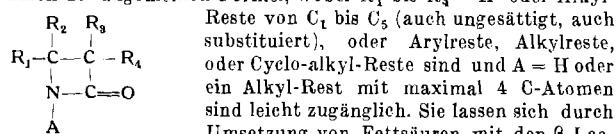


W. FRANK, Frankfurt-Höchst: Über die Herstellung und die anwendungstechnischen Eigenschaften einiger Kondensationsprodukte von Fettsäuren mit Aminocarbonsäuren.

Kondensationsprodukte von Fettsäuren aller Art mit β -Lactamen der allgemeinen Formel, wobei R_1 bis R_4 = H oder Alkyl-



R. BRUN, Genf: Beitrag zur Studie der experimentellen Depigmentierung.

Die depigmentierende Wirkung des Hydrochinon-monobenzyläthers ist bekannt. Die Untersuchung weiterer Diphenole, substituierter Diphenole und im Handel erhältlicher Antioxydantien auf ihre depigmentierende Wirkung zeigte, daß lediglich der Hydrochinon-monomethyläther ebenfalls eine gute depigmentierende Wirkung besitzt. Bei der Depigmentierung wird zuerst die Basalschicht der Epidermis depigmentiert, die obersten Zelllagen depigmentieren sich als letzte. Bei vollständiger Depigmentierung der Epidermis finden sich immer noch Chromatophoren in der Cutis. Wird die depigmentierende Behandlung abgesetzt sobald die Epidermisddepigmentierung vollständig ist, so beginnt die Repigmentierung bereits in den nächsten Tagen. Wird die depigmentierende Behandlung länger als notwendig fortgesetzt (z. B. doppelt so lange), dann folgt die Repigmentierung erst nach Wochen und Monaten.

Bei nach 5 tägiger Behandlung schon fast vollständig depigmentierter Meerschweinchenzitzen-Epidermis fällt die Dopa-Reaktion positiv aus. Nach 30 tägiger Behandlung ist sie negativ.

Es wurden einfache Versuche mit Kartoffeltyrosinase in vitro vorgenommen. Die beiden Hydrochinon-Derivate reagieren mit der Tyrosinase. In einer ersten Phase treten die Hydrochinon-Derivate mit den natürlichen Substraten in Konkurrenz. Als Endprodukt der Tyrosin-Tyrosinase-Reaktion in Anwesenheit der Monoäther des Hydrochinons entsteht ein roter, wasserlöslicher, stabiler Stoff. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Verbindung, die sowohl das oxydierte Tyrosin (vor dem Indol-Ringschluß), als auch den oxydierten Monoäther enthält.

F. KEIL, Berlin: Die Quellung des Haares in Kaltwellmitteln; Untersuchungen im polarisierten Licht.

Das Haar verhält sich im polarisierten Licht wie ein optisch einachsiger Kristall, d. h. es zeigt senkrecht zur Wuchsrichtung beobachtet lebhafte Interferenzfarben, die von der Dicke und den Brechzahlen abhängig sind.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Quellung die Polarisationsfarben in solche niedriger Ordnung übergehen. Bei dem Größerwerden des Durchmessers ist das nur mit einer Angleichung der Brechzahlen aneinander zu erklären. Das Haar wird mehr und mehr isotrop. Die Spindelzellen der Rinde bildenden „Tonofibrillen“ oder die Keratinmoleküle desorientieren sich. An der allmählichen Änderung der Interferenzfarben wird das Eindringen der Flüssigkeiten im submikroskopischen Bereich sichtbar bzw. erkennbar. Zu den Versuchen sind neben Wasser und Ammoniak als Vergleichungssubstanzen Lösungen verschiedener Mercapto-Verbindungen, die mit Ammoniak auf pH-Werte von 3,7 bis 9,7 eingestellt sind, verwendet worden.

Die Quellung bei niedrigen pH-Werten verläuft langsamer und ist stark von der Porosität, von Fehlstellen und von mechanischen und chemischen Schädigungen abhängig. Unter pH 9,4 verläuft sie in Kaltwellösungen ähnlich der in Wasser. Man findet Stellen mit differenziertem Quellvermögen. Die Flüssigkeiten dringen im Innenbogen des gekrümmten Haars leichter ein als im Außenbogen. Stellen schneller Farbänderung deuten auf Hohlräume und stärkere Beschädigungen hin.

Kaltwellösungen, die Mercapto-Verbindungen enthalten und einen pH-Wert über 9,4 haben, dringen im Gegensatz dazu von allen Seiten schnell und gleichmäßig in das Haar ein. Mit dem Größerwerden des Durchmessers schieben sich zwei scharf abgegrenzte Zonen, von beiden Rändern ausgehend, in das Innere des Haars vor. Es nimmt dabei eine einheitliche hellgelbe Interferenzfarbe niedriger Ordnung an. Unterbricht man in diesem Stadium die weitere Quellung durch Hydroperoxyd und/oder eine schwache Säure, dann erscheinen im Innern des Haars wieder Farben höherer Ordnung. Stärker ist der Effekt mit Formaldehyd. Im trockene-

nen Haar findet man die ursprünglichen Interferenzfarben wieder. Im länger gequollenen Haar sieht man bei der Nachbehandlung keine Polarisationsfarben höherer Ordnung.

H. WILMSMANN, Darmstadt: Messungen zur spektralen Remission oxydatischer Färbungen.

Für die Beurteilung oxydatischer Haarfärbungen ist die Verwendung teilweise ergrauter Haare als Prüfmateriale notwendig, um die Färbung, die sich aus der Oxydationsfarbstoff-Komponente einerseits und der durch das Färbemittel aufgehellten Melaninkomponente andererseits zusammensetzt, vollständig beurteilen zu können. Es wurde eine Methode zur Messung der Farbempfindung und des Farbreizes oxydatischer Färbungen, insbesondere Haarfärbungen, mit Hilfe des Remissions-Spektralphotometer Zeiss-Erepho ausgearbeitet. Remissionsmessungen bei Oxydationsfärbungen auf Wollgewebe, Büffelhaar und mittelblondem Menschenhaar lassen die in der Haarfärbapraxis bekannten Gesetzmäßigkeiten deutlich erkennen.

Die Kubelka-Munk-Funktion besitzt auch bei Oxydationsfärbungen in niedrigen Konzentrationsbereichen Gültigkeit, so daß die Bestimmung der in gefärbten Fasern vorliegenden Konzentration der Oxydationsfarbstoffe über den Remissionsgrad möglich ist. Infolge der komplizierten Zusammensetzung handelsüblicher Haarfärbemittel ist der analytische Wert der Kubelka-Munk-Funktion bzw. von Remissionsmessungen jedoch gering. [VB 376]

Internationales Symposium über Membrantransport und Metabolismus

22. bis 27. August 1960 in Prag

Das Symposium wurde von der tschechischen Akademie der Wissenschaften, im besonderen durch Prof. Kleinzeller und seine Mitarbeiter organisiert. Die etwa 60 Teilnehmer kamen aus 14 Ländern, hauptsächlich aus den USA, Großbritannien und der Sowjetunion. Aus dem umfangreichen Material, das vorgetragen und diskutiert wurde, sei das wichtigste aufgezählt¹⁾.

Das Grundproblem aller biologischer Transportmechanismen ist die Verknüpfung (skalarer) chemischer Reaktionen mit (vektoriellen) Transportvorgängen. Neue Gesichtspunkte steuerten vor allem Mitchell (Cambridge, England) und Kedem (Rehovoth, Israel) bei. Sie hoben u. a. hervor, daß entgegen den bisherigen Auffassungen eine direkte Koppelung skalarer und vektorieller Vorgänge in einem anisotropen Medium grundsätzlich möglich ist. Dementsprechend kann eine enzymatisch gesteuerte Reaktion zu einer makroskopisch faßbaren Stoffverschiebung (Transport) führen, wenn z. B. die Enzymmoleküle — etwa innerhalb einer trennenden Membran — einheitlich orientiert sind. Bei dieser Gelegenheit legten Kedem und Katchalsky (Rehovoth, Israel) die Zweckmäßigkeit der auf den Onsagerschen Prinzipien aufgebauten „irreversiblen Thermodynamik“ für alle Transport- und Permeabilitätsvorgänge dar. Russische Autoren, insbesondere Troschin (Leningrad) und seine Schule, verteidigten die bekannte Auffassung, daß die intrazelluläre Anreicherung von Molekülen und Ionen nicht auf aktiven Transportmechanismen, sondern auf Adsorption an intrazelluläre Bestandteile beruhe. Diese Theorie, die z. Zt. nur wenige Anhänger hat, wurde vor allem von Convey (Dublin), Keynes (Cambridge, England) und Solomon (Boston, USA) kritisiert.

Im speziellen Teil des Symposiums wurde zunächst der Transport von Ionen und Wasser durch zelluläre und biologische Membranen behandelt. U. a. wurden experimentelle Anhaltspunkte dafür beschrieben, daß die Energie für derartige Ionentransportvorgänge unmittelbar aus energiereichen Phosphaten stammt. So konnte Keynes durch Mikroinjektion von ATP und Argininphosphat in die Nervenfaser den durch Entkoppler der oxydativen Phosphorylierung gehemmten Natriumtransport reaktivieren. Nach den Beobachtungen von Skou (Aarhus, Holland) und Post (Nashville, USA) existiert in den Membranen von Zellen und Nervenfasern ein ATP-spaltendes Enzym, welches durch Na-, K- und andere einwertige Ionen aktiviert wird und höchstwahrscheinlich an dem Transport dieser Ionen direkt beteiligt ist. Hokin (Madison, USA) fand, daß in den Salzdrüsen der Albatrosvögel die Stimulation der NaCl-Sekretion durch Acetylcholin mit einer Steigerung des Phosphat-turnovers in der Phosphatidsäure dieses Gewebes verknüpft ist. Er hält auf Grund dieser und anderer Befunde die Phosphatidsäure für den „Träger“ der Na-Ionen und nimmt an, daß der Transport durch cyclische Spaltung und Synthese der Phosphatidsäure zustandekommt. Die Hefezelle verfügt nach Rothstein (Rochester, USA) über drei Transportsysteme für Ionen, nämlich für Na-Ionen aus der Zelle heraus und für K- sowie für Phosphat-Ionen in die Zelle hinein. Im letztgenannten Transportsystem spielt das Mg-Ion eine besondere Rolle.

¹⁾ Ein Buch, das alle Vorträge und Diskussionsbemerkungen enthält, wird in Kürze erscheinen.

Im Anschluß an die Elektrolyte wurde der Transport von Kohlenhydraten, insbesondere Monosacchariden, in rote Blutkörperchen, in Muskelzellen, in Bakterien, in Hefezellen und durch die Darmschleimhaut besprochen. Untersuchungen an Muskelzellen von Park (Nashville, USA) und seiner Schule zeigten eindeutig, daß der Durchtritt der Glucose durch die Zellmembran und die anschließende Phosphorylierung durch die Hexokinase zwei verschiedene und voneinander trennbare Vorgänge sind. In der Abwesenheit von Insulin wird die Geschwindigkeit des Zuckerstoffwechsels vom Durchtritt durch die Zellmembran begrenzt. Da Zusage von Insulin den Durchtritt des Zuckers durch die Zellmembran beschleunigt, wird unter diesen Umständen bei steigender Zuckerkonzentration im umgebenden Medium schließlich die Phosphorylierung des Zuckers geschwindigkeitsbestimmend. Randle (Cambridge, England) führte aus, daß außer durch Insulin auch durch Anaerobiosen und durch Gifte, welche die oxydative Phosphorylierung hemmen, der Zuckertransport in die Muskelzelle beschleunigt wird. In Bakterienzellen werden bestimmte Disaccharide direkt, andere nach vorheriger Spaltung in Monosaccharide transportiert (*Sols*, Madrid). Nach Képés (Paris) soll Coenzym A am Transport von Glucosiden in die Bakterienzelle beteiligt sein. Lacko und Burger (Prag) fanden einen Austauschmechanismus für Monosaccharide in der Erythrocyten-Membran, welcher im Gegensatz zum Transport auch in der Kälte wirksam ist. Crane (St. Louis, USA) untersuchte die Spezifität des Zuckertransports

durch die Darmzschleimhaut und fand, daß eine freie Hydroxylgruppe an C-2 in D-Glucose für die Affinität zum Transportmechanismus unerlässlich ist. Versuche mit ^{18}O zeigten, daß der Sauerstoff dieser Hydroxylgruppe während des Transports nicht ausgetauscht wird. Die Resorption der Zucker durch die Darmzschleimhaut erwies sich ferner als von einem gleichzeitig stattfindenden aktiven Natriumtransport durch die Darmzschleimhaut abhängig.

In der Sitzung über den Transport von Aminosäuren in Zellen und durch Schleimhäute berichtete Christensen (Ann Arbor, USA) über den Einfluß von Hormonen, insbesondere Östrogenen, auf den in-vitro-Transport von Aminosäuren und Harnsäure. Heinz (Frankfurt) besprach den Energieverbrauch des Glycin-Transportmechanismus in Ehrlich-Asciteszellen. Er erwähnte neuere Versuche, deren Ergebnisse eine enge Beziehung zwischen Kalium- und Aminosäuretransport in diesen Zellen in Frage stellen. Nach Smyth (Sheffield, England) bestehen in der Darmzschleimhaut neben den bekannten Mechanismen für Aminosäureresorption möglicherweise auch spezielle Transportmechanismen für Oligopeptide. Quastel (Montreal, Canada) beschrieb Untersuchungen, welche zeigten, daß der Aminosäure-Transport in Ehrlich-Asciteszellen durch Antisera gestört werden kann. Da keine Störungen anderer Zellfunktionen in Erscheinung traten, handelt es sich vermutlich um einen direkten Effekt.

[VB 379]

Rundschau

Zur analytischen Trennung der Lanthaniden eignet sich die Fällungs-Papierechromatographie, eine Variante der Papierchromatographie: H. Nagai verwendet mit 8-Hydroxychinolin imprägniertes Papier und entwickelt die Nitrate von La, Ce und Pr nach der Rundfiltertechnik mit Isobutanol/wässr. Buttersäure. Die Lanthaniden reagieren mit dem 8-Hydroxychinolin in der Reihenfolge ihrer Schwerlöslichkeit und liefern gut getrennte, scharfe Ringe. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 715 [1960]). —Ko. (Rd 395)

Coesit, die SiO_2 -Hochdruckmodifikation, fanden E. C. T. Chao, E. M. Shoemaker und B. M. Madsen erstmals als natürliches Mineral im Sandstein eines Meteor-Kraters. Die Identifizierung gelang durch Vergleich der Pulverdiagramme von synthetischem und natürlichem Coesit. Eine chemisch angereicherte Probe war zu über 99 % rein. Da Coesit bei sehr schnellen Druckwellen (z.B. Atombomben-Explosionen) nicht entsteht, war das Auftreffen des Meteors vermutlich von einer länger dauernden Druckwelle begleitet. (Science [Washington] 152, 220 [1960]). —Ko. (Rd 396)

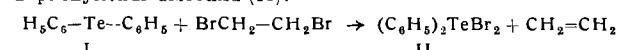
Sauerstoff beeinflußt die paramagnetischen Resonanzspektren stabiler Radikale. K. H. Haussler fand, daß methanolische Lösungen von Wursters Blau-Pechlorat, die unter Sauerstoffausschluß hergestellt worden waren, ein Spektrum mit kleinerer Linienbreite zeigen und daß gleichzeitig alle theoretisch zufordernden 325 Feinstrukturkomponenten voll aufgelöst werden. Vom Diphenyl-pikrylhydrazyl konnte Y. Deguchi unter den gleichen Umständen ein völlig anderes als das übliche 5-Linienspektrum erhalten — dieses war in einer großen Zahl von Feinstrukturkomponenten, deren Analyse noch nicht gelang, verborgen. Da bei Belüftung der Lösungen die bekannten Spektren entstehen, beruht die mangelhafte Feinstrukturaufspaltung unter geeigneten Umständen offenbar auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Radikale mit dem paramagnetischen Sauerstoff. (K. H. Haussler, Naturwissenschaften 47, 251 [1960]; Y. Deguchi, J. chem. Physics 32, 1584 [1960]). —Wo. (Rd 413)

Zur dynamisch-mechanischen Messung von \overline{M}_n an Polymeren in festem Zustand arbeiteten W. P. Cox, R. A. Isachsen und E. H. Merz eine neue Methode aus. Die Bestimmung des Zahlenmittels des Molekulargewichtes, \overline{M}_n , nichtfraktionierter Polymere in Lösungen stößt auf beträchtliche Schwierigkeiten, bzw. gibt nicht notwendigermaßen einen Wert, der auch für den Festkörper unbedingt gültig ist. Es wird nun eine Methode beschrieben, die sowohl die Messung der mechanischen Eigenschaften als auch die Bestimmung von \overline{M}_n gleichzeitig ermöglicht und mit Hilfe eines dynamischen Torsionspendels durchgeführt wird. Bei den Versuchen mit ataktischem und isotaktischem Polystyrol wurde gefunden, daß der Wert des Minimums für das logarithmische Dekrement der Dämpfung, δ_m , oberhalb der Glastemperatur mit dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes, das durch osmotische Messungen an verdünnten Lösungen ermittelt wurde, durch die Beziehung $\overline{M}_n = (\delta_m)^{-1,9} \cdot 10^5$ verknüpft ist. Trägt man δ gegen die Temperatur auf, so kann aus dieser Kurve direkt das Verhältnis M_v/M_n bestimmt werden. (J. polymer Sci. 44, 149 [1960]). —Do. (Rd 411)

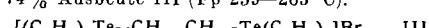
Kurzlebige Zwischenprodukte bei strahlenchemischen Reaktionen untersuchten M. S. Matheson und L. M. Dorfman durch Blitzspektroskopie. Eine Xenonblitzlampe (Blitzdauer: Halbwertszeit 10 μsec) wurde mit Hilfe einer Kondensatorbatterie und einem Thyratron entladen und das Licht nach einem Weg von 32 cm durch die Meßzelle mit einem Gitterspektrographen zerlegt. Die Meßzelle wurde mit einem 15-MeV-Linearbeschleuniger mit 5 μsec Pulsdauer bestrahlt. In sorgfältig entgasten Lösungen ließen sich die Spektren folgender Zwischenprodukte feststellen: 0,01 m Benzylchlorid in Cyclohexan: Benzylradikale; 0,01 m Allylchlorid oder Allylalkohol in dreifach destilliertem Wasser: Allylradikale. Cyclohexadien in Cyclohexan: kein eindeutiges Ergebnis. Kaliumjodid (0,007 m) in Wasser: J_2^- und J_3^- -lonen. 0,04 Kaliumbromat in Wasser: Bromtrioxyd und Brommonoxyd. (J. chem. Physics 32, 1870 [1960]). —Wo. (Rd 414)

Thermisch stabile Polymere aus Perfluor-alkylamidinen stellte Herbert C. Brown durch Homopolymerisation von Perfluor-adipimidin oder Perfluorglutaramidin, sowie durch Copolymerisation dieser bifunktionalen Monomere mit Perfluor-alkylmonoamidinen her. Bei der Homopolymerisation entstehen unter Freisetzung von Ammoniak unschmelzbare Polymere, die an der Luft bis 350 °C beständig sind und durch starke Oxydationsmittel nicht angegriffen werden. Durch Copolymerisation entstehen je nach Zusammensetzung hochviscose Flüssigkeiten bis gummielastische Produkte mit der gleichen Beständigkeit. Die Struktureinheit dieser Substanzen besteht wahrscheinlich aus s-Triazinringen, die durch Perfluoralkylketten verknüpft sind. (J. polymer Sci. 44, 9 [1960]). —Do. (Rd 410)

Zur Debromierung vic. Dibromide eignen sich nach M. de Moura Campos und Mitarb. Diaryltelluride (I). Diphenyltellurid reagiert bei zweistündigem Kochen mit 1,2-Dibromäthan zu Äthylen und Diphenyltellur-dibromid (II):



Die Ausbeute an Olefin beträgt 86 % und liegt auch bei anderen 1,2-Dibromiden über 70 %. Aus II läßt sich I mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ regenerieren. Erhitzt man Dibromäthan und I nur leicht 30 min, so entsteht mit 74 % Ausbeute III (Fp 259–263 °C).



Weiteres Kochen von III mit Dibromäthan führt dann zu Äthylen und I. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 15, 5). —Hg. (Rd 407)

Zur Oxydation von Aminen zu Nitroso-Verbindungen fanden R. R. Holmes und R. P. Bayer ein einfaches Verfahren: Man läßt das Amin mit einem Gemisch aus Eisessig und 30-proz. H_2O_2 (5:1), dem etwas konz. H_2SO_4 als Katalysator zugesetzt werden kann, einige Zeit bei Raumtemperatur oder 35–40 °C stehen. Die Nitroso-Verbindung kristallisiert direkt aus. Je nach Art des Amins variiert die Ausbeute zwischen 20 und 90 %. Erhitzt man den Ansatz auf 80 °C, so bildet sich in guter Ausbeute die Nitro-Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3454 [1960]). —Hg. (Rd 405)