

peroxyd gegenüber dem Walker-Carcinosarkom der Ratte. Dieser Effekt beruht nicht auf der Maleinsäurekomponente. Als besonders wirksam erwies sich jedoch das Dihydroxy-dimethylen-peroxyd, das neben hoher in-vitro-Wirkung (Tabelle) auch am Ehrlichen Ascitescarcinom der Maus bis zu 100-proz. Hemmung des Tumorstadiums (Heilung) bewirkt. Auch die Derivate des Dihydroxy-dimethylen-peroxyds zeigen, je nach ihrer Struktur, tumor-hemmende Effekte bei Maus und Ratte.

Tabelle 1. Verhalten von drei organischen Persauerstoff-Verbindungen in cytostatischen Versuchsanordnungen

Versuchsanordnung	Histidin- peroxyhydrat	saures t-Butyl- maleinsäure- peroxyd	Dihydroxy- dimethylen- peroxyd
Inhibitor-Konz. für 50- proz. Glykolysehemmung Ascites-Krebszellen: a) in Puffer-Lsg.: b) in Ggw. v. 50 % Serum c) Hemmeffekt nach Vor- inkubation mit Nicotinamid	5·10 ⁻⁴ m 1·10 ⁻³ m aufhebbar	5·10 ⁻⁴ m 5·10 ⁻⁴ m unverändert	2·10 ⁻⁴ m 5·10 ⁻⁴ m aufhebbar
Einzeleffekte in Ascites- zellen (Inhibitor stets 10 ⁻³ m): Aktivitätsverlust: Aldolase Glycerinaldehyd- phosphatdehydro- genase Milchsäuredehydro- genase Fructosediphosph.-Zun. Triosephosph.-Zunahme DPN-Konzentration	~ 40 % ~ 50 % ~ 10 % 4-6-fach 1-2-fach vermindert	~ 20 % bis 100 % ~ 10 % 30-50-fach 10-15-fach unverändert	~ 30 % bis 100 % ~ 70 % 2-3-fach 2-3-fach unter der Erfassungsgrenze
Verhalten geg. Katalase Carcinolysetest	Zersetzung wirkunglos	resistent mäßig wirksam	resistent hochwirksam

Eingegangen am 10. Oktober 1960 [Z 3]

*) Vorgetragen (G. W.) am 10. Okt. 1960 anlässlich der Tagung für Physiologische Chemie in Zürich. — ¹) G. Weitzel u. W. Schaege, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 316, 250 [1959]. — ²) G. Weitzel, H. König, G. Benwitz u. P. Wahl, ebenda 316, 267 [1959]. — ³) G. Weitzel u. E. Buddecke, ebenda 317, 150 [1959]. — ⁴) G. Weitzel u. E. Buddecke, ebenda, im Druck.

Makromolekulare organische Komplexbildner zur Anreicherung von Uran und Kupfer aus Meerwasser

Von Priv.-Doz. Dr. ERNST BAYER und Dr. H. FIEDLER

Institut für Organische Chemie, T.H. Karlsruhe

Synthetische makromolekulare Komplexbildner¹⁾ mit spezifischen, organischen funktionellen Gruppen sind zur selektiven Anreicherung von Kupfer und Uran aus Meerwasser geeignet. Die aus Dicarboxyl-Verbindungen und Polyaminophenolen sowie aus Polyacrylsäureestern dargestellten, in Korngrößen von 0,2–0,8 mm zubereiteten, in Tabelle 1 genannten makromolekularen Komplexbildner wurden in Säulen gefüllt (2×30 cm), Meerwasser aus 10–15 m Tiefe im Golf von Neapel entnommen und mit einem Durchfluß von 1,5 l/cm²·h durch die Säule gegeben. Entsprechend den Ergebnissen in Tabelle 1 können je nach der Struktur des Komplexbildners bis zu 100 % des im Meerwasser vorhandenen Urans und Kupfers angereichert werden. Im Wasser des Golfs von Neapel sind nach unseren Bestimmungen 4,5–5,0 µg Kupfer und 0,5 µg Uran je Liter enthalten. Beide Metallionen sind aus dem Meerwasser auf das 100 000-fache angereichert worden. Dieser Anreicherungsgrad entspricht in der belebten Natur für Kupfer festgestellten Anreicherungen. Denn Tintenfische (*Octopus spec.*) enthalten das Kupfer im Blut gegenüber dem Meerwasser um den

Komplexbildner	µg Cu angereichert je l Meerwasser	% Cu anger.	µg U angereichert je l Meerwasser	% U anger.
Poly-malondialdehyd- triaminophenol ...	4,7 µg/l	100 %	—	—
Poly-glyoxal- triaminophenol ...	2,2 µg/l	47 %	0,2 µg/l	40 %
Polyacrylhydroxam- säure, gesintert mit Kieselgur	4,2 µg/l	90 %	0,5 µg/l	100 %

Tabelle 1. Anreicherung von Kupfer und Uran aus Meerwasser

gleichen Faktor angereichert²⁾. (Das Kupfer wurde nach Eden und Green³⁾, Uran nach Hernegger und Karlik⁴⁾ bestimmt). Die komplex gebundenen Metalle lassen sich durch verd. Säuren wieder ablösen.

Entscheidend für das Gelingen waren die Auswahl und sterische Anordnung der funktionellen organischen Gruppe, die theoretische Deutung der Chelatbildung und die geeignete Synthese des Makromoleküls. Hierüber und über Modelluntersuchungen zur Kupfer-Bindung durch Organismen soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Eingegangen am 24. Oktober 1960 [Z 4]

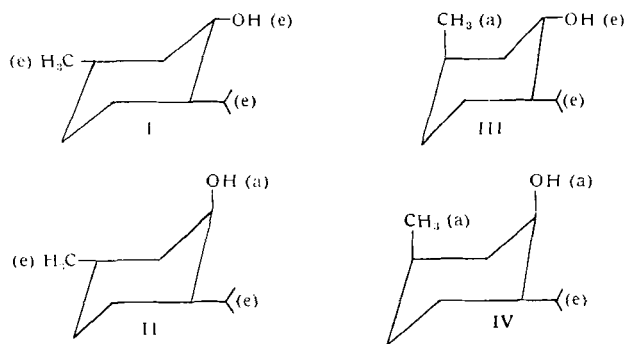
¹) E. Bayer, Proc. Symp. Makromoleküle, Wiesbaden 1959, Vortrag IV A 4 Verlag Chemie 1959. — ²) E. Bayer, Experientia 12, 365 [1956]. — ³) Biochem. J. 34, 1202 [1940]. — ⁴) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch., Math.-nat. Klasse 144, Abt. 11a, Wien 1935.

Zur Kieselgelschicht-Chromatographie der stereoisomeren Menthole

Von Dr.-Ing. H.-J. PETROWITZ*)

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Durch Dünnschichtchromatographie gelang bereits die Abtrennung und der Nachweis des im Pfefferminzöl enthaltenen Menthols^{1,2)}. Es sollte nun ermittelt werden, ob sich Gemische der stereoisomeren Menthole an Kieselgelschichten zerlegen lassen.



Das Ergebnis der Versuche steht im Einklang mit älteren Beobachtungen^{3,4)}. Es läßt sich Menthol (I) von Neomenthol (II) und Isomenthol (III) von Neoisomenthol (IV) trennen, d. h. die epimeren Menthole mit axialer OH-Gruppe unterscheiden sich beim Chromatographieren von denjenigen mit äquatorialer OH-Gruppe durch unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit. Unwesentlich ist die Stellung der CH₃-Gruppe. Somit ist auch die Bestimmung von I neben IV möglich, die durch gaschromatographische Analyse mit Di-n-decylphthalat als stationäre Phase nicht gelang⁵⁾.

Verbindung	Elutionsmittel			
	A	B	C	D
Menthol	0,16	0,36	0,67	0,90
Neomenthol	0,28	0,51	0,73	0,85
Isomenthol	0,17	0,37	0,62	0,91
Neoisomenthol ...	0,29	0,55	0,76	0,80

Tabelle 1. A = Benzol; B = Benzol-Methanol (95 + 5); C = Benzol-Methanol (75 + 25); D = Methanol

Die R_F-Werte der Tabelle 1 wurden beim Arbeiten mit manuell hergestellten Schichten aus Kieselgel G für die Dünnschichtchromatographie, Merck (4 g je Platte 17,5×4,5 cm) ermittelt und waren gut reproduzierbar; Laufzeit bei 10–12 cm Steighöhe etwa 50 min. Die Substanzflecken wurden mit einer 20-proz. Lösung von Antimon(V)-chlorid in Tetrachlorkohlenstoff sichtbar gemacht. Eine optimale Trennung konnte mit dem Elutionsmittel Benzol-Methanol (95 + 5 Raumteile) erzielt werden, wobei II vor I und IV vor III wandern. Zunehmender Methanol-Gehalt führte zu steigenden aber dichter beieinander liegenden R_F-Werten. Bemerkenswert ist der Verlauf der R_F-Werte in den reinen Lösungsmitteln. Die Menthole mit axialer OH-Gruppe wandern in Benzol schneller, in Methanol langsamer als die übrigen.

Eingegangen am 20. Oktober 1960 [Z 7]

*) Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr erscheint. — ¹) M. Ito, S. Wakamatsu u. H. Kawahara, J. chem. Soc. Japan 75, 413 [1954]. — ²) E. Stahl, Parfümerie u. Kosmetik 39, 564 [1958]. — ³) G. Vavon u. B. Gastambide, Compt. rend. heb. Séances Acad. Sci. 226, 1201 [1948]. — ⁴) W. Hüchel u. Ch. Z. Khan Cheema, Chem. Ber. 91, 311 [1958]. — ⁵) H.-J. Petrowitz, F. Nerdel u. G. Ohloff, J. Chromatogr. 3, 351 [1960].