. Mit komplexen Hydriden des Typs $\text{LiAlH}_n(\text{OR}')_{4-n}$, die in situ und zum Teil auch fest hergestellt wurden, gelang die asymmetrische Reduktion von Salzen der 1-Methyl-2-alkyl- Δ^2 -pyrroline und 1-Methyl-2-alkyl- Δ^2 -piperideine zu 1-Methyl-2-alkyl-pyrrolidinen und 1-Methyl-2-alkyl-piperidinen. Bei Verwendung von (-)-Menthol als Alkohol betrug die Ausbeute 6–10 %. Die erhaltenen Amine waren mit Ausnahme von 1-Methyl-2-phenylpiperidin alle rechtsdrehend. Zur Reduktion von Methyl-alkyl-ketonen, Methyl-aryl-ketonen und Diarylketonen dienten als Hilfsalkohole Cinchona-Basen. Die „optische Ausbeute“ erreichte im Falle der Methyl-aryl-carbinole und Diarylcarbinole bis zu 50 %, so daß die Methode auch präparativ anwendbar ist. (Chimia 13, 332 [1959]). —Ma. (Rd 59)

Die Papierchromatographie von Zellfragmenten (Chloroplasten aus Spinatblättern) beschreibt *A. T. Wilson*. Bringt man 0,15 ml Chloroplasten, die in 0,1 ml Wasser und 0,2 ml eines Detergent (Teepol® der Shell Oil Co. = 21proz. Lösung von Natrium-sek.-alkyl(C_{10} – C_{18})-sulfonat) suspendiert sind, auf Papier und chromatographiert den noch feuchten Fleck mit Wasser, so wandern die Chloroplasten mit einem R_f -Wert von 0,5. Daß es sich dabei tatsächlich um die Chromatographie von Partikeln handelt, wird dadurch bewiesen, daß sich nach „Elution“ des grünen Fleckes die grüne Farbe durch Zentrifugieren (1 h bei 30000 g) niederschlägen läßt. Die Beobachtung ist deshalb von Interesse, weil hier Zellpartikel auf Grund der chemischen Beschaffenheit ihrer Oberfläche und nicht – wie beim Zentrifugieren – auf Grund ihrer Dichte getrennt werden. (Nature [London] 184, 2016 [1959]). —Hg. (Rd 61)

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Amid-Gruppen in Proteinen entwickelte *H. Stegemann*. Da die Bestimmung des Amid-Stickstoffs (alkalische Hydrolyse und Diffusion des gebildeten Ammoniaks in Schwefelsäure) durch teilweise Zersetzung des Cystins gestört wird, reduziert man dieses nach dem neuen Verfahren mit Natriumsulfid¹⁾ oder dem Natriumsalz der Thioglykolsäure zu Cystein. Dabei wird sogleich auch der Amid-Stickstoff hydrolytisch abgespalten, so daß man jetzt ohne besondere Vorbehandlung in jedem Protein die Zahl der Amid-Gruppen bestimmen kann. Besonders vorteilhaft ist, daß außer dem Cystin keine andere Aminosäure verändert wird. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 315, 137 [1959]). —Hg. (Rd 66)

Bei der Biosynthese von Cholin werden alle drei Methyl-Gruppen durch Transmethylierung vom S-Adenosyl-methionin auf Aminoäthanol übertragen. Nachdem frühere Versuche scheinbar gezeigt hatten, daß nur die Bildung des Cholins aus Dimethylaminooäthanol, d. h. der letzte Syntheseschritt eine Transmethylierung sei, konnten *J. Bremer* und *D. M. Greenberg* jetzt in vitro mit Leber-Extrakten und -Homogenaten nachweisen, daß bei einer Inkubation mit $^{14}\text{CH}_3\text{-S-Adenosyl-methionin}$ nebeneinander radioaktives Mono-, Di- und Trimethyl-äthanolamin entstehen. Die Cholin-Synthese geht offenbar in den Lebermikrosomen vor sich. (Biochim. biophysica Acta 37, 173 [1960]). —Hg. (Rd 65)

Die enzymatische Hydrolyse von Stärke mit α - und β -Amylase untersuchten *M. Halpern* und *J. Leibowitz* in H_2^{18}O . Sie fanden, daß beide Enzyme die C(1)–O–C(4)-Bindungen der α -1,4-glukosidischen Kette zwischen dem C-Atom 1 und dem Sauerstoff spalten, da die gebildete ^{18}O -Maltose das Sauerstoff-Isotop stets am C-Atom 1 trägt. Andererseite erzeugt α -Amylase α -Maltose, β -Amylase β -Maltose. Der Befund, daß beide das Stärkemolekül an der gleichen Stelle spalten, beweist die Hypothese, daß die Spaltung mit β -Amylase eine $\text{SN}2$ -Reaktion mit Waldenscher Umkehr sein muß, die Spaltung mit α -Amylase dagegen in zwei Substitutionsschritten verläuft, die insgesamt eine Erhaltung der Struktur ergeben. (Biochim. biophysica Acta 36, 29 [1959]). —Hg. (Rd 60)

Die Verteilung von D_2O zwischen Speichel und Blut untersuchten *N. Taggart* und *F. E. Hytten*. Sie gaben 10 schwangeren Frauen oral D_2O und analysierten 3 h später Speichel und venöses Blut. Das Wasser aus diesen Körperflüssigkeiten wurde durch doppelte Vakuum-Destillation gereinigt und mit der Methode des fallenden Tropfens auf seinen Deuterium-Gehalt geprüft. In allen 10 Fällen schwankte der Quotient (D_2O im Speichel) : (D_2O im Blut) zwischen 1,05 und 1,39 (Mittelwert 1,19). Daraus wäre zu folgern, daß die Speicheldrüsen in der Lage sind, D_2O anzureichern. (Nature [London] 184, 458 [1959]). —Hg. (Rd 62)

Die Biosynthese der Desoxyribonucleinsäure (DNS) von T2-Phagen in Escherichia-coli-Zellen, die mit diesen Phagen infiziert wurden, untersuchten *J. F. Koerner*, *Marilyn S. Smith* und *J. M. Buchanan*. T2-Phagen-DNS unterscheidet sich von der des Wirtsbakteriums dadurch, daß sie 5-Hydroxymethyl-cytosin statt Cytosin enthält. Es wurde nun gefunden, daß mit T2-Phagen infizierte *E. coli*-Zellen ein Enzym enthalten, das 2'-Desoxy-cytidin-triphosphat zum Monophosphat abbaut und damit für die DNS-Synthese unbrauchbar macht. Das Bakterium kann also nach Infektion mit dem Phagen seine eigene Desoxyribo-nucleinsäure nicht mehr synthetisieren. 2'-Desoxy-cytidin-monophosphat ist aber zugleich Vorstufe für die Bildung von 5-Hydroxymethyl-2'-desoxy-cytidin-triphosphat, d. h. des Nucleotids, das für die Synthese der Phagen-DNS benötigt wird. Das Enzym erfüllt somit eine zweifache Aufgabe. Etwa 50 % der maximalen Enzym-Aktivität sind bereits 7 min nach der Infektion einer bei 37°C gehaltenen *E. coli*-Kultur vorhanden. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2594 [1959]). —Hg. (Rd 67)

¹⁾ *G. S. Rao* u. *G. Gorin*, J. org. Chemistry 24, 749 [1959]; vgl. diese Ztschr. 71, 707 [1959].