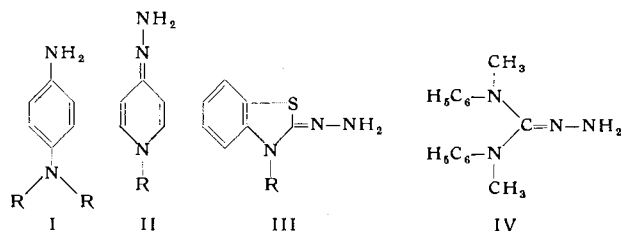


GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

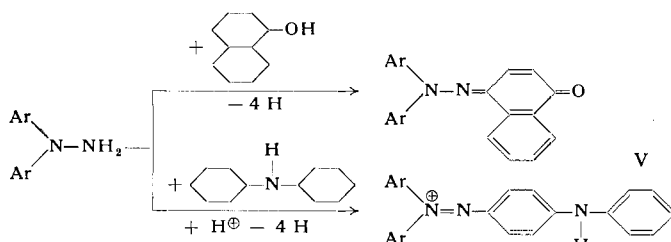
am 19. Mai 1960

S. HÜNIG, Marburg/L.: Oxydative Kupplung, ein neues Reaktionsprinzip in der Azochemie.

Die glatte oxydative Kupplung, die p-Phenylendiamine (I) mit Phenolen, reaktiven Methylen-Verbindungen und aromatischen Aminen eingehen, läßt sich auf Verbindungen vom Typ II und III



übertragen. Prinzipiell eignen sich alle Substanzen, welche ein (vinylloges) Amidrazon-System enthalten, also z. B. auch IV¹⁾. Als Varianten können vielfach mit Vorteil die ω -Alkyl- oder Aryl-Sulfonyl-Derivate der Typen II bis IV dienen. Durch Herausschneiden des Benzol-Ringes lassen sich aus I asym. disubstituierte Hydrazine ableiten, die ebenfalls oxydativ kuppeln, sofern es sich um 1,1-Diaryl-hydrazine handelt, z. B.



¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 70, 215 [1958].

Mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ist V mit dem von H. Wieland 1910 durch Oxydation von asym. Diphenylhydrazin ohne Kupplungskomponente erhaltenen Farbsalz identisch. Es konnte gezeigt werden, daß V nicht nach dem von H. Wieland angegebenen Schema (Einbau von zunächst gebildetem Diphenyl-hydroxylamin) entsteht, sondern nach dem Prinzip der oxydativen Kupplung. [VB 331]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 5. Mai 1960

E. HEINZ, Frankfurt/M.: Aktiver Transport von Aminosäuren durch die Zellmembran.

Kinetische Experimente über den Einfluß der chemischen Konstitution des transportierten Substrates auf dessen Affinität zum Carrier leiten zu dem Schluß, daß drei definierte Gruppen des Substratmoleküls für die Reaktion mit dem Carrier notwendig sind. Vortr. versuchte, die Reaktionszentren selektiv zu blockieren (z. B. durch Schwermetalle, Wasserstoffionen und andere gruppenspezifische Agentien), doch lassen die bisherigen Ergebnisse nur Vermutungen zu. Was die Beziehungen zwischen Glykokoll- und Kalium-Transport in den Zellen betrifft, so ließ sich zwar bestätigen, daß ein optimaler Glykokoll-Transport bestimmte Mindestkonzentrationen des Kaliums innerhalb und außerhalb der Zelle voraussetzt, doch ergaben sich bisher keine Anhaltspunkte dafür, daß Glykokoll und Kalium auf der inneren oder äußeren Seite der Zellmembran um einen gemeinsamen Carrier konkurrieren oder daß der Glykokoll-Transport mit dem Kalium-Ausstrom in anderer Weise gekoppelt ist. Andererseits scheint das normal aufrecht erhaltene chemische Potentialgefälle des Kaliums von innen nach außen für den Energiebedarf, den Vortr. für den Glykokoll-Transportmechanismus unter Einbeziehung irreversibler Vorgänge berechnete, auszureichen. Die Geschwindigkeit des Glykokoll-Transportes in die Zelle beträgt mehr als das Hundertfache derjenigen, mit der Glykokoll innerhalb der Zelle in Eiweißkörper inkorporiert oder abgebaut wird. Die Geschwindigkeit des Glykokoll-Einbaus wird sogar durch Erhöhung der intrazellulären Glykokoll-Konzentration erheblich vermindert. Es ist daher zweifelhaft, ob in diesen Zellen direkte Beziehungen zwischen Aminosäure-Transport und Eiweiß-Synthese bestehen. [VB 324]

Rundschau

Den Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen ^{16}O und ^{18}O bei der Rektifikation von leichtem und schwerem Wasser untersuchten P. Buertchi und M. Thürk. Zur Bestimmung der Trennparameter δ der Systeme $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ benutzten sie eine Raleigh-Destillationsapparatur¹⁾. Die Isotopenanalyse des Sauerstoffes geschah massenspektrometrisch an CO_2 , das mit den Wasserproben ins Austauschgleichgewicht gebracht worden war. δ ist temperatur-abhängig; er ist für das System $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ bei 100 °C um 10 %, bei 30 °C um 15 % kleiner als für das System $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$. Die Destillationsgeschwindigkeit (Heizleistung) ist ohne Einfluß auf die Größe von δ , ebenso die Verwendung von gewöhnlichem H_2O oder von solchem mit 1 % ^{18}O -Gehalt. Es wurde prinzipiell festgestellt, daß in Verbindungen, die zwei isotope Elemente enthalten, der Isotopen-Effekt des einen Elementes auf den Trennfaktor α ($\ln \alpha = \delta$) der Isotope des anderen Elementes von der gleichen Größe ist, wie der Isotopen-Effekt des zweiten Elementes auf den Trennfaktor der Isotope des ersten Elementes. (Helv. chim. Acta 43, 80 [1960]). — G. (Rd 179)

Mechanochemische Reaktionen, d. h. chemische Reaktionen bei mechanischer Einwirkung auf Festkörper, konnten H. Ballco und K. Peters mikrochemisch nachweisen: 1. Beim Ritzten eines Calcit-Kristalls entsteht in der Ritzspur teilweise Calciumoxyd bzw. -hydroxyd; der Beweis läßt sich durch Aufbringen eines Tropfens einer $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{MnSO}_4$ -Lösung führen (Schwarzfärbung infolge Bildung von Braunstein und metallischem Silber bei Gegenwart von OH^- -Ionen). 2. Beim Verreiben von KCN und Schwefel entsteht Rhodanid; Beweis durch Antüpfeln mit schwach saurer FeCl_3 -Lösung. 3. Beim Verreiben von Eisen-Pulver mit Schwefelblume bildet sich Eisensulfid; nach Ansäuern kann H_2S mit Bleiacetapapier nachgewiesen werden. (Mikrochim. Acta 1960, 291). — Ko. (Rd 216)

Den Sauerstoff-Transport durch Hämoglobin-Lösungen untersuchte P. F. Scholander. Er fand, daß die Geschwindigkeit, mit der Stickstoff durch eine Hämoglobin-Lösung diffundiert, in linearer Beziehung zum Druckgefälle steht, wogegen die Geschwindigkeit

¹⁾ Lord Raleigh, Phil. Mag. 4, 521 [1904].

des Sauerstoff-Transportes in Abhängigkeit von der Hämoglobin-Konzentration erhöht ist. Während das Verhältnis der Diffusions-Geschwindigkeiten durch Wasser, Blutplasma oder Methämoglobin-Lösungen unabhängig vom Druckgefälle $v_{\text{O}_2}:v_{\text{N}_2} = 56:100$ beträgt, erreicht es bei Hämoglobin-Lösungen Werte bis zu 400:100. Ein ähnliches Verhalten zeigen Myoglobin und einige andere Pigmente. Daraus ist zu schließen, daß Hämoglobin *in vitro* aktiv Sauerstoff transportieren kann, vermutlich, indem es den Sauerstoff an der Seite hohen Druckes bindet, ihn von Molekül zu Molekül „weiterreicht“ und an der Seite niedrigen Druckes wieder abgibt. (Science [Washington] 131, 585 [1960]). — Hg. (Rd 204)

Die Synthese des Vanadium-hexacarbonyls, $\text{V}(\text{CO})_6$, gelang G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, P. Corradini und G. Allegra. Die Verbindung ist das erste bisher bekannte Carbonyl eines Zwischenschalenelements, das nicht der 6.-8. Gruppe des Periodensystems angehört und ist gleichzeitig das erste Beispiel eines paramagnetischen Metall-carbonyls. Es ist sauerstoffempfindlich, leicht sublimierbar, zersetzt sich bei 60–70 °C unter Bildung eines Vanadium-Spiegels und wird in indifferenten organischen Lösungsmitteln langsam unter CO-Abgabe zersetzt, während Elektronendonatoren eine rasche Dismutation bewirken. Mit Nickel-orthophenanthrolin-chlorid reagiert es unter Bildung des Hexacarbonylvandats des Orthophenanthrolin-nickels: $[\text{Ni}(\text{o-Phenanthroline})_3]^{2+}[\text{V}(\text{CO})_6]^{2-}$. Das $\text{V}(\text{CO})_6$ ist monomer und es besitzt, im Gegensatz zu allen anderen Metall-carbonylen, keine Edelgas-Konfiguration. Das orthorhombische Produkt besitzt eine dem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sehr ähnliche Elementarzelle. (Accad. Naz. dei Lincei, Rendiconti 27, Serie VIII, Heft 3–4 [1959]). — D'A. (Rd 184)

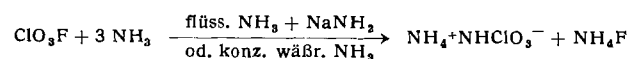
Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Bodenproben wird durch Aluminium, Phosphat, Silicat und Sulfat gestört. Die Störungen lassen sich nach C. H. Williams durch Zugabe von Lanthanchlorid weitgehend ausschalten. Im Falle von Aluminium ist ein mindestens 12,5-facher Überschuß an Lanthan nötig. Die Bestimmung von Natrium, Kalium und Magnesium wird durch das Lanthan nicht gestört. (Analyt. chim. Acta 22, 163 [1960]). — Ko. (Rd 198)

Dicobalt-octacarbonyl, das bei der Oxo-Synthese eine wichtige Rolle spielt, ist nach Untersuchungen von P. Chini schon bei niedriger Temperatur leicht darstellbar, wenn man von zweiwertigen Kobalt-Verbindungen, wie dem 2-Äthyl-hexanoat oder dem Acetylacetonat, in Gegenwart von CO und H₂ ausgeht. Mit Lewis-Basen, etwa Methyl-äthyl-keton, Estern, Alkoholen und Aminen als Lösungsmittel gelingt die in homogener Phase stattfindende Reaktion schon bei Zimmertemperatur, während Kohlenwasserstoffe höhere Temperaturen erfordern. Die Reaktion ist direkt proportional der vorhandenen Menge an nullwertigem Kobalt (Co₂(CO)₈ + HCo(CO)₄) und folglich autokatalytischer Natur. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem H₂-Partialdruck zu, mit dem CO-Partialdruck ab. Entsprechend läßt sich in einer ebenfalls autokatalytischen Reaktion Nickel-carbonyl aus analogen Nickel-Salzen erhalten. (Chim. e Ind. [Milano] 42, 133, 137 [1960]). —D'A. (Rd 185)

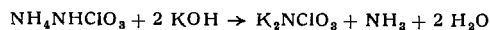
Die Existenz sehr schwacher Komplexe des Natriums konnten O. Jandzki und J. E. Wertz durch Kernresonanz-Messungen beweisen. Die ²³Na-Kernresonanzlinie einfacher Natrium-Salze, wie NaCl, NaJ, NaNO₃, NaClO₄, NaOOC-CH₃ usw., ist in wäßriger Lösung bis zu hohen Konzentrationen schmal und unverändert; erst bei sehr hohen Konzentrationen verbreitert sich die Linie, was auf einen Ersatz von H₂O-Molekülen in nächster Umgebung des Na⁺-Ions durch Gegenionen erklärt werden kann. Natrium-Salze mit komplexbildenden Anionen, wie Pyrophosphat, Äthylendi-amin-tetraacetat, Citrat u. ä., zeigen dagegen schon in wesentlich verdünnten Lösungen Linienverbreiterung und damit eine stärkere Wechselwirkung zwischen Na⁺-Ion und Anion, die auf die Ausbildung sehr schwacher Komplexe schließen läßt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 318 [1960]). —Ko. (Rd 199)

Darstellung, Eigenschaften und Struktur von SNF untersuchten O. Glemser, H. Richert und F. Rogowski. Durch Kochen von S₄N₄ mit AgF₂ in CCl₄, Kondensation des gasförmigen Reaktionsgemischs bei -78 °C und Tieftemperaturfraktionierung konnten größere Mengen reines SNF isoliert werden. Daneben entstanden NSF₃, SF₆, SF₄, SO₂F₂, SOF₂, SiF₄, COF₂, CCl₃F, SO₂ und andere Produkte. SNF ist eine instabile gasförmige Verbindung, die sich bei Raumtemperatur mit Glas umsetzt. SNF verdichtet sich bei 0,4 °C zu einer gelben Flüssigkeit, die bei ca. -89 °C erstarrt. Hydrolyse mit Wasser gibt als Endprodukte Sulfid, Fluorid und NH₄⁺. Die Atomabstände wurden durch Elektronenbeugung bestimmt: SN: 1,59 ± 0,05 Å, NF: 1,42 ± 0,05 Å, Winkel SNF, 120 ± 5°. (Naturwissenschaften 47, 94 [1960]). —Ma. (Rd 181)

Perehloräure-amid entsteht nach H. C. Mandell und G. Barth-Wehrenalp durch Ammonolyse von Perehloräurefluorid in Form seines Ammonium-Salzes. Die Reaktion wird durch Natriumamid be-



schleunigt. Sek. Kalium-perehloramid läßt sich isolieren, indem man das Salz durch Zugabe überschüssiger, konz. alkoholisch-wäßriger KOH-Lösung zur Ammonolyse-Lösung fällt.



Bei Anwendung eines geringeren Überschusses an KOH entsteht das primäre Salz, KNHClO₃. Analog erhält man die Cäsium-Salze. Die sekundären Salze sind isomorph mit den entsprechenden Sulfaten, die primären nahezu isomorph mit den entspr. Perehloraten. Die Dissoziationskonstanten der Säure H₂N-ClO₃ konnten durch potentiometrische Titration des sek. Kalium-Salzes mit HCl zu K₁ = 3,0 · 10⁻⁶, K₂ = 1,1 · 10⁻¹² bestimmt werden. Die weißen, nicht hygroskopischen, bis über 300 °C stabilen Salze explodieren bei Stoß oder in einer offenen Flamme. (J. inorg. nucl. Chem. 12, 90 [1959]). —Ko. (Rd 200)

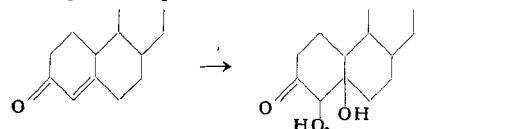
Die Photosensibilisierung der Zimtsäureester von Cellulose und Polyvinylalkohol untersuchten L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen und J. F. Wright. UV-Strahlung vernetzt diese Ester bis zur völligen Unlöslichkeit, durch eine Vielzahl von Typen organischer Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Amino- und Nitro-Verbindungen, Ketone, Cyanine, Benzothiazole usw.) wird die Reaktion aktiviert. Bestimmte Gruppierungen inhibieren die Sensibilisierung, z. B. Nitroso-, Hydrochinon- und p-Aminophenol-Derivate, Wechselwirkung zwischen benachbarten funktionellen Gruppen (Wasserstoff-Brücken), Reduktionsmittel usw. Es wurden einige hundert organische Verbindungen auf ihre Aktivität geprüft; die Sensibilisierung wurde gemessen (Empfindlichkeitswert „S“) durch photographische Sensitometrie. Spektrogramme von Polymer-Sensibilisator-Mischungen lassen erkennen, daß sich die Empfindlichkeit bei Zunahme von S gegen den sichtbaren

Teil des Spektrums verschiebt, d. h. bei Zunahme von S kommt es zu einer Zunahme der Wirkung des längerwelligen Lichtes. (J. appl. Polymer Sci. 2, 302, 308 [1959]). —Gä. (Rd 177)

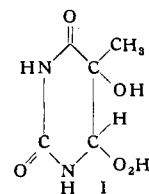
Kristalline N,N-disubstituierte Polyacrylamide synthetisierten D. J. Attfield, K. Butler, A. T. Radcliffe, P. R. Thomas, R. A. Thompson und G. J. Tyler durch anionische Polymerisation mit Katalysatoren wie Li-Alkylen in Kohlenwasserstoff-Medien. Die Polymerisation von N,N-Di-n-butylacrylamid in Hexan mit Li-Butyl als Katalysator ist ein seltenes Beispiel einer homogenen stereospezifischen Polymerisation, bei der Monomeres, Katalysator und Polymeres alle löslich sind. Der Mechanismus der Stereoregulierung ähnelt in verschiedener Hinsicht dem der cis-Polyisopren-Polymerisation mit Li-Alkyl-Katalysatoren. Der größte Unterschied zwischen den durch freie Radikal-Polymerisation erhaltenen ataktischen N,N-disubstituierten Acrylamiden und den taktischen besteht in den mindestens 200 °C höheren Schmelzpunkten und in der meist geringeren Löslichkeit der letzteren. Die taktischen Polymeren werden auch rascher hydrolysiert. (Chem. and Ind. 1960, 263). —Ma. (Rd 180)

Eine Farbreaktion zur Unterscheidung von Methacrylsäureharzen und Acrylsäureharzen gibt E. B. Mano an. Man depolymerisiert durch trockene Destillation etwa 0,5 g Probe, gibt zu dem Kondensat des Monomeren einige ml Salpetersäure (d = 1,4) und erwärmt bis die wasserklare Lösung eine gelbe Färbung annimmt. Man läßt abkühlen, setzt die Hälfte des Volumens an Wasser zu und gibt dann Zinkpulver oder Natriumnitrit hinein. Falls Methacrylsäureharze in der Probe vorhanden sind, entsteht sofort eine Blaufärbung, die mit Chloroform extrahiert werden kann. Bei Zink-Überschuß verschwindet die Blaufärbung. (Analytic. Chem. 32, 291 [1960]). —Bd. (Rd 223)

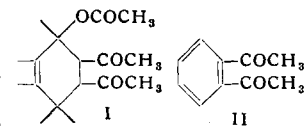
Bei strahlenchemischen Reaktionen organischer Verbindungen haben G. Scholes und Joseph Weiss vielfach beobachtet, daß in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff α-Hydroxy-β-hydroperoxyde entstehen. Da der Kreis der untersuchten Substanzen sehr groß ist und auch eine Reihe von biologisch wichtigen Stoffen so reagieren kann, nehmen sie an, daß die Bildung solcher Verbindungen gerade bei strahlenbiologischen Reaktionen wichtig sein kann. Aus dem Kreis der untersuchten Substanzen seien folgende herausgegriffen: Aus Propylen entsteht mit einem G-Wert (gebildete Moleküle pro 100 eV absorbiertener Energie) von 2,6 das 2-Hydroperoxy-n-propanol. Desoxycorticosteron und Cortison reagieren in gleicher Weise an der zur Carbonyl-Gruppe konjugierten Doppelbindung:



Auch Purine liefern solche Verbindungen; durch Vergleich mit auf anderem Wege erhaltenem Material konnte gezeigt werden, daß z. B. Thymin 5-Hydroxy-4-hydroperoxythymin(I) liefert. Ähnlich reagieren Uracil und Cytosin. Die Verbindungen setzen aus KJ Jod frei (schneller als H₂O₂), reagieren aber nicht mit Katalase. (Nature [London] 185, 305 [1960]). —Wo. (Rd 182)

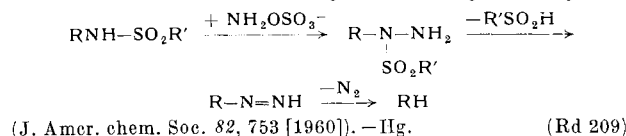


Die Darstellung von o-Diacetylbenzol durch Diels-Alder-Reaktion gelang E. Maekawa. 1-Acetoxybutadien-(1,3) gibt mit α,β-Diacetyl-äthylen beim Kochen in Äthanol bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in 82% Ausbeute das Addukt 1-Acetoxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-diacetylbenzol (Kp₁₂ = 156–159 °C) (I). Diese Verbindung geht beim Erhitzen mit Schwefel auf 160–180 °C in ein gelbes Öl über, dessen Kp_{0,50} = 105 °C mit dem von Diacetylbenzol (II) übereinstimmt. Aus 25 g (I) wurden 18 g des gelben Öles gewonnen, das bei langem Stehen (1 Jahr) im Eisschrank in Nadeln vom Fp = 37 °C (Literatur: 38 °C) überging. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 205 [1960]). —Ost. (Rd 220)

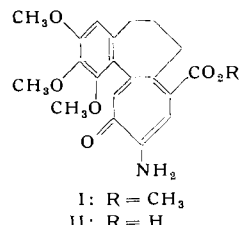


Die reduktive Desaminierung prim. aliphatischer Amine, für die es bisher kein direktes Verfahren gab, gelingt nach A. Nickon und A. Sinz, wenn man das Sulfonamid-Derivat des Amins in wäßrig-äthanolischer Natronlauge mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure, H₂NOSO₃H, zum Sieden erhitzt und dabei destilliert. Der aus dem Amin entstandene Kohlenwasserstoff läßt sich mit CCl₄ aus dem Destillat extrahieren. Die Ausbeuten schwanken zwischen 10 und 81%. Da unverändertes Sulfonamid zurückgewonnen werden kann,

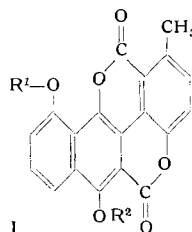
berechnet man die Ausbeute auf tatsächlich umgesetztes Material und erhält dann in allen Fällen mindestens 72 %. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich durch folgende Gleichung wiederzugeben:



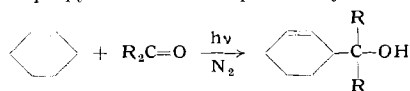
Die selektive Spaltung von Carbonsäure-methylestern mit LiJ verwendeten F. Ehringer, J. Schreiber und A. Eschenmoser zur Hydrolyse des tricyclischen Esters (I) zur freien Carbonsäure (II) unter Erhaltung der Aminotropion-Gruppierung. In alkalischem Medium wird unter den für die Verseifung der Carbomethoxy-Gruppe notwendigen Reaktionsbedingungen die Aminotropion-Gruppierung zum freien Tropolon gespalten. Die saure Hydrolyse des Esters gelingt überhaupt nicht, wogegen man II durch 2 h Erhitzen von I in Pyridin mit einem großen Überschuß von LiJ in hoher Ausbeute erhält. Bei Modellversuchen mit 3 β -Acetoxy- Δ^5 -cholensäure-methylester ergab sich, daß das gleiche Verfahren auch zur selektiven Verseifung von Carbomethoxy-Gruppen neben äquatorial gebundenen, hydrolytisch leicht spaltbaren Acetoxy-Gruppen geeignet ist. (Helv. chim. Acta 43, 113 [1960]). —Hg. (Rd 208)



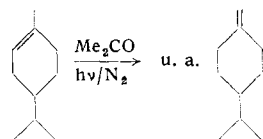
Die Struktur von Chartreusin, einem glykosidischen Antibiotikum aus *Streptomyces*, haben E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm und Hans Schmid untersucht. Auf Grund ausgedehnter Abbauprobe und eingehender IR- und UV-spektroskopischer Untersuchungen konnte dem Chartreusin die Struktur I zugeordnet werden. I (R' = D-Digitalose-D-Fucose; R² = H), Fp = 184–185 °C, $[\alpha]_D^{20} = +128^\circ$ (Py). Der der freien Hydroxyl-Gruppe benachbarte Lacton-Ring ist mit dieser intramolekular cheliert (IR-Spektrum), wie durch Methylierung bewiesen wurde. Beim Behandeln des Aglykons mit Alkali tritt Hydrolyse und Decarboxylierung des chelierten Lacton-Ringes ein. Mit der vollständigen Aufklärung des Disaccharid-Teiles sowie der Struktur verschiedener Hydrierungsprodukte sind die Autoren noch beschäftigt. Ebenso wird die Frage der Biosynthese des Antibiotikums noch experimentell geprüft. (Helv. chim. Acta 43, 58 [1960]). —Gä. (Rd 178)



Tertiäre Alkohole ergab die Reaktion photochemisch angeregter Carbonyl-Verbindungen mit allylischen Olefinen wie P. DeMayo, J. B. Stothers und W. Templeton fanden. Bei der Reaktion, die über Allyl-Radikale verlaufen dürfte, entstehen die tert. Alkohole in Ausbeuten von 30 %, z. B. aus Cyclohexen und Aceton, Diäthylketon und Dipropylketon. Mit Propionaldehyd wird der entspr.



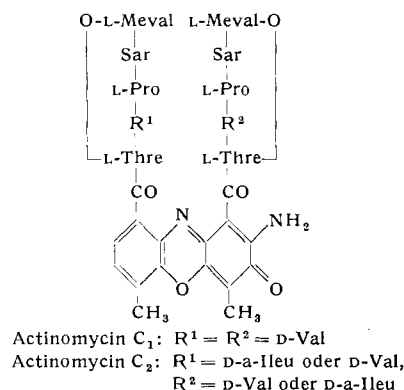
sek. Alkohol erhalten, daneben aber noch ein Keton. Daß die Reaktion über die Allylradikale als Zwischenstufe verläuft, schließen die Autoren aus der Beobachtung, daß als Nebenprodukt stets Dicyclohexenyl gefunden wird bzw. in Gegenwart von Sauerstoff das 3-Hydroperoxy-cyclohexen-(1). Dafür spricht auch die Bildung von Menth-1(7)-en bei der entsprechenden Reaktion von Carvomenthen und Aceton. (Proc. chem. Soc. [London] 1960, 72). —Wo. (Rd 214)



Die Fähigkeit einiger Phenole als Radikalfänger, 'scavenger', wirken zu können, untersuchten P. Venker und H. Herzmann, wobei als Test die Reaktion mit dem stabilen Radikal Diphenylpicrylhydrazyl diente (Entfärbung der violetten Radikalfarbe). Nur aromatische Hydroxy-Verbindungen mit mindestens zwei in o- oder p-Stellung befindlichen OH-Gruppen zeigen Radikalfängercharakter, der durch Gegenwart einer Carboxyl-Gruppe verstärkt wird. Beispiele: Gallussäure-propylester: 10 sec; Gallussäure: 15 sec; Pyrogallol, Extinktionsabnahme auf die Hälfte nach 1,3 min; Hydrochinon: 65,5 min; Brenzkatechin: 81,5 min. Besonderes Interesse kommt diesen Verbindungen auch im Hinblick auf ihre Strahlenschutz-wirkung zu. (Naturwissenschaften 47, 133 [1960]). —Ma. (Rd 212)

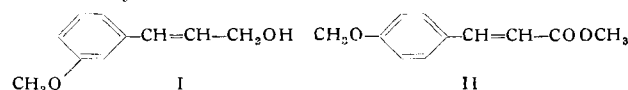
Halluzinosen bei chronischem Analgetica-Mißbrauch beobachtete D. Stöwsand bei zwei Patienten, die drei Jahre lang täglich vier bis neun Tabletten Temagin® und/oder Optalidon® genommen hatten, um Kopfschmerzen oder Schmerzen durch eine Hüft- und Kniegelenksarthrose loszuwerden. Beide Patienten hörten Stimmen, die sie bedrohten, und andere, die sie gegen diese Drohungen in Schutz nahmen. Nach Entzug der Mittel hörten die Halluzinationen allmählich auf und die Patienten verhielten sich wieder normal. Beide gaben an, daß sie durch Einnahme der Medikamente nicht nur den Schmerz beseitigen wollten, sondern, nachdem sie die leicht euphorisierende Wirkung der Mittel erfahren hatten, auch eine Leistungssteigerung herbeiführen wollten. (Dtsch. med. Wschr. 85, 546 [1960]). —Hg. (Rd 205)

Die Aminosäure-Sequenz von Actinomycin C₁ und C₂ klärten H. Brockmann, P. Boldt und H.-S. Petras auf. Durch kombinierte Säure- und Alkali-Hydrolyse wurden aus Actinomycin C₁ und C₂ Abbauprodukte gewonnen, deren Aminosäure-Gehalt zusammen mit früheren Befunden auf folgende Formeln schließen läßt:



Nicht geklärt ist bisher die Lage der Lacton-Gruppen. Statt mit dem Threonin-Rest der gleichen Peptid-Kette könnte der N-Methylvalin-Rest auch mit dem Threonin der anderen Kette verestert sein. (Naturwissenschaften 47, 62 [1960]). —Hg. (Rd 210)

Zur Biosynthese von Lignin aus Glucose in wachsendem Fichtenholz. K. Freudenberg und Mitarb. konnten zeigen, wie aus Coniferyl-, Sinapyl- und Cumaralkohol, den wichtigsten Bausteinen des Lignins, durch enzymatische Dehydrierung Dimerisationsprodukte entstehen, aus denen im weiteren Verlauf höhermolekulare Lignin-Produkte gebildet werden. Der Arbeitskreis von F. F. Nord beobachtete, daß *Lentinus lepideus*, ein Pilz, der die Fähigkeit besitzt Cellulose abzubauen, aus Glucose p-Methoxy-zimtsäureester synthetisieren kann. Als Zwischenstufen wurden u. a.



Sedoheptulose, Shikimisäure und Hydroxy-phenyl-brenztraubensäure festgestellt. Die gleichen Zwischenstufen treten bekanntlich bei der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren auf.

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Methoxy-zimtsäureester (II) einerseits und dem Coniferylalkohol (I) sowie den anderen Lignin-Bausteinen andererseits nahm Nord an, daß die Biosynthese des Esters (II) und die der Lignin-Bausteine auf sehr ähnliche Weise vor sich gehe. Wenn man markierte Shikimisäure in wachsende Zuckerrohrpflanzen einbringt, dann findet man ihre Aktivität im Lignin bzw. dem daraus durch oxydativen Abbau erhaltenen Vanillin wieder. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man aber auch, wenn man eine Lösung mit markierter Glucose einem wachsenden Fichtenstämmchen einverleibt. Wird das Bäumchen nach 4 Wochen gefällt, dann findet man den größten Teil der Aktivität in den Zell-Lagen in der Nähe des Cambiums, in dem nach Freudenberg die Lignin-Bildung stattfindet, und nach Isolierung des Lignins in dem daraus durch Abbau gebildeten Vanillin. Versuche mit in den C-Atomen 1 und 6 markierter Glucose ergaben, daß das C-Atom 6 in stärkerem Maße in den aromatischen Ring eingebaut wird als das C-Atom 1. Im Vanillin wurde die stärkste Aktivität in den C-Atomen 2, 6, 7 und 8 gefunden. Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen, die bei der Biosynthese der Shikimisäure und von II gemacht wurden. Damit ist bewiesen, daß die Pflanze in der Lage ist, aus Glucose Lignin aufzubauen und daß der Weg über die gleichen Zwischenstufen führt, wie bei der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren und bei der Biosynthese des p-Methoxy-zimtsäureesters durch *Lentinus lepideus*. (S. N. Acerbo, W. J. Schubert u. F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 82, 735 [1960]). —X. (Rd 183)