

zu einigen μm Durchmesser und Dicken zwischen 10 und 100 Å. Diese Hohlräume sind teils stationär, teils bewegen sie sich im Feld sekundär erzeugter Elektronen aus dem bestrahlten Bereich des Kristalls fort in den unbestrahlten hinein, wobei sie bei Kollision mit Versetzungen neue Versetzungslinien hinter sich her ziehen. Die Hohlräume enthalten wahrscheinlich Jod, das sich durch Ionisierung der Jod-Ionen und anschließende Aggregation der Jod-

Atome gebildet hat. Blei bleibt zunächst als Ion in Zwischengitterplätzen fixiert, scheidet sich dann jedoch elementar in den Hohlräumen ab, wobei 0001 von PbJ_2 und 111 von Pb zusammenfallen. Bei geringer Bestrahlungsintensität wird der Hohlraumzustand nicht beobachtet; die Bleikristalle scheiden sich dann längs der Versetzungen ab und sind nicht mehr streng nach den hexagonalen Achsen des PbJ_2 orientiert. [VB 461]

The Biochemical Society

27.—29. März in London

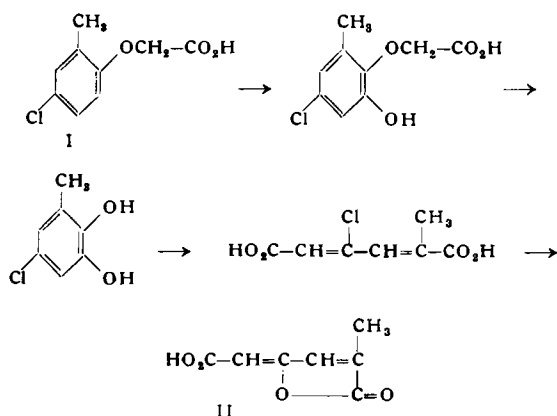
Aus den Vorträgen:

F. W. PARRISH und W. J. WHELAN, London: Die Struktur der Phospho-maltotetraose.

Kartoffelstärke enthält in kleiner Menge Glucose-Reste, die an C-6 phosphoryliert sind. Diese Reste befinden sich vor allem im Amylopektin. Bei der Hydrolyse von Kartoffelstärke mit α -Amylase entsteht als stabiles, phosphoryliertes Grenzextrin Maltotetraose-monophosphat (Phospho-maltotetraose), das den Phosphat-Rest an einem der nicht endständigen Glucose-Reste trägt. Durch erschöpfende Oxydation mit Perjodat ließ sich zeigen, daß C-6 des (vom reduzierenden Ende her gerechnet) dritten Glucose-Restes mit Phosphorsäure verestert ist. Das phosphorylierte Grenzextrin ähnelt damit formal den Grenzextrinen, die ihre Stabilität dem Vorhandensein glykosidischer 1,6-Bindungen verdanken und von denen die kleinsten 6²- α -Glucosyl-maltotriose und 6²- α -Maltosyl-maltotriose sind (Nomenklatur s.¹⁾).

J. K. GAUNT und W. C. EVANS, Bangor: Stoffwechsel von 4-Chlor-2-methylphenoxy-essigsäure in einem Bodenbakterium.

Das Herbizid 4-Chlor-2-methylphenoxy-essigsäure (I) kann von einem gramnegativen Bodenbakterium als einzige Kohlenstoffquelle verwendet werden, solange seine Konzentration 0,1 % nicht übersteigt. Während des Wachstums des Bakteriums sinkt die Konzentration von (I) rasch ab und es entsteht eine neue bei 277 μm absorbierende Verbindung. Dieses Stoffwechselprodukt läßt sich aus saurer Lösung mit Äther extrahieren. In alkalischer Lösung liegt sein UV-Maximum bei 250 μm . Es enthält kein Halogen und eine freie Carboxylgruppe. Hydrolyse setzt eine zweite Carboxylgruppe frei. Die gleiche Verbindung läßt sich durch Oxydation von 5-Chlor-2-hydroxy-toluol mit Peressigsäure darstellen. Diese und andere Befunde identifizieren das Stoffwechselprodukt als α -Methyl- γ -carboxymethylen- Δ^2 -butenolid (II). Wahrscheinlich verläuft der Abbau von (I) über folgende Zwischenstufen:



Die weitere Verwertung von (II) im Stoffwechsel des Bakteriums ist noch unbekannt.

C. MILSTEIN, Cambridge: Die Aminosäure-Sequenz in der Umgebung des Serin-phosphates in Phosphoglucomutasen verschiedener Herkunft.

Die Aminosäure-Sequenz in der Umgebung des Phosphorylieren-Restes in kristallisierten Phosphoglucomutase aus Kaninchen-Skelettmuskel konnten Milstein und Sanger kürzlich zu Thr-Ala-SerP-His-Asp bestimmen. Die Untersuchungen sind jetzt auf teilweise gereinigte Phosphoglucomutasen aus Hefe und Rattenleber ausgedehnt worden. Die Enzyme wurden mit ^{32}P markiert, mit Säure partiell hydrolysiert und die Spaltprodukte bei $\text{pH} = 3,5$ elektrophoretisch getrennt. Radioautographie der Phero-

gramme zeigte, daß alle drei Phosphoglucomutasen offenbar das gleiche phosphorylierte Pentapeptid enthalten. Zum gleichen Ergebnis führte die Hydrolyse der markierten Enzyme mit Trypsin, saure Partialhydrolyse der radioaktiven Peptide und Elektrophorese bei $\text{pH} = 6,5$. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß SerP-Peptide verschiedener Zusammensetzung die gleiche elektrophoretische Beweglichkeit aufweisen.

H. BREUER, R. KNUPPEN und GERTA PANGELS, Bonn: Konfiguration der 6-OH-Gruppe in enzymatisch gebildeten, phenolischen 6-Hydroxy-steroiden.

Menschen-, Ratten- und Mäuseleber hydroxylieren Östradiol-17 β zu 6-Hydroxy-Östradiol-17 β . Papierchromatographisch ließ sich zeigen, daß bei der Inkubation von Östradiol-17 β mit Rattenleberschnitten nebeneinander 6 α - und 6 β -Hydroxy-Östradiol-17 β entstehen. Die 6 α -Verbindung wird von Menschen- und Rattenleber zur 6-Oxo-Verbindung oxydiert und diese zum 6 β -Hydroxy-Östradiol-17 β reduziert. Menschen- und Rattenleber enthält also eine 6 α - und eine 6 β -Hydroxysteroid-Dehydrogenase.

J. N. THOMPSON und G. A. J. PITT, Liverpool: Der Einfluß großer Dosen von Vitamin-A-säure auf die Knochen junger Ratten.

Junge Ratten (Gewicht: 64 bis 103 g) erhielten täglich 2 oder 4 mg Vitamin-A-säuremethylester. Nach zwei Wochen wurden die Tiere getötet. Viele Knochen der Tiere waren gebrochen, und alle Knochen waren teilweise resorbiert, vor allem dann, wenn hohe Dosen des Esters gegeben worden waren. Vitamin-A-säure führt also zu einer schweren Hypervitaminose, viel rascher, als sie nach Gaben von Vitamin-A-alkohol auftritt. Das ist überraschend, da die Säure im Gegensatz zum Alkohol im Körper nicht gespeichert wird, sondern sehr schnell wieder verschwindet.

R. J. ROWBURY und D. D. WOODS, Oxford: Repression der Cystathionase-Bildung bei *Escherichia coli*.

Cystathionin ist die unmittelbare biosynthetische Vorstufe des Homocysteins, aus dem durch Methylierung Methionin entsteht. Cystathionase spaltet Cystathionin in Homocystein, Pyruvat und Ammoniak. Die Cystathionase-Aktivität eines Ultraschall-Extraktes von *E. coli* ist umso geringer, je mehr DL-Methionin das Kulturmedium enthält. In etwa gleichem Maße nimmt die Aktivität der Homocystein-Methylase (Homocystein \rightarrow Methionin) ab. 10 mM Methionin setzen die Cystathionase-Aktivität um 80 %, die Homocystein-Methylase-Aktivität um 85 % herab. Suspensiert man *E. coli*-Zellen, die mit Methionin gewachsen sind, in einem methionin-freien Medium, so erreichen beide Aktivitäten innerhalb drei Stunden wieder ihre normale Höhe. Diese „Erholung“ wird durch Chloramphenicol gehemmt, ist also mit einer Synthese neuen Proteins verbunden. Methionin (10 mM) im Kulturmedium unterdrückt auch die Bildung von Pyruvat aus L-Cystein zu etwa 85 %, d. h. Cystathionase katalysiert offenbar auch die oxydative Desaminierung des L-Cysteins.

J. DIRKX und J. BEUMER, Brüssel: Untersuchung eines makromolekularen Phagen-Receptors aus *Shigella flexneri*.

Der Receptor für den Phagen H-F6S konnte aus *Shigella flexneri* mit 5-proz. Trichloressigsäure extrahiert werden. Die elektrophoretisch einheitliche Substanz besteht zu $\frac{2}{3}$ aus Polysaccharid, zu $\frac{1}{3}$ aus Lipoid. Das Polysaccharid enthält 38,5 % Glucose, 21,6 % Rhamnose und 18,6 % Glucosamin. Die Verbindung kann daher mit spezifischen Reaktionen auf Rhamnose oder Glucosamin im Bakterium bestimmt werden. Beide Methoden ergeben etwa 670 Moleküle Receptor/Bakterium. Das aus der Lichtstreuung bestimmte Molekulargewicht der Receptor-Substanz beträgt etwa $47 \cdot 10^6$. Die Verbindung zeigt eine hohe biologische Aktivität: 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ genügen, um eine Suspension von $2 \cdot 10^8$ Phagen/ml zu 50 % zu inaktivieren. Außer dem Phagen H-F6S reagieren die Phagen H-SHPB, H+ und V mit dem Receptor.

¹⁾ W. J. Whelan, Annu. Rev. Biochem. 29, 105 [1960].

M. J. SELWYN, Cambridge: Ein Gerät zur gleichzeitigen Erzeugung mehrerer konstanter Temperaturen.

Ein waagerechter Stab aus Messingstücken, die durch 1,5 mm dicke Kunststoffplatten geringer Wärmeleitfähigkeit untereinander verbunden sind, taucht mit seinen Enden in zwei Bäder unterschiedlicher aber konstanter Temperatur. In die Messingteile des Stabes sind Löcher gebohrt, die Reagentgläser aufnehmen können. Um einen guten Wärmeübergang zwischen Metall und Glas zu gewährleisten, enthalten die Löcher etwas Wasser. Auf dem Stab liegt ein 5 cm dicker Bakelit-Block, das ganze Gerät (einschließlich der thermokontanten Bäder) stellt man in einen wärmeisolierten Behälter. Mit zwei Bädern von 0 und 50 °C kann man im Stab 11 Temperaturen erhalten, die auf 0,5 °C konstant bleiben, solange sich die Raumtemperatur nicht um mehr als 8 °C ändert. [VB 456]

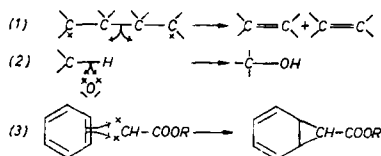
Chemisches Institut der Universität Bonn

am 7. Februar 1961

G. O. SCHENCK, Mülheim/Ruhr: Mehrzentren-Termination und Selektivität bei photochemischen und photosensibilisierten Reaktionen.

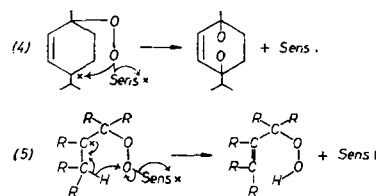
Der Abbruch der mono- und biradikalischen Reaktionssequenzen photochemischer Umwandlungen ist durch Kombination oder Disproportionierung sowie nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination möglich.

Außer bei der 1,4-Diradikalspaltung (1) finden sich radikalische Mehrzentrenprozesse bei folgenden Photoreaktionen: Hydrolyse der Chloressigsäure, Hydrolyse und Akoholyse von Ketonen, Re-

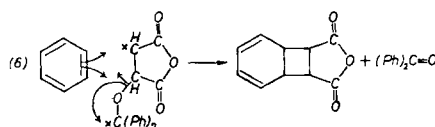


aktionen von Azodicarbonsäureester mit Wasser oder Alkoholen, substituierende Addition von O-Atomen an tert. C-H-Bindungen (2). Entsprechendes Verhalten zeigt das Methylendiradikal (z. B. 3).

Bei der rein biradikalischen, photosensibilisierten O₂-Übertragung verlaufen Produktbildung und Regeneration des Sensibilisators im Übergangszustand der Mehrzentren-Termination. Aus den hierfür nötigen Anordnungen ergeben sich charakteristische Selektionsmerkmale (4) (5).



Rein biradikalischer Sensibilisierungsmechanismus wurde auch bei sensibilisierten Photoaktivierungen potentiell dienophiler Verbindungen gefunden. Diese können entweder Cyclobutan-Synthesen eingehen oder Diels-Alder-Addukte bilden. Besonders glatt verläuft die trans-Dimerisation des Dimethylmaleinsäureanhydrids. Es bildet mit Furan überwiegend das Cyclobutan-Addukt. Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen geben mit photoaktiviertem Maleinsäureanhydrid die gleichen Diels-Alder-Addukte wie thermisch. Acetylendicarbonsäureester ließ sich photochemisch an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Benzol, Furan-Derivate etc. addieren. Naphthalin und photoaktiviertes Maleinsäureanhydrid bildeten neben dem 1,4-Diels-Alder-Addukt ein Cyclobutan-Derivat. Eine Variante dieser photosensibilisierten Additionen ist die



von zwei Molekeln Maleinsäureanhydrid an Benzolderivate, welche die Ausbildung eines 4-Ringes und eines 6-Ringes in derselben Molekel vereinigt. Die durch die Resonanzenergie des Benzolsystems bedingte Energiebarriere, die der ersten Addition von Maleinsäureanhydrid entgegensteht, wird durch eine Mehrzentren-Termination der Art (6) überwunden. [VB 459]

Rundschau

Die Rotation um die B-N-Bindung in Aminoboranen ist gehindert, wie G. E. Ryschkewitsch et al. durch Protonenresonanzmessung am Methylphenylamino-dimethylboran, C₆H₅-N(CH₃)₂-B(CH₃)₂, fanden. Bei Zimmertemperatur sind die beiden B-Methylgruppen magnetisch nicht äquivalent; sie werden erst oberhalb 100 °C gleichwertig, d. h. die Rotation um die B-N-Bindung ist dann frei. Die Energieschwelle für die Rotation wird zu 15 ± 3 kcal/Mol, die Lebensdauer der einzelnen Molekülzustände bei 100 °C zu etwa 10⁻² sec abgeschätzt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1010 [1961]). —Ko. (Rd 699)

Präzise Leitfähigkeitsmessungen von HCl in wässrigen und alkoholischen Lösungen führten V. J. Shiner jr. und B. L. Murr jr. aus. Die Äquivalentleitfähigkeit des HCl wurde dabei zu 426,23 bestimmt, während die besten Literaturwerte bei 426,16 (Schedlowski) und 426,27 (Saxton und Langer) liegen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von Alkylchloriden wurde eine neue konduktometrische Methode entwickelt. Sie erlaubt es, eine Genauigkeit von 0,03 % zu erreichen. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 20 R, 52). —Hö. (Rd 694)

Poly-phthalocyanilsiloxan (I) entsteht durch thermische Dehydratisierung von Dihydroxysilicium-phthalocyanin¹⁾, wie J. E. Owen, R. D. Joyner und M. E. Keney fanden. I ist bei 520 °C im Vakuum mehrere Stunden stabil; oberhalb 550 °C wird es zersetzt. Das Polymerskelett besteht aus gestreckten Si-O-Ketten. Die oktaedrisch koordinierten Silicium-Atome sind von den senkrecht zur Kettenrichtung stehenden Phthalocyanin-Molekülen umgeben. Als niedrigstes Glied der Polymer-Reihe konnte das Disiloxan HO-Si(Pc)-O-Si(Pc)-OH (Pc = Phthalocyanin-Rest) gefaßt werden. Auch aluminium-haltige, oberhalb 500 °C sublimierbare, niedermolekulare Verbindungen wie (Pc)Al-O-Si(Pc)-O-Al(Pc) wurden dargestellt. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 17 M, 47). —Ko. (Rd 700)

¹⁾ R. D. Joyner et al., J. Inorg. nucl. Chem. 15, 388 [1960]; vgl. Angew. Chem. 73, 223 [1961].

Organo-hydrido-ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe, die ersten σ-Organohydrid-Komplexe von Schwermetallen, stellten J. Chatt und G. Hayler dar. Setzt man die oktaedrischen Komplexe cis- oder trans-[MeCl₂(Chel)₂] (Me = Ru, Os; Chel = R₂P-(CH₂)_n-PR₂ mit n = 1 oder 2, R = C₆H₅, oder n = 2, R = CH₃) mit Alkyl- oder Aryllithium oder mit Trialkylaluminium um, so erhält man Verbindungen vom Typ cis- oder trans-[MeXY(Chel)₂] (X = Halogen, Alkyl oder Aryl; Y = Alkyl oder Aryl). Diese sind thermisch überraschend stabil. Reduziert man die Monohalogen-Komplexe mit LiAlH₄, so entstehen Organohydrid-Komplexe vom Typ [MeHY(Chel)₂]. Sie sind bei Ausschluß von Luft thermisch stabil und liefern mit Halogenwasserstoff unter H₂-Entwicklung die Halogen-organo-Komplexe zurück. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 26 M, 71). —Ko. (Rd 705)

Die direkte Synthese von Organosilanen aus Silicaten oder amorphem SiO₂ durch Einwirkung von Alkyl-aluminiumhalogeniden gelingt nach R. C. Anderson und G. J. Sleddon bei 200 bis 300 °C. In offenen Systemen entstehen Tetraalkylsilane, in geschlossenen Systemen Alkyl-halogensilane als Hauptprodukte. Die Ausbeuten



betragen mit Methyl- und Äthyl-aluminiumchloriden und -bromiden 70 bis 80 %. Als Primärprodukt entstehen nach der idealisierten Gl. (1) stets Tetraalkylsilane. Diese können im geschlossenen System mit einem Aluminiumhalogenid an der SiO₂-Oberfläche zu Alkyl-halogensilanen weiter reagieren. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 2 M, 7). —Ko. (Rd 698)

Ein Katalysatorsystem zur Darstellung von Silanen aus Olefinen und Siliciumhydriden fand B. A. Bluestein. Es besteht aus Tributyl-amin, Tetramethyl-äthylendiamin und Kupfer(I)-chlorid (Molverhältnis 17:7:20). Dieses Gemisch katalysiert die Reaktion

