

extra- und intramitochondrialen Raum gelang mit Hilfe des Cytochrome-c-Gehaltes, welcher der Konzentration der Mitochondrien proportional ist. Der mitochondriale DPN-Anteil beträgt entsprechend der großen Schwankung des Mitochondrien-Gehalts der Organe 10–65 %. TPN ist in allen Organen zu 70 % mitochondrial. Diese Pyridinnucleotid-Verteilung steht in enger Beziehung zur Konzentration extra- und intra-mitochondrialer DPN- und TPN-spezifischer Dehydrogenasen.

Es wird versucht, den Redox-Status der Pyridinnucleotide in beiden intrazellulären Räumen zu erfassen. Die enge Parallelität zwischen DPNH-Gehalt und mitochondrialem Anteil am Gesamt-DPN-Gehalt der Ratten-Organe deutet darauf hin, daß DPNH vor allem den Mitochondrien zuzuordnen ist. Demnach ist der extra-mitochondriale Anteil des DPN nur zu wenigen Prozent, der mitochondriale Anteil jedoch überwiegend reduziert. Der größte Teil des extramitochondrialen DPNH ist wahrscheinlich an Dehydrogenasen gebunden, so daß im extramitochondrialen Raum ein Verhältnis freies DPN:freies DPNH = 1000 resultiert. Eine weitgehende Reduktion des TPN ist für den extra- und intra-mitochondrialem Anteil wahrscheinlich. Dieses stimmt mit dem relativ negativen Mittel-Potential der mit dem TPN gekoppelten Substrat-Systeme überein. Der reduzierte Status des TPN begünstigt seine Rolle bei biosynthetischen Reaktionen. Hauptquelle des TPN-Wasserstoffes dürfte die Isocitrat-Oxydation sein.

In Lebermitochondrien ist TPN stets stärker reduziert als DPN. Dieser Unterschied hängt mit der Beziehung der Pyridinnucleotide zur oxydativen Phosphorylierung zusammen, da Entkopplung den Redoxstatus des DPN dem des TPN angleicht. Eine weitgehende Reduktion des mitochondrialen DPN lässt sich nur mit flavinspezifischen Substraten wie Succinat, Glycin-1-phosphat und Fettsäuren, dagegen nicht mit DPN-spezifischen Substraten erreichen. Diese Wasserstoff-Übertragung erfordert die Zuführung von Energie, welche aus der oxydativen Phosphorylierung bereitgestellt werden kann. Es gelang, die Reduktion des mitochondrialen DPN mit flavin-spezifischen Substraten durch ATP auszulösen, und damit erstmals eine vollständige Umkehrung der oxydатiven Phosphorylierung zu demonstrieren. Es wird die Zufuhr von Energie bereits auf der Flavoprotein-Stufe angenommen. Ein Redox-Gleichgewicht stellt sich darauf zwischen dem Flavoprotein und DPN-System ein. Es ist anzunehmen, daß so die oxydative Phosphorylierung die weitgehende Reduktion des mitochondrialen DPN- und damit auch des TPN-Systems in vivo aufrecht erhält.

H. BEINERT, Madison: Die Flavoproteide.

Freies Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) existiert in Lösung in zwei Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Von diesen ist eine cyclisch gebaut, indem sich der Adenin- über den Isoalloxazin-Rest legt. Diese Form fluoresziert nicht und macht sich außerdem durch eine Verschiebung des UV-Spektrums bemerkbar, die etwa der Verschiebung gleicht, die bei der Bindung von FAD an Protein auftritt.

Bei der Reduktion von Flavoproteiden bildet sich eine Zwischenstufe, die bei etwa 580 μm absorbiert. Ihr wird die Struktur eines Semichinons zugeschrieben, denn reduziert man Flavin-mononucleotid (FMN) mit Zn/HCl, friert die Reduktion nach verschiedenen Zeiten ein und mißt das elektronen-paramagnetische Resonanzspektrum (EPR), so geht dieses ebenfalls durch ein Maximum. Allerdings gibt es Flavin-Enzyme, bei deren Reduktion

die Maxima der optischen Dichte bei 580 μm und des EPR-Spektrums zeitlich nicht zusammenfallen.

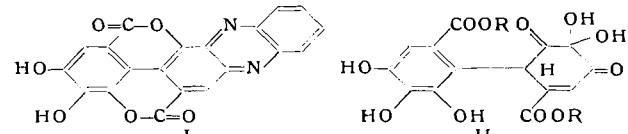
Am Beispiel einer Acyl-CoA-Dehydrogenase mit besonders geringer Wechselzahl ließ sich zeigen, daß die bei 580 μm absorbierende Zwischenstufe auftritt, sobald das Substrat zugesetzt wird. Gleicher gilt für Flavin-Enzyme mit höheren Wechselzahlen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Zwischenstufe sogleich im ersten Reaktionsschritt entstehen muß. Es wäre denkbar, daß sie sich erst sekundär durch eine Oxydoreduktion zwischen bereits voll reduzierten und noch nicht umgesetzten Flavin-Gruppen bildet. Auf jeden Fall dürfte der Semichinon-Struktur eine Bedeutung bei der Rückoxydation reduzierter Flavoproteide durch die Cytochrome zukommen, die in jedem Reaktionsschritt nur ein Elektron übernehmen können. Flavoproteide sind also geeignete Übersetzer von Zwei-Elektronen- zu Ein-Elektronen-Prozessen. EPR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß bei der DPN-Cytochrome-Reduktase aus Rinderherz zunächst das Eisen reduziert wird, ehe die Semichinon-Bande auftritt. Trotzdem scheinen Metalle bei der Reduktion und Oxydation von Flavin-Enzymen keine notwendige Rolle zu spielen, denn auch metallfreie Flavin-Enzyme bilden die semichinon-artige Zwischenstufe. [VB 316]

GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 3. Mai 1960

O. T. H. SCHMIDT, Heidelberg: Neuere Ergebnisse aus der Konstitutionserforschung der pflanzlichen Gerbstoffe¹).

Aus den getrockneten Fruchtschoten der südamerikanischen Akazienart *Caesalpinia brevifolia*, die als „Algarobilla“ im Handel sind, wurden zwei kristallisierte Gerbstoffe, „Brevilagin I“ und „Brevilagin II“, isoliert. Beide Verbindungen sind gelb und enthalten Glucose, jeweils mit zwei C₁₄-Bausteinen verknüpft. Einer dieser Bausteine, im Brevilagin II enthalten, erwies sich als L-Hexahydroxy-diphenäsäure. Der andere Baustein, im Brevilagin I zweimal und im Brevilagin II einmal vorkommend, ist ein o-chinon-artiges Dehydrierungsprodukt der Hexahydroxy-diphenäsäure, das als Phenazin-Derivat (I) isoliert und charakterisiert wurde. Dem Baustein selbst, der über beide Carboxyl-Gruppen mit der Glucose (R) verknüpft ist, muß die Formel II zukommen, wobei der Ort der Hydratisierung einer Carbonyl-Gruppe nicht bekannt ist.



Die gleiche Dehydro-hexahydroxy-diphenäsäure (II) ist auch in einem bisher unbekannten, kristallisierten, gelben Gerbstoff aus Myrobalanen, neben Gallussäure ebenfalls „beidarmig“ an Glucose gebunden, enthalten.

Die Auffindung dieses Dehydrierungsproduktes der Hexahydroxy-diphenäsäure ist von Bedeutung für Überlegungen über die Entstehung der Chebulsäure und der Brevifolin-carbonsäure in der Pflanze. Die Frage der möglichen genetischen Zusammenhänge wurde diskutiert. [VB 317]

¹⁾ Vortraged am 22. April 1960 beim Symposium der „Plant phenolic group“ in Egham, England.

Rundschau

Substitutionsregeln für die nucleophile Substitution des quasi-aromatischen Triphosphornitrilechlorids fanden Margot Becke-Goehring, K. John und E. Fluck. Starke Basen substituieren zuerst nur jeweils ein Cl-Atom an verschiedenen P-Atomen des

Moleküls. Somit kommt z. B. dem Diamino-tetrachlor-triphosphor-nitril Formel I zu. Maßgeblich ist die Elektronendichte an den einzelnen P-Atomen nach vorangegangener Primärsubstitution des Rings. Der Beweis gelang durch Darstellung isomerer di-tetra-substituierter Triphosphornitride und tri-substituierter Triphosphornitril-chloride so wie durch Auswertung der Kernresonanz-Spektren substituierter Triphosphornitril-Verbindungen. (Z. anorg. allg. Chem. 302, 103 [1959]). — Ko. (Rd 170)

Ein neues Silicium-borid, SiB₄, identifizierten C. F. Cline und D. E. Sands. Bei der Untersuchung des Systems SiB₆—Si wurde eine neue, in Rhomben und hexagonalen Platten auftretende Phase

beobachtet. Die Kristalle erscheinen unter reflektiertem Licht rötlichbraun und haben die Dichte 2,44 g/cm³. Die röntgenographische Untersuchung ergab ein rhomboedrisches Gitter mit $a = 5,52 \text{ \AA}$ und $\alpha = 69,1^\circ$, während die entspr. hexagonalen Zellkonstanten $A = 6,35 \text{ \AA}$ und $C = 12,69 \text{ \AA}$ sind. Die rhomboedrische Elementarzelle enthält 3 Moleküle SiB₄. Die Raumgruppen sind wahrscheinlich $R\bar{3}2$, $R\bar{3}\bar{3}m$ und $R\bar{3}m$. Die berechnete Dichte ist 2,41 g/cm³. SiB₄ hat mit B₄C und verschiedenen Formen vom elementarem Bor gewisse strukturelle Eigenschaften gemeinsam. (Nature [London] 185, 456 [1960]). — Ma. (Rd 132)

Di-vanadium-dodecacarbonyl, das erste reine Metallcarbonyl der Gruppe IVB oder VB, erhielten R. L. Pruett und J. E. Wyman. V₂(CO)₁₂, ist eines der bei Reaktion von Di-toluol-vanadium mit CO gebildeten Produkte. Es ist eine dunkelblaue Substanz, die sich in Toluol gelb bis orange löst und bei Raumtemperatur sublimiert. Kerumagnetische und elektronenparamagnetische Resonanzmessungen ergaben Diamagnetismus der festen Verbindung und ihrer benzolischen Lösung. Die Verbindung ist pyrophor; ihre Lösung

gen sind licht- und oxydationsempfindlich. Bei ca. 50 °C tritt allmählich Zersetzung unter CO-Bildung ein. Das IR-Spektrum zeigt eine einzige breite CO-Bande bei 1980 cm⁻¹. (Chem. and Ind. 1960, 119). — Ma. (Rd 133)

Bor-Silyl-borazine, Verbindungen mit einer B-Si-Bindung, erhielten A. H. Cowley, H. H. Sisler und G. E. Ryschkewitsch. Durch Umsetzung von B-Trichlor-N-trimethylborazin und B-Trichlor-N-triphenylborazin mit einem 10-proz. Überschuß einer ätherischen Suspension von Triphenylsilyl-K (erhalten durch Spaltung von Hexaphenyldisilan mit Na-K-Legierung, 1:5) wurden B-tris-(Triphenylsilyl)-N-trimethyl-borazin, $B_3[Si(C_6H_5)_3]_2N_3(CH_3)_3$, gelbliches, hochviscoses Öl, und B-tris-(Triphenylsilyl)-N-triphenyl-borazin, $B_3[Si(C_6H_5)_3]_2N_3(C_6H_5)_3$, wachsartige Substanz, erhalten; Ausbeute 78 und 90 %. Die Verbindungen lösen sich in CCl₄, Äther und Benzol, reagieren mit feuchter Luft und zeigen die charakteristische IR-Absorption im 7 μ-Gebiet. Mit Brom entsteht in CCl₄ bei Raumtemperatur unter Ringspaltung Triphenylbromsilan. (J. Amer. chem. Soc. 82, 501 [1960]). — Ma. (Rd 127)

Neue Halogen-fluorsulfonate, BrSO₃F, Br(SO₃F)₂, J(SO₃F)₃ und JF₃(SO₃F)₂, synthetisierten J. E. Roberts und G. H. Cady. Brom(III)-fluorsulfonat wurde durch Einwirkung eines Überschusses von Peroxydisulfuryl-difluorid auf Br₂ bei Raumtemperatur erhalten: $Br_2 + 3 S_2O_6F_2 \rightarrow 2 Br(SO_3F)_3$; Fp 59,0 °C, orangefarbene kristalline Substanz, extrem hygroskopisch. Mit Wasser tritt heftige, exotherme Zersetzung ein. Durch Einwirkung eines Überschusses der Verbindung auf Br₂ oder eines Überschusses von Br₂ auf Peroxydisulfuryl-difluorid entstand Brom(I)-fluorsulfonat, Kp₇₆₀ 120,5 °C, rotschwarze Flüssigkeit, d = 2,60 g/cm³, Trouton-Konstante 22,05. Jod(III)-fluorsulfonat, Fp 32,2 °C, gelb, orthorhomatisch, wurde durch Reaktion von überschüssigem Peroxydisulfuryl-difluorid mit J₂ bei Raumtemperatur erhalten. Jodtrifluorid-bis-fluorsulfonat, Kp 150 °C (extrapoliert), fast farblose Flüssigkeit, d = 2,63 g/cm³ (25 °C), entstand bei der Umsetzung von Fluor-fluorsulfonat mit J₂ bei Raumtemperatur. Die Verbindung enthält 5-wertiges Jod und reagiert mit Wasser heftig unter Jodat-Bildung. (J. Amer. chem. Soc. 82, 352, 354 [1960]). — Ma. (Rd 129)

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Oberflächengröße feinteiliger Stoffe entwickelten R. Haul und G. Dümberg. Zur Entgasung wird die Probe in strömendem Stickstoff erhitzt. Anschließend wird in flüssigem Stickstoff abgekühlt und aus der Druckdifferenz gegenüber einem gleichgroßen, ebenfalls mit Stickstoff gefüllten und gekühlten Gefäß das Volumen des von der Probe adsorbierten Stickstoffs bestimmt. Das Verfahren gestattet die Messung relativ kleiner Oberflächenwerte. Die erhaltenen Werte liegen meist um 5 bis 10 % unter den nach der BET-Methode erhaltenen Standardwerten bei einer mittleren Abweichung der Einzelmessung von ± 1 %. (Chem.-Ing.-Techn. 32, 349 [1960]). — Ko. (Rd 101)

Über die Beeinflussung der Autoxydation von Kohle durch Ammoniak berichtet W. Prüß. Bekanntlich brechen in auf Halde gelegter Kohle immer wieder Brände aus, die neben Materialverlusten zu erheblichen Aufwendungen für die Brandbekämpfung führen. Es hat sich gezeigt, daß durch Begasen der Halde mit einer mit NH₃ angereicherten Preßluft (in die Halde werden in einem Abstand Rohre eingetrieben, deren Wände am Rohrende aufgeschlitzt sind) die Temperaturen im Innern der Halde niedrig gehalten werden können, bzw. Halden, die bereits 70–80 °C heiß sind auf 30–40 °C gekühlt werden können. Die Inhibitorwirkung des NH₃ kann zwar auch mit Ammonium-Salzen erreicht werden, ist aber technisch am bequemsten und billigsten mit NH₃ selbst. Die NH₃-Behandlung muß u. U. öfter wiederholt werden, da die Wärmespeicherung einer kleinen Halde von z. B. nur 10000 t bei 80 °C und Außentemperaturen von 30 °C immerhin etwa 150 Mio kcal beträgt. Überwachung und Bekämpfung sollten daher frühzeitig begonnen werden. (Brennstoff-Chem. 41, 14 [1960]). — GÄ. (Rd 160)

Aluminium-trimethyl (I) zeigt im kernmagnetischen Resonanzspektrum bei Zimmertemperatur nur ein Signal, fanden N. Müller und D. F. Pritchard. Das ist zunächst überraschend, da I nach Röntgendiffraktions- und Molgewichtsbestimmungen in Benzol als Dimeres anzusehen ist. Unter der Annahme von Methyl-Brücken müßten damit zwei ungleichwertige Arten von H-Atomen vorliegen. Nun wurden bei tiefen Temperaturen (−75 °C) tatsächlich zwei Banden gefunden. Es muß daher angenommen werden, daß bei Raumtemperatur ein rascher Austausch der Methyl-Gruppen vorstatten geht. Die Aktivierungs-Energie dieses Prozesses liegt vermutlich zwischen 6 und 14 kcal/mol. Es wird vermutet, daß monomeres Al(CH₃)₃ als Zwischenstufe nicht auftritt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 248 [1960]). — Se. (Rd 122)

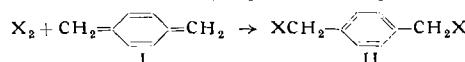
Zur Mikrobestimmung von Al in biologischem Material wird die Probe verascht und dann werden alle störenden Ionen an Kationen-(Dowex 50-X8) und Anionen-(Dowex 1-X10)-Austauschern adsorbiert. Das Austauscher-Eluat versetzt man mit Eriochromcyanin-R und photometriert bei 534 mμ. Erfassungsgrenze: 0,5 µg Al. In 536 Proben von menschlichem Serum fand man durchschnittlich 1,72 µg Al/10 ml. (M. Seibold, Klin. Wschr. 38, 117 [1960]). — Hg. (Rd 140)

Käfig-Einschlüsseverbindungen bei der Säulenchromatographie. Die säulenchromatographische Auftrennung von Isomerengemischen mit Hilfe einer Säulenfüllung, die zur Bildung von Käfig-einschlüsseverbindungen in der Lage ist, beschreiben W. Kemula und D. Sybilka. Das Prinzip der Trennung besteht darin, daß die Isomeren auf Grund ihrer geometrischen Verschiedenheit mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die Elementarzellen der Säulenfüllung aufgenommen und wieder abgegeben werden. Das Füllmaterial besteht aus einem wasserunlöslichen Produkt, das aus der sog. dritten Basenfraktion des Steinkohlenteers (ein Gemisch von β- und γ-Picolin sowie 2,6-Lutidin) und Nickeldithiocyanat erhalten wurde. Das ebenfalls untersuchte Tetra(4-Methylpyridino)-nickel-dithiocyanat erwies sich als weniger geeignet. Als Chromatographierflüssigkeit wurde ein Gemisch der genannten Basen mit Wasser und etwas Kaliumthiocyanat verwendet. Aufgetrennt wurden isomere Nitrophenole, Nitroaniline, Chlor-nitrobenzole und Nitrotoluole. Stets wurde eine quantitative Abtrennung der o-Isomeren von den übrigen erreicht. Die o-Isomeren treten in den ersten Fraktionen des Eluats auf und lassen sich polarographisch sehr genau bestimmen. In einigen Fällen konnten durch geeignete Variation der beweglichen Phase die drei Isomeren vollständig getrennt werden. Schwieriger ist die Trennung aliphatischer Nitro-Verbindungen; jedoch wurde auch bei diesen eine befriedigende Auftrennung der Gemische aus 1-Nitropropan und 2-Nitropropan, sowie 1-Nitrobutan, 2-Methyl-1-nitropropan und 2-Methyl-2-nitropropan erzielt. (Nature [London] 185, 237 [1960]). — KA. (Rd 174)

Hydratisierte Ionen sind Protonen-Donatoren. H. Leonhardt und A. Weller fanden durch Messung des Fluoreszenzspektrums einer wässrigen Acridin-Lösung, daß bei p_H = 8,5 nur etwa 10 % der angeregten Acridin-Moleküle protoniert sind. Setzt man der Lösung ein Salz, z. B. Mg(ClO₄)₂ hinzu, so verändert sich das Fluoreszenzspektrum, indem der Anteil der Acridinium-Fluoreszenz auf Kosten der Acridin-Fluoreszenz mit steigender Salzkonzentration zunimmt. Daraus wird geschlossen, daß hydratisierte Kationen bessere Protonen-Donatoren sind als H₂O-Moleküle. Die Donatorwirkung nimmt in der Reihenfolge Mg²⁺ > Ca²⁺ > Ba²⁺ > Li⁺ > Na⁺ ab, was auch auf Grund elektrostatischer Überlegungen zu erwarten ist. (Naturwissenschaften 47, 58 [1960]). — Hg. (Rd 139)

Die Konstitutionsabhängigkeit der paramagnetischen Resonanz von Thiolen und Disulfiden nach Röntgenbestrahlung untersuchten T. Henriksen und A. Pihl unter besonderer Berücksichtigung von Verbindungen, die für den Strahlenschutz eine Rolle spielen. Die beobachteten Signale sind charakteristisch von der Konstitution der Verbindungen abhängig; die Verbindungen wurden mit der Strahlung einer 220-kV-Röntgenröhre im polykristallinen Zustand im Vakuum und an der Luft bestrahlt. Die Spektren der einfachen Verbindungen Cysteamin, Cystein und Cystin sind fast völlig gleich und zeigen keine Andeutung einer Feinstruktur; sie sind unsymmetrisch. Andeutungen einer mehr oder weniger gut ausgeprägten Feinstruktur beobachtet man aber bei den entsprechenden Homoverbindungen und verzweigten Verbindungen, z. B. Penicillamin. Eine starke Veränderung der Spektren findet man bei Verbindungen, in denen der Amino-stickstoff substituiert ist: N,N'-Tetramethyl-cystamin, N-Morpholyl-cysteamin, N-Piperidyl-cysteamin zeigen eine gut aufgelöste Multiplettstruktur. Während der Bestrahlung nehmen die Signale an Intensität weniger als linear mit der Dosis zu, nach der Bestrahlung nehmen sie nach einer Exponentialfunktion mit der Zeit ab. Aus Veränderungen, die oft gleich nach der Bestrahlung mit den Spektren vor sich gehen, schließen die Autoren, daß Radikale entstehen, die miteinander reagieren. (Nature [London] 185, 307 [1960]). — Wo. (Rd 175)

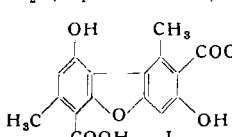
Reaktionen von p-Xylenen mit einer Reihe von Verbindungen untersuchten L. A. Errede und J. M. Hoyt. p-Xylen (I) ist bei tiefen Temperaturen diamagnetisch, bei höheren paramagnetisch. Die beiden Zustandsformen (Singlett und Triplett) entsprechen



einer chinoiden (I) und einer benzoiden Struktur. I reagiert bei −78 °C mit Halogen-Molekülen, Di- und Monoradikalen unter Bildung α,α'-disubstituierter Derivate (II) und linearer Polymerer.

Die Reaktionsfähigkeit von I ist bei tiefer Temperatur so groß, daß keine Mischpolymerisation mit olefinischen Monomeren eintritt. Eine solche setzt erst bei höherer Temperatur, z. B. 100 °C ein. Reaktionen bei -78 °C: J₂ → p-Xylylen-dijodid, 34 % Ausbeute; aus vorstehendem Rohprodukt mit KCNS → p-Xylylen-dithiocyanat, 80 %; Br₂ → p-Xylylen-dibromid, 40 %; Cl₂ → p-Xylylen-dichlorid, 54 %, Rhodan → p-Xylylen-dithiocyanat, 38 %; NO₂ → N-haltige Telomerisierungsprodukte, 90 %; NO → telomere Oxime, 80 %, wenig Terephthal-aldoxim; Nitrosylchlorid → O-p-Chlormethyl-benzaldoxim, 7%; O-(p-Chlormethylbenzyl)-p-chlormethyl-benzaldoxim, 10%; Thiophenol → unlösliche Telomerisierungsprodukte, fast quantitativ; SO₂ → Poly-p-xylylen-sulfon, 90 %; Nitroso-benzol → lineares Mischpolymerisat, p-Xylylen/Nitroso-benzol = 1,7:1; 50%; Chloranil (bei 100 °C) → Mischpolymerisat, 1,8:1. (J. Amer. chem. Soc. 82, 436 [1960]). — Ma. (Rd 134)

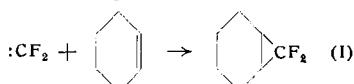
Die Konstitution von Pannarsäure, einer phenolischen Säure aus der Flechte *Crocynea membranacea* Zahbr. klärten B. Åkermark, H. Erdtman und C. A. Wachtmeister auf. Pannarsäure, C₁₆H₁₂O₆, 2 H₂O, Fp 243–245 °C, enthält 2 COOH, 2 phenolische OH und



2 C—CH₃, und gibt bei Decarboxylierung 3,9-Dihydroxy-1,7-dimethyl-dibenzofuran. Oxydation von Di-O-methyl-pannarsäure führt zu 1,2,6,7-Tetracarboxy-3,9-dimethoxy-dibenzofuran. Aus diesen Befunden läßt sich in Verbindung mit biogenetischen Überlegungen und in Übereinstimmung mit Farbreaktionen und IR-Spektren der Säure und deren Derivate Konstitution I ableiten. (Acta chem. Scand. 13, 1855 [1960]). — Ma. (Rd 130)

Eine Farreaktion für Heroin (Diacetylmorphin) entwickelte M. Lerner. Heroin ist eines der am häufigsten verwendete Rauschgifte. Es ist gewöhnlich mit Lactose oder Mannit verdünnt oder enthält Chinin und Procain. Man mischt 12 ml konz. HNO₃ mit 38 ml 85-proz. H₃PO₄ und überschichtet 10 Tropfen dieses Gemisches mit 3,25 ml Chloroform, das 0,5 % Äthanol enthält. Die Heroin-Probe bringt man in die Chloroform-Schicht und schüttelt kräftig 30 sec lang. Innerhalb 10 min entwickelt sich eine gelbbis rot-braune Färbung, deren Intensität von der Heroin-Menge abhängt. 10 µg Heroin lassen sich noch einwandfrei nachweisen. Keiner der bekannten Begleitstoffe stört die Reaktion. (Analytic. Chem. 32, 198 [1960]). — Hg. (Rd 141)

Die Existenz von Difluorcarben wiesen J. M. Birchall, G. W. Cross und R. N. Haszeldine nach. Das durch thermische Zersetzung von Na-Chlordinfluor-acetat entstehende Difluorcarben: CF₂Cl·CO₂ → CO₂ + CF₂Cl → Cl⁻ + :CF₂, wurde durch Abfangen mit einem Olefin nachgewiesen. Bei 30 h Erhitzen des Salzes in



siedendem Cyclohexen wurden 60–65 % der theoretischen CO₂-Menge abgespalten und das gebildete Difluor-norcaren (I), Kp 121–123 °C, in 11 % Ausbeute isoliert (Gesamtausbeute 22%). (Proc. chem. Soc. 1960, 81). — Ma. (Rd 173)

μ-Oxodinitrato-diphenyl-dijodid, ein neuer Typ eines organischen Derivats von 3-wertigem Jod, hat nach W. E. Dasent und T. C. Waddington die „Jodosobenzol-dinitrat“ zukommende Konstitution. Diese erstmal von Willgerodt beschriebene Verbindung wird durch Einwirkung verdünnter HNO₃ auf Jodosobenzol oder dessen Diacetat in gelben Kristallen, Fp 105–106 °C, erhalten. Die angegebene Konstitution steht mit den

Ergebnissen von Molgewichtsbestimmung und potentiometrischer Titration, sowie dem IR-Spektrum in Einklang. Letzteres weist die charakteristischen Frequenzen für monosubstituiertes Benzol, C-J-Bindung, kovalente Nitrat-Gruppe und J-O-J-Bindung auf. (Proc. chem. Soc. 1960, 71). — Ma. (Rd 172)

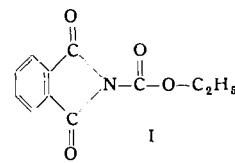
Zur gas-chromatographischen C-H-Bestimmung beschreiben A. A. Duswalt und W. W. Brandt sowie O. E. Sundberg und C. Marsh ein Verfahren. Man verbrennt die organische Substanz, die Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Halogen enthalten darf, im Sauerstoff-Strom und leitet das Verbrennungsgas über CaC₂, wobei das Wasser eine äquivalente Menge Acetylen bildet. Verbrennt man die Substanz unter Sauerstoff-Ausschluß mit Kupferoxyd in einer Helium-Atmosphäre, so läßt sich neben C und H auch Stickstoff in derselben Analyse bestimmen. Zur Trennung und Bestim-

mung der Verbrennungsgase leitet man sie im Helium-Strom durch eine mit Silicagel gefüllte Säule. Genauigkeit des Verfahrens: ± 0,5 % C und ± 0,2 % H. Dauer einer Analyse: 20 min. (Analytic. Chem. 32, 272, 274 [1960]). — Hg. (Rd 138)

γ-Amino-acetessigsäure, H₂N—CH₂—C(CO)—CH₂COOH (I) stellten erstmalig J. B. Neilands, A. Neuberger und J. J. Scott aus Acetondicarbonsäure durch partielle Nitrosierung dar. Die entstehende γ-Oximinο-acetessigsäure wurde in Methanol mit Pd-Holzkohle hydriert (Atmosphärendruck). I-Hydrochlorid schmilzt bei 110–112 °C und ist bei Zimmertemperatur im Vakuum monatelang beständig. Wäßrige Lösungen zersetzen sich bei 5 °C langsam. Die Stabilität von I erscheint zumindest so groß, daß es in der lebenden Zelle zu existieren vermöchte. Protonen-Verlust führt nicht zur Emolisierung wie bei α-Amino-β-ketosäuren (im pH-Bereich des zweiten pK'). I ist möglicherweise eine direkte Vorstufe zu 1-Carnitin. Sein Reduktionsprodukt, γ-Amino-β-hydroxybuttersäure, kann unter gewissen Umständen im Säugetierzirn auftreten. (J. Amer. chem. Soc. 82, 214 [1960]). — Ma. (Rd 123)

Eine neue Synthese von α-Aminosäuren gibt A. F. Ferris an. Die Reaktion von α-Alkoximino-methylketonen mit wäßriger Na-Hypochlorit-Lösung liefert in guter Ausbeute α-Alkoximino-säuren. Diese Umsetzung ist die Schlüsselreaktion der neuen Synthese aus Methylketonen durch Nitrosierung des Ketons, Alkylierung des α-Oximoketons mit Diäthylsulfat, Spaltung des α-Alkoximino-ketons mit Na-Hypochlorit und Reduktion der α-Alkoximino-säure mit Pd-Kohle in Alkohol unter mäßigem Druck zur Aminosäure. Die Gesamtausbeute (aus Keton) beträgt 14–63 %. (J. org. Chemistry 24, 1726 [1959]). — Ma. (Rd 128)

Zur Synthese von Phthaloyl-amino-säuren unter äußerst milden Bedingungen eignet sich nach G. H. L. Nefkens N-Carbäthoxy-phthalimid (I) als Reagens. Man erhält es leicht aus Phthalimid-kalium und Chlorameisensäure-äthylester in Dimethylformamid. Es wird aus Äthanol oder Isopropylalkohol umkristallisiert und dann in soda-alkalischer, wäßriger Lösung bei Raumtemperatur 15 min mit der zu maskierenden Aminosäure ge- rührt. Die N-Phthaloyl-amino-säuren bilden sich in hoher Ausbeute (65–95 %). Während der Reaktion tritt keine Inversion ein. (Nature [London] 185, 309 [1960]). — Hg. (Rd 137)



Die Kohlenhydrate grüner und gerösteter Santos-Kaffebohnen untersuchten M. L. Wolfrom, R. A. Plunkett und M. L. Laver. Die grüne Bohne enthält (als wasserlösliche Fraktion) 6 bis 7 % Rohrzucker und Spuren Glucose, die geröstete Bohne Rohrzucker, Glucose und Fructose. Die Holocellulose der grünen Bohne wurde mit 10-proz. KOH-Lösung behandelt und der unlösliche Rückstand mit wasserfreier Schwefelsäure hydrolysiert; im Hydrolysat wurden folgende Zuckerverhältnisse gefunden: L-Arabinose 1; D-Galaktose 2; D-Glucose 2; D-Mannose 6. Lignin, Cellulose und Pektine waren nur in geringsten Spuren vorhanden. — Die KOH-löslichen Fraktionen (Hemicellulosen) ergaben nach Hydrolyse folgende Zucker: Rhamnose (oder Apiose), Xylose, Galaktose, Arabinose und etwas Mannose (papierchromatographisch). Neben diesen Zuckern wurden Trigonellin, Kaffee-, Chlorogen- und Isochlorogensäure sowie zehn Aminosäuren identifiziert. Letztere können in den gerösteten Bohnen nicht mehr nachgewiesen werden. (J. Agric. Food Chem. 8, 58 [1960]). — Gā. (Rd 158)

Ein Cellulose-polysulfat spaltendes Enzym fanden H. Takahashi und F. Egami in der Leber der Meeresschnecke *Charonia lampas* (*Tritonalia squalia*). Das Enzym hydrolysiert die ester-artig gebundene Schwefelsäure von Cellulose- und Charonin-sulfat. Auch Dextransulfat wird in geringem Maß desulfatiert, wogegen das Enzym Amylosepolysulfat und Chondroitin-sulfat praktisch unverändert läßt. Das Produkt der Sulfatase-Wirkung auf Cellulose-polysulfat ist eine sulfat-arme Cellulose mit durchschnittlich 1 Sulfat-Rest/2 Glucose-Einheiten. (Biochim. biophysica Acta 38, 375 [1960]). — Hg. (Rd 142)

Die Inaktivierung des follicel-stimulierenden Hormons durch Abspaltung von Sialinsäure untersuchten A. Gottschalk, W. K. Witten und E. R. B. Graham. Das follicel-stimulierende Hormon (FSH) wird vom Hypophysenvorderlappen ausgeschieden und bewirkt im Ovar des weiblichen Organismus eine Vermehrung und Vergrößerung der Follikel. Behandelt man ein FSH-Präparat mit hochgereinigtem receptor-destroying enzyme (RDE) aus *Vibrio cholerae*, das eine spezifische α-Neuraminidase ist, so wird Neuraminsäure abgespalten, die sich chromatographisch nachweisen läßt. Der dialysierte Rest des Hormons ist biologisch unwirksam. Er ent-

hält keine Neuraminsäure mehr, die daher zu 100 % endständig und α -ketosidisch gebunden sein muß. (Biochim. biophysica Acta 38, 183 [1960]). — Hg. (Rd 156)

Die Markierung von Insulin mit Tritium gelang C. v. Holt, J. Voelker und L. v. Holt nach dem Wilzbach-Verfahren. 1 g Kri stallinsulin wurde mit 2,18 C Tritium bei 0,39 atm und 27 °C zwei Wochen inkubiert. Nach mehrfacher Umkristallisation besaß das Präparat eine konstante spezifische Aktivität von 3737 ± 119 Imp./min. μ g. Das Wasserstoff-Isotop findet sich bevorzugt in den aromatischen Aminosäuren des Proteins. Markiertes Insulin verhält sich papierelektrophoretisch bei verschiedenen p_i -Werten wie unmarkiertes Insulin. Auch die blutzuckersenkende Wirkung des Hormons bleibt beim 3 H-Einbau voll erhalten. (Biochim. biophysica Acta 38, 88 [1960]). — Hg. (Rd 136)

Den Zusammenhang zwischen Nahrungsleit und Thrombose-Häufigkeit untersuchten T. Geill, P. F. Hansen und E. Lund. 133 Krankenhaus-Patienten zwischen 65 und 90 Jahren erhielten eine Diät, in der Butter, Margarine und Schmalz durch Pflanzenöle ersetzt waren. Eine zweite Patientengruppe gleicher Größe und Zusammensetzung wurde mit tierischen Fetten ernährt. In der ersten Gruppe traten während der Behandlungsdauer vier Fälle von Thrombose oder Embolie auf, in der zweiten Gruppe waren es 15. Diese Differenz kann nicht auf Unterschiede im Alter, Gewicht und Blutdruck der Patienten zurückgeführt werden. (Nature [London] 185, 330 [1960]). — Hg. (Rd 135)

Größere Mengen pharmacodynamischer Amine als das menschliche Gehirn enthalten Bananen¹⁾. Während des Reifeprozesses steigt der Gehalt an diesen Aminen, und man darf annehmen, daß

	<i>Homo Sapiens</i>	<i>Musa Sapientium</i>	
	Hypothalamus und Nucleus Caudatus	Schale	Frucht-fleisch
Serotonin ...	~ 1 γ /g	50-150 γ /g	28 γ /g
Tryptamin ...	feststellbar nur nach Gabe von Monoaminoxidase-Hemmern	—	—
Tyramin	65	7	
Dopamin ...	~ 0.5	700	8
Noradrenalin	~ 0.5	122	2

ähnliche Enzyme wie beim Warmblüter bei ihrer Synthese beteiligt sind. Die Ausgangsstoffe dieser Biosynthesen sind möglicherweise verschieden. So ließ sich 5-Hydroxy-tryptophan in grünen Bananen nicht nachweisen. Wie beim Menschen im Hirnstamm und Hypothalamus die größte Konzentration dieser Amine gefunden wird, so gibt es auch in der Banane bevorzugte Teile, wie schon der Vergleich zwischen Schale (gewissermaßen „Hirnhaut“) und Fleisch zeigt. (*Nomen est omen* trifft sicherlich bei der Banane, bot. „Musa sapientum“, zu, deren Namensgeber nicht ahnen konnte was es mit der „Muse der Weisen“ auf sich habe). Bei peroraler Verabreichung gelangen diese Amine weder als Reinstoffen noch in Bananen in die Blutbahn. Dagegen steigt die Ausscheidung der mit Schwefel- oder Glucuronsäure gepaarten bekannten Stoffwechselprodukte dieser Amine im Harn beträchtlich an, so daß die Diagnose von Leber-Carcinoid oder Phaeochromo-

¹⁾ S. Udenfriend, W. Lovenberg u. A. Sjoerdsma, Arch. Biochem. Biophysics 85, 487 [1959].

Literatur

Encyclopedia of Chemical Technology, herausgeg. von R. E. Kirk, D. F. Othmer und A. Standen. 1. Ergänzungsband. The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1957. XVIII, 974 S., geb. \$ 25.—.

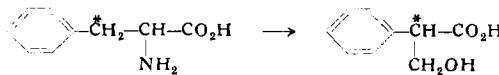
Um aktuell zu bleiben, lassen die Herausgeber zwei Jahre nach dem Erscheinen des letzten Bandes¹⁾ der chemischen Technologie den 1. Ergänzungsband herauskommen. Sie bringen damit nicht nur ein neues anregendes Buch auf den Markt, sondern erhöhen auch den Wert des Gesamtwerkes. In der Einleitung führen sie aus, daß es ihre Absicht ist, schwerpunktmäßig neu entstandene Sonderentwicklungen zu berücksichtigen, eine sicher sehr richtige Aufgabenstellung. Die bisherige mittlere Artikellänge ist beibehalten, dagegen ist, wie Tabelle 1 zeigt, ein erfreulicher Anstieg der Beschreibungen auf verfahrenstechnischem Gebiet festzustellen. Auch für das Gebiet der wissenschaftlichen Grundlagen ist wesentlich mehr Raum verwendet worden als beim Hauptwerk. Das

¹⁾ Bände 1–11 Angew. Chem. 66, 343, 782 [1954]; Bände 12–15 ebenda 72, 216 [1960].

cytoma-Geschwulsten vorgetäuscht werden kann. Nähere Studien²⁾ zeigten, daß Serotonin bei oraler Verabreichung fast quantitativ im Harn als 5-Hydroxy-indolessigsäure wiedergewonnen wird und führten zu einer neuen und wichtigen Methode, Hemmstoffe der Monaminoxydase an dem Quotienten: eingeführtes Serotonin/ausgeschiedener Hydroxy-indolessigsäure zu erkennen und zu messen. — Wi. (Rd 171)

Herbizide gegen wilden Hafer. Wilder Hafer ist eines der gefürchteten Unkräuter Nordamerikas und Kanadas. Das Unkraut beeinträchtigt vor allem Weizen-, Gerste-, Flachs-, Erbsen- und Zuckerrübenkulturen und richtet jährlich Schäden von mehreren hundert Millionen Dollar an. Zur Bekämpfung wurden zwei neue Herbizide auf den Markt gebracht: Carbyne (Spencer Chem. Co.), 4-Chlor-2-butinyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat und Avadex (Monsanto Chem. Co.), 2,3-Dichlorallyl-diisopropyl-thiocarbamat. Für Carbyne werden etwa 1–2 kg, für Avadex 2–4 kg/Hektar empfohlen. Im Gegensatz zu Avadex, das vor der Aussaat gespritzt wird, wird Carbyne direkt auf die Pflanzen (möglichst innerhalb eines bestimmten Entwicklungsstadiums) verspritzt. Toxikologische Untersuchungen zeigten für Carbyne eine LD₅₀ von 1,3 g/kg (Ratten, oral); 5 ppm des Herbizides sind noch nachweisbar. — Beide Herbizide bleiben einige Wochen wirksam. Es wird vermutet, daß beide Herbizide in der Pflanze ihre Wirkung durch Blockierung bestimmter Enzymsysteme ausüben. (J. Agric. Food Chem. 7, 808 [1959]). — Gä. (Rd 159)

Die Biogenese der Tropasäure untersuchte E. Leete. Solanaceen wurden mit DL-Pheylalanin-3-¹⁴C, Na-Formiat-¹⁴C oder ¹⁴C-Formaldehyd ernährt. Nach 12 Tagen isolierte man das in ihnen enthaltene Hyoscyanin und Hyoscin. Waren die Pflanzen mit ¹⁴C-Phenylalanin gewachsen, so befand sich praktisch die gesamte Radioaktivität der beiden Alkaloide in der Tropasäure. Diese entsteht im Stoffwechsel also aus Phenylalanin:



Waren die Pflanzen dagegen mit markiertem Formiat oder Formaldehyd gewachsen, so befand sich die Radioaktivität der beiden Alkaloide so gut wie vollständig in der N-Methyl-Gruppe. Die beiden C₁-Verbindungen sind also keine Vorstufen der in der Tropasäure vorkommenden Hydroxymethyl-Gruppe, deren Ursprung damit noch nicht geklärt werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 82, 612 [1960]). — Hg. (Rd 191)

Die enzymatische Dehydrierung des Ringes A in Steroiden gelang C. J. Sih und R. E. Bennett mit einem zellfreien Extrakt aus *Nocardia sp.*, einem in Mais-Silos gefundenen Mikroorganismus. In Gegenwart eines Elektronen-Acceptors, z. B. Phenazin-methosulfat, werden Steroide mit dem 5 α - oder 5 β -Pregnan-Rest in 1,2- und 4,5-Stellung dehydriert. So entsteht aus 5 β -Pregnan-3,20-dion das ungesättigte $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-3,20-dion. Das gleiche Produkt bildet sich aus 5 α -Pregnan-3,20-dion und aus Progesteron. Offenbar enthält der Mikroorganismus ähnlich wie *Pseudomonas testosteroni* nebeneinander 5 α - und 5 β - Δ^4 -Steroid-Dehydrogenasen sowie eine Δ^1 -Steroid-Dehydrogenase. (Biochim. biophysica Acta 38, 378 [1960]). — Hg. (Rd 143)

²⁾ J. R. Crout u. A. Sjoerdsma, New England J. Medicine 261, 23 [1959].

Buch ist, wie die früheren Bände, leicht lesbar und besonders anregend, da es im wesentlichen auf Neuheiten abgestellt ist.

Größere Stichwortkapitel:

Nuclear Reactors	95 S.	Solar Energy	22 S.
Steroids	37 S.	Antibiotics,	
Fluidization	36 S.	Nonmedical Uses	16 S.
Detergents	31 S.	Automation	16 S.
Computers	26 S.	Polyethylene	13 S.
Psychopharmacological Agents	22 S.	Photovoltaic Solar Converters	13 S.
		Rubber	11 S.

Der Überblick zeigt, daß der Rahmen der Technologie weit gefaßt ist und auch Kapitel über die Nutzbarmachung der Sonnenenergie über die Automation und über die elektrischen Rechenmaschinen gebracht werden. Einige Kapitel seien als Beispiele herausgegriffen.