

diese von jenen geradezu ausgesaugt werden. Der Gehalt an Chlorophyll, Eiweiß und Nucleinsäuren nimmt in alternden Blättern ab, obwohl die Fähigkeit zur Synthese noch vorhanden ist: Ein vergilbtes Blatt, das mit einer Nährösung besprührt wurde, wird wieder grün. Auch die Akkumulationsfähigkeit ist nicht verschwunden, sondern nur geringer als bei den jungen Organen: Entfernt man diese, so beginnen bereits gelbe Blätter wieder Chlorophyll, Eiweiß und Nucleinsäuren aufzubauen und zu wachsen, allerdings nur durch Vergrößerung der Zellen. Dasselbe ist auch an einem abgeschnittenen einzelnen Blatt zu beobachten, nachdem es mit Auxin zur Wurzelbildung angeregt wurde. Daß die Akkumulationsfähigkeit älterer Blätter erhöht werden kann, beweisen Versuche mit Kinetin (6-Furfuryl-adenin), das als Modellsubstanz für den Wurzelfaktor dient. Wird ein Teil der Blattfläche mit $0,2 \gamma$ Kinetin/cm² besprührt, so wandern Aminosäuren und Zucker aus der übrigen Spreite dorthin. Außerdem wird die Synthese von

Eiweiß und Chlorophyll gefördert, so daß der besprühte Fleck nach wenigen Tagen dunkelgrün erscheint, während das übrige Blatt umso stärker vergilbt. Nach langerer Verdunkelung des Blattes läßt sich eine solche Wanderung zum Kinetin-Ort nicht nachweisen, was auf Verarmung an den zum aktiven Transport benötigten Energiequellen, vor allem Adenosintriphosphat, zurückzuführen sein dürfte. Auch bei jungen Blättern, die von Natur schon sehr stark anreichern, hat Kinetin keine Wirkung. Wird deren Akkumulationsfähigkeit aber durch Erhitzen auf 50 °C geschwächt, so läßt sie sich durch Kinetin wieder steigern, während 52 °C irreversibel schädigen. Ähnlich wie Kinetin, das normalerweise in Pflanzen nicht vorkommt, wirkt Indolylessigsäure bzw. eines ihrer noch nicht näher bekannten, in der Pflanze schnell gebildeten Folgeprodukte. Versuche mit Kinetin-Derivaten ergaben, daß eine lipophile und eine hydrophile Molekülhälfte für die Wirkung wesentlich ist. [VB 470]

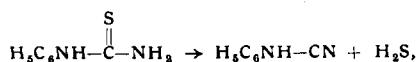
Stoffwechsel körperfremder Stoffe

Colloquium der Biochemical Society, Birmingham, 28. und 29. April 1961

Aus den Vorträgen:

R. T. WILLIAMS, London: *Stoffwechsel und Toxizität von Arylthioharnstoffen*.

1-Phenyl-2-thioharnstoff ist für Ratten ($LD_{50} = 5 \text{ mg/kg}$) und Kaninchen ($LD_{50} = 40 \text{ mg/kg}$) giftig, 1,3-Diphenyl-2-thioharnstoff dagegen um Größenordnungen weniger (LD_{50} für Ratten: 2 g/kg). Um die Ursache dieses Unterschiedes zu finden, wurde der Stoffwechsel beider Substanzen untersucht. Kaninchen wandeln 1,3-Diphenyl-2-thioharnstoff in das 4'-Hydroxy-Derivat um und scheiden dieses hauptsächlich als Glucuronid aus. Nach Gabe von Phenylthioharnstoff werden ausgeschieden: unveränderter Phenylthioharnstoff (6 %), p-Hydroxyphenyl-thioharnstoff (16 %), Phenylcyanamid (1 %), Phenylcarbaminsäure (30 %; mit Glucuronsäure konjugiert), Phenylharnstoff (4 %), p-Hydroxyphenylharnstoff (14 %), Anilin (4 %), Harnstoff (3 %) und Sulfat (62 %). Keines dieser Stoffwechselprodukte wirkt im gleichen Maße toxisch wie Phenylthioharnstoff. Offenbar wird dieser im Stoffwechsel zunächst in Phenylcyanamid und H_2S gespalten



und es ist der Schwefelwasserstoff, der die Vergiftungen hervorruft. Durch intravenöse Injektion wäßriger Lösungen von H_2S wurde die LD_{50} bei Ratten zu 0,27 bis 0,55 mg H_2S /kg bestimmt. Eine LD_{50} Phenylthioharnstoff kann 0,7 mg H_2S /kg freisetzen.

Vergiftungen durch Phenylthioharnstoff treten nicht auf, wenn man Ratten vorher 1-Methyl-1-phenyl-thioharnstoff gibt. Mit ^{35}S -Phenylthioharnstoff ließ sich zeigen, daß nach vorheriger Gabe von 1-Methyl-1-phenyl-thioharnstoff weniger ^{35}S -Sulfat ausgeschieden wird. Das Methyl-Derivat hemmt offenbar den Abbau des Phenylthioharnstoffs. 1-Methyl-3-phenyl-thioharnstoff sowie 2-Methyl-1-phenyl-isothioharnstoff sind in dieser Hinsicht unwirksam.

E. BOYLAND, London: *Mercaptursäure-Bildung*.

Viele körperfremde Stoffe (z. B. Propylbromid, Naphthalin) werden als Mercaptursäuren ausgeschieden. Dies sind Derivate des N-Acetylcysteins. Mögliche Zwischenprodukte bei der Bildung von Mercaptursäuren aus rein aromatischen Verbindungen sind Epoxyde, die mit der SH-Gruppe des N-Acetylcysteins unter Öffnung des Epoxydringes reagieren. Es wurde jetzt gefunden, daß Rattenleber ein Enzym, Glutathion-Kinase, enthält, das die Reaktion organischer Verbindungen mit der SH-Gruppe des Glutathions katalysiert. Die Glutathion-Derivate können mit der Galle ausgeschieden werden. Sie können aber auch in der Niere zu Cystein-Derivaten gespalten, in der Leber acetyliert und dann im Urin als Mercaptursäuren ausgeschieden werden.

H. J. ROGERS und J. JELJASZEWCZ, London: *Die Wirkung von Penicillinen auf die Synthese von Mucopeptiden der Zellwand bei empfindlichen und resistenten Stämmen von Staphylococcus aureus*.

Kommen Zellen von *Staphylococcus aureus* mit Benzylpenicillin oder anderen Antibiotica in Berührung, so wird die Synthese von Mucopeptiden der Zellwand gehemmt. Es wird allgemein angenommen, daß dies die Ursache für die lethale Wirkung der Antibiotica ist. Vortr. verglichen daher die Antibiotica Konzentrationen, welche die Mucopeptid-Synthese hemmen, mit den lethalen Konzentrationen. Verwendet wurden Benzylpenicillin, Phenoxyxymethyl-penicillansäure (Celbenin), 6-(α -Phenoxy-propion-

amido)-penicillansäure (Broxil) und 6-Aminopenicillansäure. Testorganismen waren der empfindliche *S. aureus*-Stamm Oxford sowie zwei resiente Stämme. 0,2 bis 0,3 μg Benzylpenicillin/ml hemmen nach 10 bis 20 min den Einbau von ^{14}C -markiertem Glutamat, Alanin, Glycin und Lysin in die Zellwand des empfindlichen Stammes zu 70 %. Während der ersten 10 min nach Zusatz des Antibiotikums ließ sich kein Einfluß erkennen. Die 50- bis 100-fache Menge Benzylpenicillin war erforderlich, um die Mucopeptid-Synthese beim resistenten *S. aureus*-Oxford-Stamm zu hemmen. Die lethale Wirkung der genannten vier Antibiotica nimmt beim empfindlichen Stamm in der Reihenfolge Benzylpenicillin = Broxil > Celbenin > 6-Aminopenicillansäure ab. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Hemmung der Mucopeptid-Synthese ab.

D. H. TREBLE und R. A. PETERS, Cambridge: *Stoffwechsel von 2-Desoxy-2-fluor-glycerinaldehyd*.

2-Desoxy-2-fluor-glycerinaldehyd ist für Nagetiere toxisch. Er hemmt nach Umwandlung in Fluorcitronsäure das am Tricarbonsäure-Cyclus beteiligte Enzym Aconitase und bewirkt so die Anhäufung von Citrat. Vortr. untersuchten die Bildung von Fluorcitrat aus 2-Desoxy-2-fluor-glycerinaldehyd. Während Leber-Aldehyd-Oxidase, Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrogenase und Xanthinoxidase die Verbindung nur wenig oder gar nicht oxydieren, setzt Leber-Aldehyd-Dehydrogenase sie zweimal so schnell um wie Acetaldehyd und 40 % so schnell wie DL -Glycerinaldehyd. Es entsteht 2-Desoxy-2-fluorglycerat, das in Nieren-Mitochondrien eine stärkere Anhäufung von Citrat bewirkt als 2-Desoxy-2-fluor-glycerinaldehyd. Decarboxylierung zu 2-Fluoräthanol oder Oxydation zu Fluormalonat sind ausgeschlossen, denn diese Verbindungen sind nicht toxisch unter Bedingungen, unter denen 2-Desoxy-2-fluorglycerat giftig ist. Dagegen entsteht bei der Inkubation von 2-Desoxy-2-fluorglycerat mit Serin-Hydroxymethylase Formaldehyd und vermutlich Fluoracetat. 2-Desoxy-2-fluorglycerat verhält sich also wie ein Serin-Analog, was noch dadurch bekräftigt wird, das die linksdrehende Form (wahrscheinlich L-Konfiguration) des 2-Desoxy-2-fluorglycerates sehr viel giftiger ist als das rechtsdrehende Stereoisomer. Der Weg vom Fluoracetat zum Fluorcitrat (acetat-aktivierendes Enzym, kondensierendes Enzym) ist bekannt. [VB 462]

Stärke-Tagung in Detmold

Vom 26. bis 28. April 1961 fand die 12. Stärke-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getredeforschung e.V. in Detmold statt, an der über 300 Besucher aus 25 europäischen und überseeischen Nationen teilnahmen. Im Verlaufe der 3-tägigen Tagung wurden unter anderem folgende Vorträge gehalten:

M. SAMEC, Ljubljana (Jugoslawien): *Kolloidchemische und chromatographische Beiträge zur Konstitution der Stärke*.

Stärken von Kartoffel, Weizen, Mais, wachsigem Mais, amylosereichem Mais, Marantha, Canna und Tapioka wurden durch γ -Strahlen ($2 \cdot 10^6$ rep) bzw. Ultraschall soweit peptisiert, daß sie ungefähr die Viscosität von Lintner-Stärken erreichten und anschließend chromatographisch und kolloidchemisch näher untersucht. Die Untersuchungen ergaben, daß charakteristische Unterschiede bezüglich des Verhaltens der beiden Hauptgruppen der Stärken, dem Kartoffeltypus einerseits und dem Getreidetypus andererseits, bestehen und Rückschlüsse auf die Molekülgestalt der behandelten Stärken aus den genannten Behandlungen möglich sind.

Kartoffelstärke sowie Amylose und Amylopektin wurde durch Vermahlen der lufttrockenen Präparate in einer Schwingmühle mechano-chemisch abgebaut. Die Makromoleküle der Amylose und des Amylopektins erleiden einen beträchtlichen Abbau, der an einer für die jeweiligen Mahlbedingungen charakteristischen „Vermahlbarkeitsgrenze“ aufhört. Im Gegensatz zu anderen Mahlgeräten ist bei der Schwingmahlung nicht mit thermischen Nebeneffekten zu rechnen. Dies geht u. a. aus vergleichenden Untersuchungen über die Schwingmahlung von Stärke bei Normaltemperatur bzw. bei -15°C hervor. Hierbei tritt kein merklicher Unterschied zwischen den beiden Versuchsserien auf. Unter der experimentell begründeten Annahme, daß es sich bei dem durch Schwingmahlung zu erzielenden Abbau der Makromoleküle um eine mechanisch aktivierte Hydrolyse handelt, d. h. daß je Bruch einer Hauptvalenzbindung eine reduzierende und eine nicht-reduzierende Endgruppe entsteht, konnte aus Perjodat-Oxydationsversuchen die Zahl der Hauptvalenzspaltung bei der Schwingmahlung ermittelt werden. Diese Zahl lag unter den gewählten Versuchsbedingungen beim Abbau von Kartoffelstärke in der Größenordnung von 10^{19} , bis 10^{20} Brüchen je g Stärke. Orientierende Versuche über die Schwingmahlung von entwässerter, methanol-feuchter Stärke ergaben, daß die Abbauprodukte kein Reduktionsvermögen aufweisen. Offenbar ersetzt hierbei das Methanol die Rolle des Wassers, so daß die mechanisch aktivierte Methanolyse der Stärke zu Methylglykosiden führt, die am C_1 -Atom eine Methoxyl-Gruppe tragen und deshalb nicht reduzierend wirken können.

G. TEGGE und W. KEMPF, Detmold: Der Einfluß der Wasserhärte auf die Viscosität von Kartoffelstärke.

Die hohe Elektrolyt empfindlichkeit von Kartoffelstärke wurde hinsichtlich der in normalen Brauchwässern enthaltenen Härtebildner Calcium und Magnesium näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß bereits wenig hartes Wasser die Viscosität von Kartoffelstärke bis zu einem Viertel ihres in dest. Wasser gemessenen Wertes herabsetzen kann. Aus diesem Grunde wurde für technische Viscositätsmessungen vorgeschlagen, einmal in dest. Wasser und zum anderen in einem sog. Standard-Brauchwasser von 2°dH zu messen, um dem Stärkeverbraucher ein Maß für das rheologische Verhalten der Stärke bei Verwendung von hartem Betriebswasser zu geben.

S. WINCKLER, Berlin: Eigenschaften und Bedeutungen der Wasserstoff-Stärken.

Als das wesentlichste Ergebnis der Arbeiten des Vortr. ist die volle Bestätigung der Grundannahme von M. Samec anzusehen, wonach die Stärke ein Elektrolyt ist, dessen Eigenschaften durch den Phosphorsäure-Gehalt bestimmt und durch das Kation modifiziert werden. Chemisch gesehen, sind die Kationen-Stärken neutrale, bzw. saure Salze der Wasserstoff-Stärken. Da aber allgemein die normalen und Handelsstärken diese Alkali- und Erdalkalionen, wenn auch im wechselnden Mengenverhältnis, enthalten, stellen demzufolge auch die normalen und Handelsstärken Salze ihrer Wasserstoff-Stärken dar. Alle wesentlichen Eigenschaften lassen sich eindeutig aus dem Salzcharakter erklären, nicht zuletzt die Viscosität und teilweise sogar auch die Struktur-Viscosität. Es wurde die quantitative Beziehung zwischen der Viscosität und dem Phosphorsäure-Gehalt der Stärke ermittelt. Unter Verwendung von Kartoffelstärken mit niedrigem und hohem Phosphorsäure-Gehalt wurde am Beispiel der reinen Kationen-Stärken vom Typus der Natrium- und Wasserstoff- sowie der primären und sekundären Calcium-Stärken der Einfluß des Phosphorsäure-Gehaltes und des äquivalenten Kationengehaltes auf die rheologischen Eigenschaften der Stärken beschrieben.

A. HØLTERMAND, Aarhus (Dänemark): Die Verwendung von Hydrolasen bei der Glucose-Herstellung.

Es wurden Enzymkonzentrate von Hydrolasen mit Hilfe der von der Brauerei-Industrie standardisierten Analysenmethoden auf ihren α - und β -Amylase-Gehalt hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die auf Bakterien- und Schimmelpilzbasis einerseits und auf Malzbasis andererseits hergestellten Präparate nahezu denselben β -Amylase-Gehalt aufweisen, während der α -Amylase-Gehalt in Malzpräparaten nur etwa dem 10. Teil des α -Amylase-Gehaltes der Bakterien- und Schimmelpilzpräparate entspricht. Daraus ergibt sich für die industrielle Verwendung, daß mit Hilfe von Präparaten, die einen hohen α -Amylase-Gehalt besitzen, Stärkesuspensionen von 30 – 35°Bé hergestellt werden können, die sich in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zu einem Dünnsaft von 60 bis 65°Brix säurehydrolysern lassen. Darüber hinaus

kann durch Verzuckerung von Stärkesuspensionen oder säurehydrolysierte Stärke mit Schimmelpilzamylasen ein hoch abgebauter Dünnsaft erhalten werden, der vorwiegend Glucose enthält, während die Verzuckerung von Stärkesuspensionen mit Malzamylasen einen Dünnsaft ergibt, dessen Trockensubstanz in erster Linie aus gleichen Anteilen an Maltose und Oligosacchariden besteht und nur geringe Mengen Glucose enthält. [VB 467]

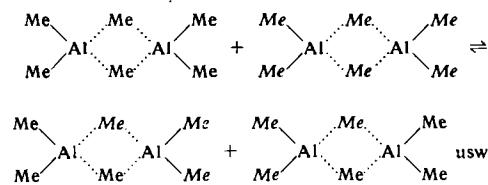
GDCh-Ortsverband Harz

Am 27. Februar 1961 in Clausthal

E. G. HOFFMANN, Mülheim/Ruhr: Physiko-chemische Untersuchungen an Organo-Aluminiumverbindungen.

Die gegenüber Kohlenstoff beträchtlich kleinere Elektronegativität und die Elektronenlücke in der Schale der Bindungselektronen bestimmen das Verhalten des Aluminiums in seinen metallorganischen Verbindungen. Die eigentümliche Polarisationsrichtung der AlC -Bindung läßt sich im magnetischen Protonenresonanzspektrum erkennen¹⁾, und nach Daily und Shoolery²⁾ können die effektiven Elektronegativitäten der Gruppierungen (AlRX_3), ($\text{Y} \rightarrow \text{AlRX}_3$ -) und $\text{Na}[\text{AlR}_2\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{C, H, Cl, O}$ und $\text{Y} = \text{Dialkyläther, Trialkylamin}$ ermittelt werden. Übereinstimmend mit den an Aluminiumalkylhydriden gewonnenen Erkenntnissen^{3,4)} wird die Elektronegativität des Restes durch negatives X erhöht, während Y mit zunehmender Donatoraktivität zu einer Erniedrigung führt. Analoge Effekte lassen sich im IR-Spektrum an einigen CH -Deformationsschwingungen der α -C's ablesen, die auf Elektronegativitätsänderungen des Metallatoms in seinen Verbindungen ansprechen (z. B. $\text{CH}_3-\delta_s$; $\text{CH}_2-\gamma$). Das Schlüsselbanden-gebiet der IR- und Raman-Spektren unterhalb 700 cm^{-1} spiegelt die so typischen Assoziationserscheinungen⁵⁾ über „Halbbindungen“ von Organo-Aluminiumverbindungen wieder. Für die C_4 - bis C_4 -Homologen des $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $[\text{ClAl}(\text{CH}_3)_2]_2$ gelang eine Zuordnung nach dem Diboran-Modell⁵⁾.

Besonders interessant ist der schnelle Substituentenaustausch in Aluminiumalkyl-Verbindungen. Außer dem eleganten Nachweis durch adiabatische Kryometrie⁶⁾ läßt er sich IR- bzw. Raman-spektroskopisch und vor allem durch magnetische Protonenresonanz⁷⁾ aufzeigen. Eine α - CH_3 - oder $-\text{CH}_3$ -Gruppe, die in einer Aluminiumtrialkyl-Verbindung durch Assoziation beansprucht wird, ist sicher nicht äquivalent mit einer Gruppe, die daran nicht beteiligt ist. Trotzdem liefern Verbindungen AlR_3 , die infolge Assoziation beide Sorten enthalten, bei Zimmertemperatur nur ein Resonanzsignal, wofür ein schneller Austausch verantwortlich gemacht werden muß, etwa nach



Ändert man das Mengenverhältnis der Gruppen in der Assoziationsbrücke zu den entsprechenden, die nicht assoziativ beeinflußt sind (Außengruppen), indem man zu der Substanzprobe Aluminiumtrialkyle mit in β -Stellung verzweigten Alkylgruppen, die infolge sterischer Hinderung^{5,6)} eine Assoziation nicht vermitteln können (z. B. Aluminiumtrisobutyl), zufügt, so verschiebt sich die Resonanzlage dieser α -Gruppen im Spektrum charakteristisch. Diese Verschiebung ist der Änderung jenes Verhältnisses proportional.

Die Bildung der stark dipolaren Ätherate und Aminate von Aluminiumalkyl-Verbindungen läßt sich dielektrisch³⁾ wie auch kalorimetrisch automatisch registrierend verfolgen. Die Anwendungen der Methodik liegen neben der analytischen Erfassung des (komplex-)aktiven Aluminiums in der eleganten Ermittlung der für die Donator- bzw. Acceptoraktivität kennzeichnenden Dipolmomente der koordinativen Bindung, bzw. von deren Bildungswärme. Auch Alkoholysen von Aluminiumalkyl-Verbindungen lassen sich durch kalorimetrische Titration für Analysen und zur Bestimmung kalorischer Daten nutzbar machen. [VB 465]

- ¹⁾ E. G. Hoffmann, Z. analyt. Chem. 170, 177 [1959].
- ²⁾ B. P. Daily u. J. M. Shoolery, J. Amer. chem. Soc. 77, 3977 [1955].
- ³⁾ E. G. Hoffmann u. G. Schomburg, Z. Elektrochem. 61, 1101 [1957].
- ⁴⁾ G. Schomburg u. E. G. Hoffmann, ebenda 61, 1110 [1957].
- ⁵⁾ E. G. Hoffmann, ebenda 64, 616 [1960].
- ⁶⁾ E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 629, 104 [1960].
- ⁷⁾ E. G. Hoffmann, Z. Elektrochem. 64, 144 [1960].