

wirklichkeit einer RC-Methode durch R. Bertram<sup>5</sup>) auf Grund der früher vorgeschlagenen Methode der RC-Titration.). Man arbeitet zunächst mit einem Elektrodenystem mit galvanischem Kontakt mit dem Meßgut, eine Methode, bei der Leitfähigkeitsänderungen von  $10^{-11}$  bis  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an einer Frequenzwanderung eines Generators von 0–10 MHz direkt abgelesen werden können, wobei Leitfähigkeit und Frequenz über den gesamten Bereich einander proportional sind. Die hohe Meßempfindlichkeit dieser Methode wurde an Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Acetonitril demonstriert. [VB 437]

### **GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld**

am 8. Februar 1961

L. HORNER, Mainz: *Präparative und analytische Bedeutung phosphor-organischer Verbindungen.*

Polarität und Sauerstoffaffinität sind zwei wesentliche Schlüssel zum Verständnis des reaktiven Verhaltens des dreibindigen Phosphors. Diese Eigenschaften wurden an Beispielen belegt<sup>6</sup>). Ausgehend von den klassischen Untersuchungen von H. Staudinger und Mitarbb. über Phosphenimine und Phosphinylen (1919) wurden Umfang und Grenzen der Olefinierung mit Ylidien nach Wittig und mit metallierten Phosphinoxyden, Phosphen- und Phosphonsäureestern diskutiert. Neu ist die Autoxydation der drei zuletzt genannten Verbindungstypen, die in guter Ausbeute zu Olefinen führt. Beispiel: Metalliertes Diphenylbenzyl-phosphinoxyd liefert in 86 % Ausbeute Stilben. Stilbene entstehen auch bei der Behandlung von Aldehyden mit Alkalosalzen der Diphenylphosphinogen Säure, welche durch Spaltung von Triphenyl-phosphinoxyd mit Natriumhydrid gewonnen werden können.  $\alpha$ -Diazo-phosphinoxyde sind über die  $\alpha$ -Amino-phosphinoxyde und anschließende Diazotierung zugänglich. Durch die Darstellung optisch aktiver tert. Phosphine (Methyl-n-propyl-phenylphosphin I  $[\alpha]_D = +14,9^\circ$ , Methyl-allyl-phenylphosphin II  $[\alpha]_D \sim -10^\circ$ ) eröffnet sich ein wertvoller Einblick in die räumliche Struktur der tert. Phosphine: das Phosphoratom steht an der Spitze einer schlanken, starren Pyramide. I behält in siedendem Toluol über 3 h seine Drehung fast unverändert bei, racemisiert aber bei der Destillation unter Normaldruck (ca. 230 °C).

Durch Alkylierung erhält man aus I bzw. II andere optisch aktive Phosphoniumsalze; durch Alkalibehandlung der optisch aktiven Phosphoniumsalze bzw. durch direkte Oxydation von I können die enantiomorphen Formen des Phosphinoxyds von I dargestellt werden. An diesen Arbeiten waren beteiligt die Herren H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann und P. Beck.

[VB 435]

<sup>5</sup>) R. Bertram, unveröffentl. Versuche.

<sup>6</sup>) R. Huber u. K. Cruse, Angew. Chem. 68, 178 [1956].

<sup>7</sup>) Vgl. Angew. Chem. 68, 473 [1956].

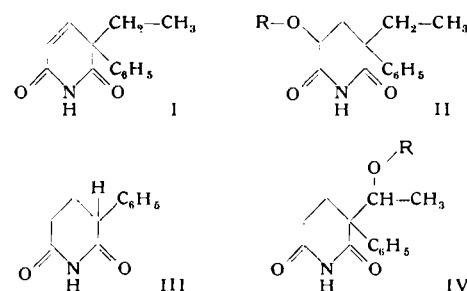
### **Gemeinsame Tagung der deutschen, französischen und schweizerischen Biochemiker**

Zürich, 10. bis 12. Oktober 1960

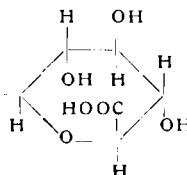
J. KEBRLE, W. RIESS, KARL HOFFMANN, J. P. VUILLEMIER und K. BERNHARD, Basel: Über den Metabolismus von  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyl-glutarimid.

Dieser Vortrag ist, Angew. Chem. 73, 43 [1961], unkorrekt referiert worden, weshalb der Inhalt nochmals wie folgt wiedergegeben sei:

Nach der Verfütterung von racemischem  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyl-glutarimid an Hunde lassen sich aus dem Urin vier Metaboliten isolieren, denen die Formeln I–IV zukommen:



II und IV sind Glucuronide, d. h. R bedeutet:



Die Vermutung, daß die Abbauprodukte paarweise zusammengehören und spezifisch aus den beiden optischen Antipoden des Phenyl-äthyl-glutarimids entstanden sein könnten, wurde nach Verfütterung der reinen optischen Antipoden bestätigt. Die (+)-Verbindung wird im Glutarimid-Ring, die (-)-Verbindung in der Äthyl-Seitenkette hydroxyliert und in Form der Glucuronide ausgeschieden. Der pharmakologisch interessante Befund, daß rechtsdrehendes  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyl-glutarimid im Test ca. dreimal so wirksam ist wie linksdrehendes, dürfte hinsichtlich des Zusammenhangs von chemischem Aufbau und pharmakologischer Wirkung der Substanz interessante theoretische Probleme aufwerfen.

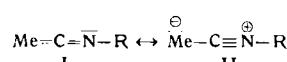
[VB 444]

### **Rundschau**

**Mikro-Analysatoren mit Elektronen-Sonde** beschreibt H. Birks. In der von R. Castaing mitgeteilten Anordnung wird ein Elektronenstrahl von 10–50 kV bis auf  $1 \mu$  Durchmesser gebündelt und trifft auf das Untersuchungsobjekt (Metalloberflächen, Gefügebestandteile), wo er je nach Unterlage eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt, die zur quantitativen Bestimmung des Objektes benutzt wird. Da die Röntgenstrahlung nur von einer  $1 \mu$  dicken Schicht ausgeht, lassen sich Materialmengen bis zu  $1 \mu\text{g}$  untersuchen. Die Methode kann für alle festen und leitenden oder leitend gemachten Materialien herangezogen werden. Die untersuchte Fläche läßt sich gleichzeitig visuell mit einem Mikroskop beobachten. Die Empfindlichkeit kommerzieller Geräte liegt für Elemente der Ordnungszahlen 20 bis 92 bei 0,01–0,1 %, für 12 bis 20 bis zu 0,1 %. Für Elemente der Ordnungszahlen unter 12 treten die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei der Fluoreszenz-Röntgenspektroskopie. Der Hauptanwendungsbereich der Methode dürfte in der Metallkunde liegen. In den USA, England, Japan und Frankreich kommerziell erhältliche Geräte kosten von 60000 bis 100000 \$. (Analytic. Chem. 32, No. 9, 19 A [1960]). —Se. (Rd 560)

**Die Donator-Acceptor-Eigenschaften von Isonitrilen in Metallkomplexen** untersuchten F. A. Cotton und F. Zingales an Hand der Frequenzänderungen der C–N-Valenzschwingung bei Änderung des Bindungspartners. Bei reinen Isonitril-Komplexen nullwertiger Metalle (z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C})_6\text{Cr}$ ) ist die C–N-Valenzschwingungsfrequenz gegenüber dem freien Isonitril um 60 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  erniedrigt. Dies spricht für eine relativ starke Donatorwirkung des Metalls, d. h. für eine Bevorzugung der Resonanzformel I gegenüber

II. Bei reinen Isonitril-Komplexen ein- und zweiwertiger Metalle (z. B.  $(\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C})_4\text{AgClO}_4$ ) liegen die Frequenzen höher, häufig sogar höher als beim freien Isonitril. Die Donatorwirkung des positiven (elektrophilen) Metalls ist kleiner, Resonanzformel II

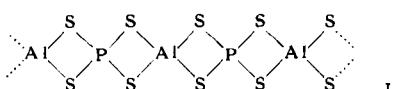


stärker bevorzugt. In gemischten Isonitril-carbonylen nullwertiger Metalle liegt die C–N-Valenzschwingung in der Nähe des Wertes für das freie Isonitril; die Acceptorwirkung des Isonitrils ist kleiner als die von CO, die Resonanzformel II daher im Verhältnis zu reinen Isonitril-Me(0)-Komplexen stärker begünstigt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 351 [1961]). —Ko. (Rd 620)

**Komplexe Cuprate(III)** stellte L. Jenšovský durch anodische Oxydation einer Kupferanode in alkalischer, periodat- oder tellurat-haltiger Lösung dar. Die Stromausbeute in Perjodat-Lösungen ist bei  $\text{pH} = 10,2$  maximal; sie erhöht sich mit steigender Temperatur. Bei Tellurat-Lösungen ist die Stromausbeute von der Temperatur praktisch unabhängig. Aus konzentriert alkali-schen Lösungen (6 m KOH) scheidet sich nach einiger Zeit feste  $\text{K}_7(\text{Cu}(\text{JO}_4)_2)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  aus. (Z. anorg. allg. Chem. 307, 219 [1961]; vgl. auch 307, 209 [1961]). —Ko. (Rd 617)

**Über die kristallographische Untersuchung von Aluminiumthiophosphat** berichten A. Weiss und H. Schäfer. AlPS<sub>4</sub>, erhalten durch Erhitzen von AlP auf 650 °C in Schwefel-Atmosphäre, ist isoster mit SiS<sub>2</sub>, sehr hygroscopisch und zersetzt sich

an der Luft ( $H_2S$ -Entwicklung). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P\bar{2}2_1\bar{2}$ , Gitterdimensionen  $a = 5,61 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,67 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,05 \pm 0,06 \text{ \AA}$ . Aus der Dichte von  $1,99 \text{ g/cm}^3$  ergeben sich 2 Formeleinheiten je Elementarzelle. Auf Grund der berechneten Punktlagen enthält



die Verbindung eindimensional unendliche Kettenmoleküle (I), in denen Al- und P-Atome tetraedrisch von S umgeben sind (Schichten paralleler Fadenmoleküle). Al-S- und P-S-Abstände in der  $a$ -Richtung  $2,1_0 \text{ \AA}$  und  $2,1_2 \text{ \AA}$ , in der  $b$ -Richtung  $2,1_6 \text{ \AA}$  und  $2,0_6 \text{ \AA}$ , kürzeste S-S-Abstände zwischen 2 Nachbarketten  $3,7_8 - 3,8_9 \text{ \AA}$ . (Naturwissenschaften 47, 495 [1960]). — Ma. (Rd 519)

**Pyrazin-Metallhalogenid-Komplexe** von  $Cu^{+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Co^{2+}$  stellen A. B. P. Lever, J. Lewis und R. S. Nyholm dar. Mit  $Cu^{+}$  entstanden diamagnetische 2:1-Komplexe, z. B.  $(C_4H_4N_2)Cu_2J_2$ , die die Koordinationszahl 2 aufweisen und in denen beide N-Atome des Pyrazins an Metall gebunden sind.  $Ni^{2+}$  bildete paramagnetische Komplexe mit 1, 2 oder 4 (substituierten) Pyrazin-Molekülen pro Nickel-Ion. Die ersteren sind hochpolymere Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl 6 durch Brückenbindungen über die Pyrazin-Moleküle und die Chlor-Atome erreicht wird. Eine Ausnahme bildet 2,5-Dimethylpyrazin-nickeldibromid, das diamagnetisch ist. Die Kobalt-Komplexe ähneln den Nickelverbindungen. (Nature [London] 189, 58 [1961]). — Ko. (Rd 614)

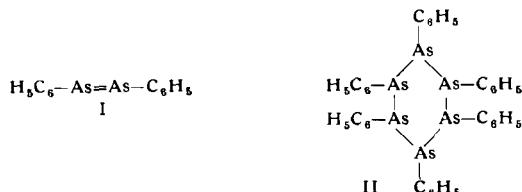
**Eine Schnellmethode zur Bestimmung von radioaktivem Krypton und Xenon** haben R. C. Koch und G. L. Grandy entwickelt. Die Gase werden in einem gekühlten Aktivkohlebett gesammelt. Anschließend trennt und bestimmt man Krypton und Xenon gas-chromatographisch, wobei man als Säulenfüllung Aktivkohle und als Trägergas Helium benutzt. Krypton wird zuerst eluiert. (Analytic. Chem. 33, 43 [1961]). — Ko. (Rd 615)

**Die coulometrische Titration von Plutonium** bei konstantem Potential beschreibt W. D. Shultz. Man oxydiert das Plutonium mit rauchender Perchlorsäure zu  $Pu^{4+}$  und reduziert dieses in verd.  $H_2SO_4$  oder  $HClO_4$  mit einem Überschuß  $Fe^{2+}$ , das coulometrisch bei konstantem Potential aus  $Fe^{3+}$  erzeugt wird. Überschüssiges  $Fe^{3+}$  wird wiederum bei konstantem Potential zurücktitriert. (Analytic. Chem. 33, 15 [1961]). — Ko. (Rd 616)

**Ein neuer Nachweis für schwefelhaltige anionische Detergentien**, z. B. von Schwefelsäureestern,  $R-\text{OSO}_3^-$ , oder Sulfonsäuren,  $R-\text{SO}_3^-$ ,  $R > C_8$ , besteht in der Überführung in die Triphenyl-tetrazolium-Salze, Extraktion mit Dibromäthan und Reduktion des Triphenyl-tetrazolium-Kations mit einem Reduktionsmittel, z. B. Hydrosulfit, nach Freisetzung mit Trimethyl-cetylammmoniumchlorid. Bei der Reduktion wird das rot gefärbte Formazan gebildet. Empfindlichkeitsgrenze  $1-5 \cdot 10^{-6}$ . Detergentien wurden u.a. in Weinen, Bieren und Milch nachgewiesen. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 251, 1515 [1960]). — Ma. (Rd 518)

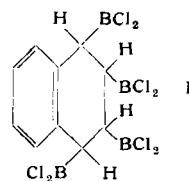
**Eine neue Tüpfelreaktion für Fluorid**. In einer schwach gelb-grünen Lösung von  $\text{Fe(III)-rhodizonat}$  und  $\text{AgNO}_3$  setzt  $F^-$ -Ion Rhodizonat frei, so daß blauschwarzes Ag-Rhodizonat gebildet wird (Ausführung auf Tüpfelplatte oder imprägniertem Filterpapier); Nachweisgrenze:  $15 \mu\text{g}$  in  $0,05 \text{ cm}^3$ . Sulfid stört durch Bildung von schwarzem  $\text{Ag}_2\text{S}$ . (Mikrochim. Acta 1960, 703). — Ma. (Rd 520)

**Die Struktur des Arsenobenzols untersuchten S. E. Rasmussen und J. Danielsen.** Arsenobenzol wird gewöhnlich als I formuliert, doch sind Doppelbindungen zwischen höheren Atomen als Sauerstoff selten. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die  $\text{As}_3\text{H}_5$ -Gruppen zu je drei oder sechs miteinander verknüpft sein müssen.



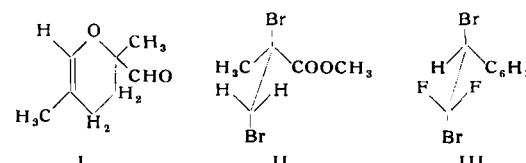
Die Patterson-Projektion längs der  $b$ -Achse spricht für einen nicht ebenen Ring aus sechs As-Atomen, d. h. für die Struktur II, in der die As-Atome etwa  $2,4 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. (Acta chem. scand. 14, 1862 [1960]). — Hg. (Rd 596)

**Die Borierung aromatischer Verbindungen mit Dibortetrachlorid** gelang W. B. Fox und T. Wartik. Benzol liefert mit  $B_2\text{Cl}_4$  bei Zimmertemperatur Dichlor-phenylboran (84,5 % Ausb. nach 85 Tagen). Naphthalin addiert 2 Moleküle  $B_2\text{Cl}_4$  zu einer blaßgelben,



viscosen Flüssigkeit der Formel  $C_{10}\text{H}_8\text{B}_4\text{Cl}_8$  (I). Beim Behandeln von I mit konz. Alkali bei  $160^\circ\text{C}$  entstand Tetralin. (J. Amer. chem. Soc. 83, 498 [1961]). — Ko. (Rd 618)

**Eine weitreichende Kernresonanz-Spin-Spin-Kopplung in gesättigten Molekülen** fanden D. R. Davis, R. P. Lutz und J. D. Roberts. In allen Fällen war eine Konformation durch Ringbildung festgelegt oder zumindest stark bevorzugt. So wird die Resonanzlinie des Aldehyd-Protons in dimerem Methacrolein (I) durch Kopplung mit einem  $\beta$ -Ringproton in ein Dublett aufgespalten. In  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobuttersäure-methylester (bevorzugte Konformation II) koppelt eines der  $\beta$ -Protonen mit den Protonen der C-Methyl-Gruppe. Auch zwischen Wasserstoff und Fluor wurde weitreichende Koppelung beobachtet. So zeigt sich im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum

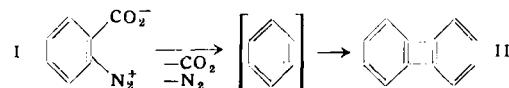


von III eine starke Koppelung des  $\alpha$ -Protons mit beiden Fluorkernen sowie eine schwache Koppelung zweier Phenyl-Protonen mit dem stärker koppelnden Fluor-Kern. (J. Amer. chem. Soc. 83, 247 [1961]). — Ko. (Rd 619)

**Biphenyl-Derivate aus Jodbenzol-Derivaten** erhielten Walter Wolf und N. Kharasch durch Bestrahlung der Jodverbindungen in aromatischen Lösungsmitteln. Raumtemperatur und monochromatisches UV-Licht ( $2537 \text{ \AA}$ ) bewirkt, daß Nebenreaktionen nur in geringem Maße auftreten. Die Jod-Kohlenstoff-Bindung wird homolytisch gespalten, das Aryl-Radikal reagiert mit dem Lösungsmittel. Zum Beispiel erhält man so aus o-Jod-phenol und Benzol mit 60-70 % Ausbeute chromatographisch reines 2-Hydroxy-biphenyl. Zahlreiche weitere Biphenyle sowie p-Terphenyl und p-Quaterphenyl wurden auf gleiche Weise dargestellt. (J. org. Chemistry 26, 283 [1961]). — Hg. (Rd 604)

**Der Energieinhalt des ATP, ADP und AMP sowie der 1-Phosphoglycerinsäure** wurde nach dem LCAO-MO-Verfahren von K. Fukui und Mitarb. abgeschätzt. Als Maßstab für die Reaktionsfähigkeit der Phosphatbindung wird der „Superdelokalisationsgrad“ angesehen. Der errechnete Energieinhalt des ATP ist zwar größer als der Energieinhalt des AMP und der 1-Phosphoglycerinsäure, doch kann die einzigartige Rolle des ATP als Energiedonor nicht allein durch die Pyrophosphat-Bindungen erklärt werden. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahmen anderer Bearbeiter, die einen Teil des „Energierichtums“ des ATP einer Wechselwirkung zwischen den beiden letzten Phosphatgruppen und der Aminogruppe des Adenins zuschreiben. (Bull. chem. Soc. Japan 33, 1214 [1960]). — Re. (Rd 587)

**Gasförmiges Benz-in** glauben R. S. Berry, G. N. Spokes und R. M. Stiles nachgewiesen zu haben: bei der Blitzlichtphotolyse von I erhält man Biphenylen (II) und Triphenylen. Nimmt man das Spektrum des Reaktionsgemisches auf, so zeigt sich folgendes: 1 msec nach dem Blitz: Biphenylen. — 200  $\mu\text{sec}$  nach dem Blitz: Biphenylen, außerdem unterhalb  $270 \text{ m}\mu$  intensive Absorption. — 10  $\mu\text{sec}$  nach dem Blitz: langwellige Absorption des Biphenylen-kaum wahrzunehmen, dafür starke Absorption unterhalb  $270 \text{ m}\mu$ , die zwischen  $238,5$  und  $241,5 \text{ m}\mu$  ein breites Maximum besitzt und unterhalb  $230 \text{ m}\mu$  besonders kräftig ist. Diese Absorption wird in Analogie zum Pyridin-Spektrum gasförmigem Benz-in zugeschrieben:

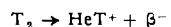


(J. Amer. chem. Soc. 82, 5240 [1960]). — Hg. (Rd 586)

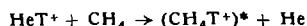
Den Mechanismus der Wilzbach-Markierung studierten T. H. Pratt und R. Wolfgang an der Reaktion zwischen Tritium und Methan. Die Kinetik der  $\text{CH}_3\text{T}$ -Bildung folgt der Beziehung

$$\text{Geschwindigkeit} = 9,2 \cdot 10^6 \text{ a} + 7,4 \cdot 10^7 \text{ a}^{3/2} + 7,8 \cdot 10^8 \text{ a}^2$$

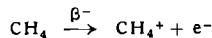
(a = Tritium-Konzentration in mc/cm<sup>3</sup>). Der erste (lineare) Term entspricht einem zerfallsinduzierten Mechanismus:



Das Molekül-Ion  $\text{HeT}^+$  reagiert wahrscheinlich nach

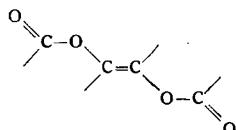


weiter; Zerfall des angeregten  $\text{CH}_4\text{T}^+$  ergibt  $\text{CH}_3\text{T}$ . Der zweite Term mit  $a^{3/2}$  entspricht einem strahlungsinduzierten Mechanismus:

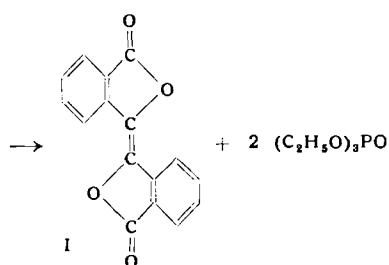
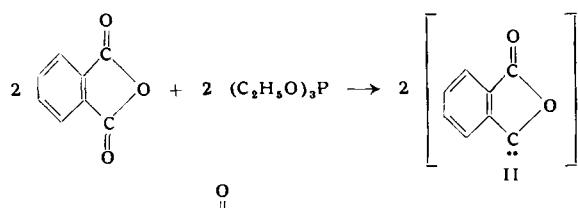


$\text{CH}_4^+$  reagiert mit  $\text{T}_2$  weiter. Der relativ kleine quadratische Term entsteht wahrscheinlich durch  $\beta$ -Radiolyse des  $\text{T}_2$ . Durch Nebenreaktionen bilden sich geringe Mengen markierter höherer Kohlenwasserstoffe. (J. Amer. chem. Soc. 83, 10 [1961]). — Ko. (Rd 611)

Endiol-dilactone, d. h. Verbindungen vom Typ



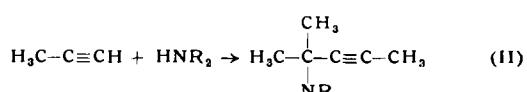
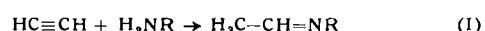
erhält man nach F. Ramirez und Mitarbeitern aus Säureanhydriden bei der Umsetzung mit Triäthylphosphit,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ , (Molverhältnis 1:2). Beispielsweise bildet sich aus Phthalsäureanhydrid mit



70% Ausbeute Biphtalyl (I), wenn man es mit Triäthylphosphit 48 h unter  $\text{N}_2$  kocht. Es ist anzunehmen, daß intermediiär das Carben (II) auftritt und zu I dimerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 173 [1961]). — Hg. (Rd 608)

Zur Reduktion von Estern beschreibt W. Enz eine Modifikation des Verfahrens von Bouveault und Blanc, bei dem man statt Natrium und Äthanol Natrium, Phenol (in äthanolischer Lösung) und etwas Chinolin verwendet. Diese Arbeitsweise ist weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit und liefert daher Alkohole mit höheren Ausbeuten. Beispielsweise erhält man aus Phenylessigsäure-äthylester in Gegenwart von 10 % Wasser nach Bouveault und Blanc 17% Phenyläthylalkohol, nach der Phenol-Methode 58% (ohne Wasser: 90%). Das neue Verfahren eignet sich auch zur Reduktion von Aminosäure-estern mit ungeschützter Amino-Gruppe. Die Ausbeuten an Aminoalkohol betragen 50–60 %. (Helv. chim. Acta 44, 206 [1961]). — Hg. (Rd 605)

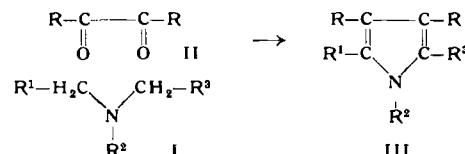
Acetylen und prim. aliphatische Amine reagieren im Autoklaven in Gegenwart von Cd- und Zn-acetat als Katalysator zu Äthylideniminen (I) und nicht – wie früher angenommen<sup>1)</sup> – zu Vinylaminen. Setzt man unter gleichen Bedingungen sek. Amine mit Propan um, so dimerisiert sich der Kohlenwasserstoff unter gleichzeitiger



<sup>1)</sup> W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 601, 81 [1956].

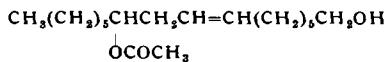
Anlagerung des Amins. Es entstehen N,N-Dialkyl-1,1-dimethyl-butin-(2-yl)-1-amine (II) mit hoher Ausbeute. z. B. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 80 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 213, 216 [1961]). — Hg. (Rd 607)

Einen neuen Weg zu Pyrrolen fanden K. Dimroth und U. Pintschovius. Man kondensiert N-Alkyl-, N-Aryl- oder N-Acyl-amine, die in  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung zum Stickstoff je eine aktivierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzen (I) mit 1,2-Diketonen (II) in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat. Die Ausbeute an substituiertem Pyrrol (III) beträgt 60–80 %:



R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> können  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  oder  $-\text{CN}$  sein. Ein Verfahren zur Synthese der bisher unbekannten Biscyanmethyl-Derivate aromatischer Amine (I, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=CN, R<sup>2</sup>=Aryl) wurde entwickelt: man löst das Arylamin in Essigsäure und cyanmethyliert mit Paraformaldehyd und Kaliumcyanid bei 50°C. (Liebigs Ann. Chem. 639, 102 [1961]). — Hg. (Rd 606)

Konstitutionsaufklärung und Synthese des Sexuallockstoffes des Schwammspinnerwesels (Porthetria dispar L.) gelangen M. Jacobson, M. Berza und W. A. Jones. Aus dem Benzolextrakt der Hinterleibsegmente von 500000 Weibchen wurden 20 mg einer farblosen, blaufluoreszierenden Flüssigkeit gewonnen, von der



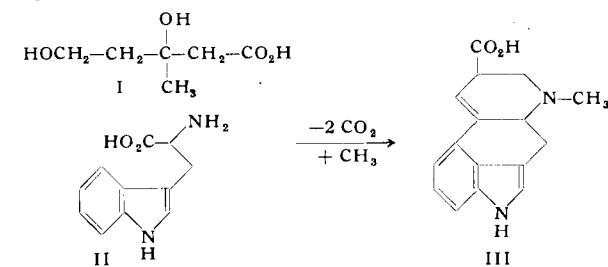
<10<sup>-7</sup> γ noch die männlichen Tiere in Freilandversuchen anlockte. Die Verbindung, C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, wurde als (+)-10-Acetoxy-1-hydroxy-cis-hexadecen-(7) identifiziert und die DL-Form in 0,2-proz. Ausbeute, ausgehend von Decin-(1)-ol-(4), synthetisiert. D- und DL-Form besitzen annähernd die gleiche Aktivität. (Science [Washington] 132, 1011 [1960]). — Ma. (Rd 517)

Das Verhalten menschlichen Haares hinsichtlich Hygroskopizität, Trocknen und Säurebindungsvermögen untersuchte H. Freytag. Die N-haltigen, vor allen Versuchen aus Haar mit Alkohol zu extrahierenden (Fett-)Stoffe erschweren bei 100 % rel. Luftfeuchte die Feuchtigkeitsaufnahme; sie werden größtenteils durch Bleichen mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung entfernt. — Nicht nur Trocknen bei 105 °C, sondern auch schon bei 48 bis 50 °C verändert die Löslichkeiten ungebleichtes und gebleichtes Haars in Harnstoff-Bisulfit-Lösung, Salzsäure und Natronlauge erheblich, woraus auf Veränderungen in der Quervernetzung und an den Peptidbindungen des Keratins zu schließen ist. — Ungebleichtes Haar bindet größere, mit Wasser nicht auswaschbare, aber mit Pyridin-Wasser eluierbare Mengen Salz- und Schwefelsäure (Millimole/1 g) als gebleichtes. In allen Fällen ist die Bindung abhängig vom pH (zwischen 0 und 2). Das Verhalten (chemisch und physikalisch) der Haare verschiedener Personen ist außerordentlich unterschiedlich. Diese Variabilität ist auch kosmetisch bedeutsam. (Parfümerie u. Kosmetik 41, 403 [1960]; Analyst 63, 782 [1938]). — F. (Rd 525)

Infektiöses Virus aus Virus-Antikörper-Komplexen konnte I. Rapaport gewinnen. Nachdem schon früher gezeigt worden war, daß Tabakmosaikvirus nach der Reaktion mit Antikörpern aus Kaninchenserum noch infektiöse Ribonucleinsäure enthält, gelang es jetzt, den aus Antikörper und Virus entstehenden Komplex durch Ansäuern (pH=2) vollständig in seine Bestandteile zu zerlegen. Das durch Zentrifugieren zurückgewonnene Virus war zu 100 % infektiös. Offenbar blockiert der Antikörper also nur die Proteinhülle des Virus und nimmt diesem so die Möglichkeit, infizierend zu wirken. (Biochim. biophysica Acta 47, 206 [1961]). — Hg. (Rd 597)

Das Auftreten von Poliomyelitis und Influenza steht in engem Zusammenhang mit den jahreszeitlich bedingten Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit in Wohn- und Arbeitsräumen. J. H. Hemmes, K. C. Winkler und S. M. Kool fanden, daß Influenza-Virus in der Luft bei geringer relativer Feuchtigkeit am längsten „überlebt“. Entsprechend ist die Influenza in Gebieten mit gemäßigtem Klima eine typische Winterkrankheit. Das Gegenteil gilt für das Poliomyelitis-Virus: es „überlebt“ am längsten bei hoher relativer Feuchtigkeit, wie sie vor allem in den Sommermonaten herrscht. (Nature[London] 188, 430 [1960]). — Hg. (Rd 534)

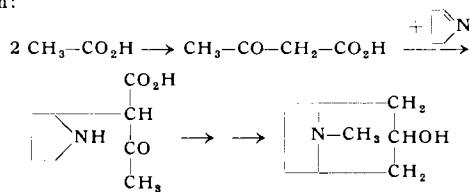
**Die Biosynthese der Lysergsäure im Mutterkorn untersuchten E. H. Taylor und E. Ramstad.** Sie züchteten den Mutterkornpilz (*Claviceps purpurea*) auf einem Medium, das 2-<sup>14</sup>C-Mevalonsäure (I) enthielt, isolierten aus dem Myzel des Pilzes die Ergot-Alkaloide und fanden 90 % der vom Pilz aufgenommenen Radioaktivität in der Lysergsäure dieser Alkaloide wieder. Da Tryptophan (II) bereits als Vorstufe der Lysergsäure (III) bekannt ist, liegt es nahe, folgende Bildungsweise anzunehmen:



(Nature [London] 188, 494 [1960]).—Hg. (Rd 537)

**Die Biosynthese der Tropanalkaloide** untersuchten K. Mothes et al. Wurzeln von *Datura metel* wurden mit  $^{14}\text{C}$ -Acetat gefüttert, das in den Wurzeln synthetisierte Hyoscyamin wurde chromatographisch isoliert und chemisch abgebaut. Die Radioaktivität des Acetates findet sich überwiegend in den C-Atomen 2, 3 und 4 des

Tropins wieder. Der Einbau von  $^{14}\text{C}$  in die Tropasäure und den Rest des Tropin-Gerüstes ist gering. Mit 1- $^{14}\text{C}$ -Acetat ist C-3 des Tropins markiert, mit 2- $^{14}\text{C}$ -Acetat C-2 und C-4. Für die Biosynthese des Tropingerüstes läßt sich also folgendes Schema vorschlagen:



(Biochim. biophysica Acta 46, 588 [1961]). —Hg. (Rd 601)

**Die Biosynthese von Mucopolysacchariden** bedarf der Mitwirkung von Vitamin A. George Wolf et al. reicherten ein Enzymsystem aus der Dickdarm-Schleimhaut des Schweines an, das aus Glucose, Glutamin und Sulfat Mucopolysaccharid synthetisiert. Zerstört man das im Enzympräparat enthaltene Vitamin A mit Lipoxydase, so sinkt die Fähigkeit zur Mucopolysaccharid-Synthese. Dieses Absinken ließ sich auf eine bei Vitamin-A-Mangel verminderte Sulfat-Aktivierung (verminderte Bildung von Phosphoadenosin-phosphosulfat) zurückführen. Vitamin-A-Zusatz stellt die ursprüngliche Synthese-Fähigkeit des Systems wieder her. (Biochim. biophysica Acta 46, 59 [1961]). - Hg. (Rd 600)

## Literatur

**Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1959, Bd. LVI,**  
herausgeg. von The Chemical Society, London. The Chemical  
Society, London 1960. 1. Aufl., VI, 476 S.

„Annual Reports . . . for 1959“ lautet der Titel dieses Bandes, aber er bietet in vielen Abschnitten mehr als nur einen Überblick der Entwicklung im Jahre 1959. Themen, die in den vorhergehenden Bänden nicht oder nur knapp behandelt wurden, treten in den Vordergrund, und der Fortschrittsbericht umfaßt auf diesen Gebieten mehrere Jahre. — Bewunderungswürdig ist die Kunst der Autoren, in wenigen Zeilen die wichtigsten Ergebnisse so zu beschreiben, daß ein leicht lesbarer, oft sogar spannender Text entsteht. Man wünscht diese zuverlässiger informierenden Bände in die Hände möglichst vieler Chemiker, vor allem der Studenten.

H. Grünwald [NB 721]

**Gas-Chromatographie**, von R. Kaiser. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG., Leipzig 1960. 1. Aufl., X, 223 S., 17 Tab., 125 Abb., geb. DM 32,-.

Das Buch wendet sich in erster Linie an den Praktiker. Von den theoretischen Grundbegriffen wird soviel gebracht, wie für ein ausreichendes Verständnis der technischen Vorgänge notwendig ist. An manchen Stellen sind allerdings kleine Unstimmigkeiten zu verzeichnen. So wäre es z. B. im Zusammenhang mit der Grundgleichung (8), S. 12, nötig zu erwähnen, daß die Säulentemperatur ein wesentlicher Parameter ist, anstatt sie stillschweigend von vornherein durch die (prinzipiell durchaus mögliche) Reduktion auf 273 °C zu eliminieren. Der Verteilungskoeffizient  $H$  wird für die thermodynamisch unbedeutende Temperatur hinter der Säule definiert. Die Folge sind Fehler und Ungenauigkeiten, z. B. in den Beziehungen auf Seite 16 und 182 (Verwechslungen in der Bedeutung von  $T$ , Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $\rho$ ). Die Schwächen im theoretischen Teil werden jedoch weitgehend kompensiert durch eine lebendige Schilderung apprätiver und anwendungstechnischer Details. In dieser Hinsicht bildet das Buch eine Fundgrube, und die Darstellung zeigt an vielen Stellen, daß der Verfasser aus einem reichen Vorrat eigener praktischer Erfahrungen schöpft. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Kapitel „die Trennsäule“. Über die Regelung des Trägergasstromes, über Dosierungsvorrichtungen, Detektoren, Schreiber, über Fragen der Temperaturregelung und spezielle apparative Anordnungen wird eine Fülle von Anregungen, vergleichenden Daten und instruktiven Abbildungen geboten. Zahlreiche Literaturangaben einschließlich russischer Arbeiten werden mitgegeben. Ein Kapitel „das analytische Ergebnis“ vervollständigt das Ganze. Am Anfang findet sich eine Tabelle der am häufigsten verwendeten stationären Phasen, ihrer Einsatzmöglichkeiten und die Zusammstellung der „Selektivitätskoeffizienten“ (nach *Bayer*). Von der Neuauflage ist zu erhoffen, daß sie neben einer geschlossenen Darstellung der thermodynamischen Problemstellungen eine stilistische Änderung bringen möge; man sollte sich dazu entschließen, den sprachlich so wenig schönen Ausdruck „Berg“ durch das Wort

„Elutionszone“ bzw. „Zone“ zu ersetzen. Wortbildungen wie „Bergflächen“, „Bergflächenmethode“ usw. bereichern unseren Wortschatz nicht, auch wenn es sich um die wörtliche Übersetzung von „peak“ handelt. Druck und Ausstattung des Buches sind gut.

H. Kelker [NB 731]

**The Enzymes, Bd. 1: Kinetics, Thermodynamics, Mechanism, Basic Properties**, herausgeg. von P. D. Boyer, H. Lardy und K. Myrbäck. Academic Press Inc., New York 1959. 2. Aufl., XIII, 785 S. geb. § 24.—

Die Probleme der Lenkung biochemischer Reaktionen sind nicht nur für den Biochemiker stimulierend, ihre konsequent weiterverschreitende Analyse enthüllt auch dem Reaktionskinetiker zunehmend Parallelen und Unterschiede zur technischen Katalyse und stellt den Theoretiker vor die Aufgabe, Wege zum Verständnis der Besonderheiten enzymatisch gesteuerter Reaktionen zu finden. Die Fortschritte der Enzymologie sind einerseits untrennbar mit der sehr in die Breite gehenden Entwicklung unserer Kenntnisse über die großen Reaktionszüge und die Neben- und Seitenwege der Verwandlung der Stoffe im Metabolismus verknüpft. Sie hat in den letzten Jahren eine ungeahnte Mannigfaltigkeit von enzymatisch gesteuerten Reaktionsmöglichkeiten ergeben. Einer solchen breiten Entwicklung steht die mehr in die Tiefe gehende Frage nach den grundsätzlichen Besonderheiten biokatalytischer Reaktionsmechanismen gegenüber. Sie sind durch eine charakteristische Substratspezifität bei hoher katalytischer Wirksamkeit ausgezeichnet.

Diesen Problemen zusammen mit denen der induktiven Fermentsynthese ist der 1. Band der groß angelegten, nach 10 Jahren völlig neugeschriebenen 2. Auflage des Standardwerkes „The Enzymes“ gewidmet, die nach dem Tode von *Sumner* wiederum von *Myrbäck*, nunmehr zusammen mit *Lardy* und *Boyer* herausgegeben wird. Die Gesamtanlage des Bandes zeigt bereits, wie weit die theoretische Enzymologie zunehmend durch die kinetische und thermodynamische Analyse des Reaktionsgeschehens beherrscht wird und weiter, daß die Grenze der exakten naturwissenschaftlichen Forschung bei den Enzymen durch ihre Protein-Natur bestimmt wird. Von ihr noch relativ unabhängig darstellbar ist die Enzymkinetik, die auf der Basis der *Michaelis-Menten*-Theorie über die Enzym-Substratverbindung und über die Effektorwirkung (Hemmung, pH-Effekte, Coenzymbindung) entwickelt wurde. Die alte Theorie erwies sich dabei zwar als sehr leistungsfähig, aber sie mußte soviiele Ausweitungen erfahren, daß die noch vor einem Jahrzehnt gültigen und in einem Einleitungskapitel von *Segal* schriftlich dargestellten Formulierungen nur noch als Grenzfälle anzusprechen sind. Die moderne Entwicklung, die auf der Analyse komplexer Reaktionsfolgen von *Harrow* aufbaut, ist von ihm mit *Morales*, *Bernhard*, *Friess* und *Botts* eingehend und bis zu den letzten zur Zeit erkennbaren theoretischen Konsequenzen dargestellt worden, wobei die aus kinetischen Daten entnehmbaren Folgerungen hinsichtlich des chemischen Aufbaues der Reaktions- und Bindungsorte am Enzym mit einer Vorsicht entwickelt wer-