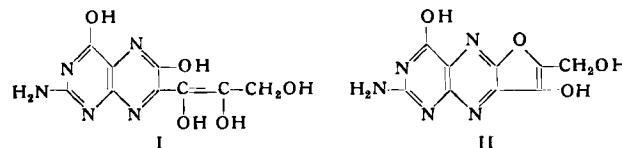


dung von  $\text{G}_1$  aus den höheren Gangliosiden, die vermutlich auch O-Acetylgruppen tragen können, tritt im Laufe gewisser Aufarbeitungsverfahren leicht ein.

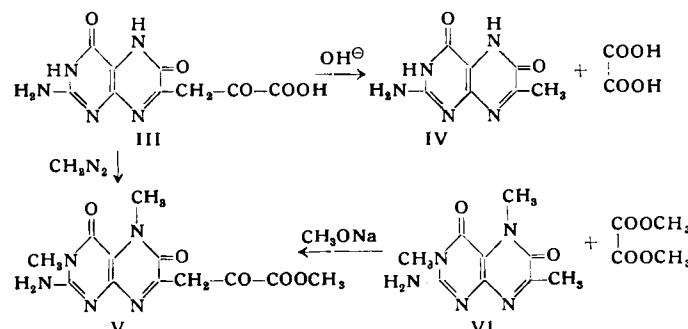
Ein eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 122]

<sup>1)</sup> E. Klenk, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 319, 283 [1960]; 323, 126 [1961]. — <sup>2)</sup> R. Kuhn, Angew. Chem. 72, 805 [1960]. — <sup>3)</sup> absteigend, ca. 18 h. — <sup>4)</sup> Platten 3 h bei 140°C aktiviert. Sprühreagentien: Bromthymolblau und Ehrlich-Aldehyd.



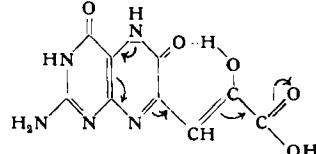
Die Tatsache, daß der alkalische Abbau des Erythropterins 7-Methyl-xanthopterin (IV) und Oxalsäure liefert, spricht vielmehr für die Formulierung im Sinne einer Xanthopteryl-(7)-brenztraubensäure (III).

Diese Konstitution konnte dadurch gesichert werden, daß die Diazomethan-Methylierung des Erythropterins (III) zum selben 3,5-Dimethyl-xanthopteryl-(7)-brenztraubensäure-methylester (V) führte wie die Claisen-Kondensation von 3,5,7-Trimethyl-xanthopterin (VI) mit Oxalsäuredimethylester. Mit der Struktur III



steht auch die Tatsache im Einklang, daß Erythropterin relativ stark sauer ist. Der erste acide pK-Wert wurde zu  $2,50 \pm 0,1$  gefunden. Aus der langwelligen Absorptionsbande, die der orangefarbenen Farbe entsprechend für das Neutralmolekül bei  $450 \mu\text{m}$  liegt, darf man den Schluß ziehen, daß die Seitenkette enolisiert ist. Dadurch wird der für die langwellige Absorption verantwortliche Chromophor verlängert und dürfte sich vom N-Atom-5 bis zur Carboxylgruppe erstrecken.

Zur Erklärung sämtlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften des Erythropterins schlagen wir folgende Konstitution vor:



Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Cl. Schöpf, Darmstadt, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der kostbaren Schmetterlingsflügel, die von ihm seinerzeit mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft werden konnten, recht herzlich danken. Ferner gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Ein eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 124]

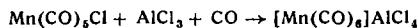
<sup>1)</sup> Cl. Schöpf u. E. Becker, Liebigs Ann. Chem. 524, 49 [1936]. — <sup>2)</sup> R. Purrmann u. F. Eulitz, Liebigs Ann. Chem. 559, 169 [1948]. — <sup>3)</sup> R. Tschesche u. F. Korte, Chem. Ber. 84, 77 [1951]; R. Tschesche u. H. Ende, ebenda 91, 2074 [1958].

## Mangan(I)-pentacarbonyl-äthylen-Kation

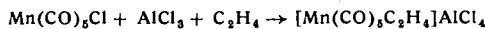
Von Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dr. K. ÖFELE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Rahmen neuerer Substitutionsreaktionen an Komplexverbindungen, denen das Prinzip<sup>1)</sup> zugrunde liegt, Liganden mit stark komplexbildenden Acceptorssystemen in Anwesenheit von Donatoren „abzuziehen“, so daß die Donatoren die intermedial freierwerdenden Koordinationsstellen besetzen können, hatten wir vor kurzem unter CO-Druck in Cyclohexan bzw. in direkter Trockenreaktion nach



farbloses  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$  als erstes reines Metall-carbonyl-Kation erhalten<sup>2)</sup>. Mit Äthylen als Donator (140 atm) erhielten wir in Cyclohexan bei 45°C nun nach



als ersten kationischen Metall-carbonyl-äthylen-Komplex farbloses, diamagnetisches  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4]\text{AlCl}_4$ . Das sich in Wasser sofort unter Gelbfärbung zersetzende Mangan(I)-pentacarbonyl-äthylen-Kation ist gegenüber dem hochsymmetrisch gebauten  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  mit nur einer  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingung bei  $2090 \text{ cm}^{-1}$  durch insgesamt drei  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden bei  $2165 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $2083 \text{ cm}^{-1}$  (ss) und  $2062 \text{ cm}^{-1}$  (ss) charakterisiert. Die  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung bei  $1522 \text{ cm}^{-1}$  zeigt gegenüber  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>3)</sup> mit einer solchen bei  $1510 \text{ cm}^{-1}$  eine schwächere  $\pi$ -Bindung des Olefins an das Metall an.

Ein eingegangen am 3. August 1961 [Z 127]

<sup>1)</sup> E. O. Fischer u. K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 [1961]. — <sup>2)</sup> E. O. Fischer, K. Fichtel u. K. Öfele, Chem. Ber., im Druck. — <sup>3)</sup> E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 15b, 676 [1960].

## Über die Struktur des orangefarbenen Schmetterlingspigmentes „Erythropterin“

Von Dozent Dr. WOLFGANG PFLEIDERER

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Das erstmals von Cl. Schöpf und E. Becker<sup>1)</sup> beschriebene orangefarbene Schmetterlingspigment Erythropterin konnte aus den Flügeln der südamerikanischen Pieride *Catopsilia argante* zum ersten Male in reiner Form erhalten werden. Die Elementaranalyse, die pK-Werte und das UV-Spektrum lassen erkennen, daß die von R. Purrmann (I)<sup>2)</sup> bzw. R. Tschesche und Mitarb. (II)<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Strukturformeln nicht richtig sein können.

## Versammlungsberichte

### IX. Colloquium Spectroscopicum Internationale

Vom 5.–10. Juni 1961 fand in Lyon das 9. Internationale spektroskopische Kolloquium statt, auf dem sich nunmehr in regelmäßigen zweijährigen Turnus – das erste Kolloquium fand 1950 in Straßburg statt – neben den europäischen Spektroskopikern auch namhafte Fachleute aus den USA und der Sowjetunion zur Aussprache treffen.

Von zehn Plenarvorträgen und 84 Diskussionsvorträgen befaßten sich wieder viele mit den physikalischen Grundlagen der verschiedenen in weiterem Sinne spektroskopischen Verfahren; die Ergebnisse einer Reihe dieser Untersuchungen sind aber für den analytischen Chemiker wichtig.

#### Abfunken

In Edelgasen, insbesondere in Argon brennende Kondensatorentladungen geben die Möglichkeit zu entscheiden, ob beim üblichen Abfunken in Luft zwischen Metallelektroden beobachtete

Einflüsse dritter Partner mit der Oberflächenoxydation zusammenhängen, ob es sich um intermetallische Wechselwirkung handelt oder ob eine Beeinflussung durch die Anregungsbedingungen vorliegt. In Edelgasatmosphäre läßt sich, anders als in Luft, nach Vorfunkzitaten von etwa 1 min ein Abfunkgleichgewicht erhalten, was für den Analytiker gleichbedeutend mit einer Verminderung der Eichkurvenzahl ist. Früher bei der Benutzung überdämpfter, in Argon brennender Kondensatoren entladungen beobachtete Anomalien, die dem Auftreten von Glimmentladungen zugeschrieben wurden, fanden eine überraschende Aufklärung. Beim Abfunken in Argon treten nämlich zwei Entladungsformen auf, von denen nur jene für die Spektralanalyse brauchbar ist, bei der die charakteristisch leuchtenden Dampfwolken aus einem kontrahierten Brennfleck ausgeschleudert werden. Beide Entladungsformen unterscheiden sich hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse der Analysestrahlensystemen nicht oder nur unwesentlich, dagegen außerordentlich in

den Absolutintensitäten, die um den Faktor 10 differieren können. Bei Quantometergeräten, deren Integrationszeit von der Intensität einer Analysenlinie der Matrix gesteuert wird, ist eine wesentlich verlängerte Integrationszeit ebenso ein Hinweis auf das Auftreten der „unbrauchbaren“ Entladungsart wie das Aussehen der Abfunkfleckke.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben nun dem nur an der Anwendung spektrochemischer Verfahren interessierten Analytiker das Rüstzeug, systematisch die richtigen Anregungsbedingungen für die Metallanalyse auszuwählen und den Einfluß dritter Partner einzuschränken bzw. die Einstellung des Abfunkgleichgewichtes durch Verkleinerung des Elektrodenradius bzw. Einengung des Abfunkflecks zu beschleunigen. Da das Auftreten der „unbrauchbaren“ Entladungsart beim Abfunknen unter Argon an die überdämpfte Kondensatorentladung gebunden ist, wird neuerdings wieder empfohlen, die schwingende Entladung zu benutzen; andererseits sind die Vorteile der überdämpften Entladung offenkundig: die chemische Natur der Gegenelektrode spielt keine Rolle bei der Analyse. Für die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl kann eine Gegenelektrode aus der sonst vielverwendeten spektralreinen Kohle benutzt werden. Ebenso kann Stahl auf Kupfer (0,1 %) mit einem Gegenelektrodenstab aus Reinkupfer analysiert werden. Geht es also um die Spurenanalyse in einem metallischen Werkstoff, wo aus äußeren Gründen eine Gegenelektrode aus dem gleichen Material nicht beschafft werden kann, so ist die Analyse mit der überdämpften Entladung mit irgendeiner Gegenelektrode möglich, ohne daß man zu befürchten braucht, durch Verunreinigungen aus dieser Gegenelektrode irregeführt zu werden.

### Neue Lichtquellen

Die analytische Erschließung noch wenig bekannter spektroskopischer Lichtquellen macht nur zögernd Fortschritte. Die große Empfindlichkeit der spektrochemischen Analyse mittels Hohlkathodenentladungen ist bisher wenig ausgenutzt worden, außer vielleicht für den Nachweis von Gasen und Alkalimetallen. Die Nachweisempfindlichkeit, die im optimalen Fall vergleichbar mit denjenigen empfindlicher Bogenmethoden ist, wird von der geometrischen Form der Hohlkathode, ihrem Material, dem Einfluß des Gasdrucks und der elektrischen Entladungsbedingungen, insbesondere aber von der Temperatur der Hohlkathode beeinflußt. Für eine Reihe leicht verdampfbarer Elemente wurden die optimalen Analysenbedingungen erarbeitet und die Nachweisgrenzen bestimmt. Die optimalen Bedingungen sind durch einen Kompromiß hinsichtlich der Kathodentemperatur gekennzeichnet: hohe Temperaturen begünstigen die Zerstäubung des Materials, das aber mit wachsender Temperatur weniger lang im nutzbaren Entladungsraum verbleibt. So durchläuft schließlich die Nachweisempfindlichkeit mit wachsender Hohlkathodentemperatur ein Maximum.

Ebenfalls für spektrochemische Zwecke wenig untersucht waren bisher die hochfrequenten Plasmaflammen, die bei der Zündung eines hochfrequenten Lichtbogens in einem Wechselbild hoher Feldstärke dadurch entstehen, daß die in ihm erzeugten Träger das den Entladungsraum durchströmende Arbeitsgas durch Stoß dissoziieren, anregen und ionisieren. Diese Plasmafackeln zeigen große Ähnlichkeit mit den in der Flammenphotometrie benutzten Flammenanregungen (Verbrennungsflammen); es liegt nahe, sie zur Anregung von Lösungen eingespritzter Salze zu verwenden. Es gelingt, fast alle interessierende Elemente in der Plasmaflamme mit hoher Empfindlichkeit anzuregen. So erweist sich die Plasmaflamme als wichtige neue Lichtquelle für spektroanalytische Zwecke, die eine Ergänzung der Flammenphotometrie in den Fällen darstellt, wo der Nachweis in der Verbrennungsflamme zu unempfindlich ist.

### Flammenabsorptionsanalyse

Die Zahl der flammenphotometrisch schwer messbaren Elemente kann einerseits durch Erhöhung der Flammentemperatur (Dicyan-Sauerstoff-Flamme) vermindert werden. Andererseits kann man statt der Emission der angeregten Atome die durch sie verursachte Absorption feststellen und so weitere Elemente bestimmen. Nach den bisher üblichen Verfahren der Flammenphotometrie (besser: Flammenspektrometrie) können ja nur die Elemente bestimmt werden, die in der Flamme verdampfen und deren Anregungsenergie so niedrig ist, daß sie bei den in der Flamme erreichten Temperaturen wenigstens zur Emission der Grundlinien oder charakteristischer Molekülbanden angeregt werden. Die in der Flamme verdampften Atome vermögen aber Lichtquanten zu absorbieren, deren Energie derjenigen gleich ist, die sie selbst zur Anregung benötigen würden. Hierzu braucht man also Lichtquellen, die nur das Spektrum des zu bestimmenden Elementes emittieren, was praktisch immer durch Verwendung von Hohlkathoden möglich ist, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Metall besteht oder zu-

mindest dieses als Legierungsbestandteil enthält. Da nur Licht der genau der Anregungsenergie entsprechenden Wellenlängen absorbiert werden kann, treten die bei der Flammen-Emissionsanalyse häufigen Störungen durch Emission anderer Elemente kaum auf. Da alle in der Flamme verdampften Elemente die Fähigkeit zur Absorption haben und nicht nur die angeregten Elemente, ist das Verfahren der Absorptionsmessung zwangsläufig empfindlicher. Voraussetzung der Flammenabsorptionsanalyse ist allerdings, daß die in Frage kommenden Elemente in der Flamme atomar vorliegen. Werden wie beim Aluminium nicht dissoziierbare Oxyde gebildet, so findet natürlich keine Absorption statt. Blei und Zink, die in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme praktisch nicht mehr zur Emission angeregt werden, können durch Absorption analytisch erfaßt werden.

Das Verfahren wird auf die Stahlanalyse angewandt, wo z.B. wegen der inhomogenen Verteilung des Bleis in Automatenstählen die direkte spektrometrische Analyse von festen Metallstücken nicht möglich ist und man daher den Weg über eine Lösungsspektroanalyse gehen muß. In Stahl lassen sich absorptionsflammenphotometrisch auch Chrom, Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer bestimmen. Das Verfahren ist auch für die Analyse von feuerfesten Stoffen, Schlacken und Erzen anwendbar. Für Magnesium liegt die Empfindlichkeit der Absorptionsflammenphotometrie weit über derjenigen der Emissionsflammenphotometrie, für Calcium sind beide Verfahren vergleichbar. Die Absorptionsanalyse wird jedoch hier durch Aluminium, Phosphat und Silicat gestört, da diese die atomare Verdampfung blockieren.

Das flammenabsorptionsphotometrische Verfahren ist auch für medizinische Zwecke nutzbar, wo Spurenelemente neben hohen Na-, K- und Ca-Konzentrationen in sehr geringen Lösungsmengen von weniger als 1 cm<sup>3</sup> zu bestimmen sind. Um eine hohe Atomkonzentration in der Flamme bei niedrigen Lösungskonzentrationen und geringstem Flüssigkeitsverbrauch zu erreichen, wird der Absorptionsweg in der Flamme vergrößert, die mittlere Verweilzeit der Atome in der Flamme erhöht, die Aerosolverluste durch Verwendung eines Heißkammerverfahrens herabgesetzt, und durch Hochdruckzerstäuber günstigere Tröpfchengrößeverteilung und dadurch bessere Ausnutzung des Aerosols bewirkt. Diesem Zweck dient auch die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel.

### Untersuchungsmaterial

Die spektrochemische Analyse beschränkt sich in zunehmendem Maße nicht mehr auf die Untersuchung metallischer Werkstoffe. Die Analyse nichtleitender Stoffe wie Gesteine und Gläser wird mehr und mehr studiert. Die bei der Verwendung von Spektralkohlen als Trägersubstanz auftretenden Cyan-Banden lassen sich durch Arbeiten in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre weitgehend unterdrücken; gleichzeitig wird die Nachweisempfindlichkeit erhöht. Spezielle Verfahren, Doppelbogenmethode und die Verdampfung aus der Anodenringrinne, werden für die Analyse von Carbonatgesteinen untersucht, wo bei anodischer Verdampfung das aus der Probe in Freiheit gesetzte CO<sub>2</sub> die Analysensubstanz aus der Elektrode (Kohlebohrung) quellen läßt. Starke Verdünnung mit Kohle und Puffersubstanz (Lithiumcarbonat) ermöglicht eine direkte Verdampfung des gemahlenen Carbonatgesteins aus der Anodenringrinne. Andererseits bemüht man sich, Mineralien durch Bestimmung ihrer IR-Absorption im Gebiet von 1–30 μ mit Hilfe der Kaliumbromid-Preßlingstechnik zu analysieren. Viele solcher Mineralien-Spektren konnten vollständig aufgeklärt werden. Neuerdings wird auch das Mikrowellen-Gebiet von 50–1000 μ zur Untersuchung sowohl von Mineralien als auch organischer Substanzen herangezogen. Die IR-Analyse eignet sich auch zur Verfolgung von Reaktionsabläufen. So wurde eine halbquantitative Methode für die Bestimmung des Gehaltes an Epoxydgruppen während des Härtungs-Prozesses von Epoxydharzen ausgearbeitet, das sich der Epoxybande bei 10,95 μ bedient.

### Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung von Molekülen, die kein permanentes Dipolmoment besitzen und daher keine Absorptionsspektren im IR bzw. im Mikrowellengebiet aufweisen, sind ramanspektroskopische Methoden hohen Auflösungsvermögens brauchbar. Die erforderliche hohe Lineardispersion ist zwangsläufig mit einer Lichtschwäche der Spektrographen verbunden. Es sind Belichtungszeiten bis zu 100 h erforderlich, wodurch es schwer wird, die Temperaturkonstanz von ± 0,2 °C einzuhalten. Diese Schwierigkeiten konnten aber überwunden werden, so daß die Untersuchung der Schwingungsbanden des Streuspektrums von Flüssigkeiten und Kristallen ohne Rotationsstruktur möglich wurde. Als Beispiel sei das Raman-Spektrum des natürlichen Chlors im flüssigen Zustand genannt, das mit Hilfe einer Helium-Lampe und mit Belichtungszeiten von einigen min bis zu 1 h erhalten wurde. Das Verfahren ist nur bei solchen zweiatomigen Molekülen anwendbar, deren erster

angeregter Schwingungszustand genügend besetzt ist, entsprechend einer Grundschwingungsfrequenz kleiner als etwa  $800\text{ cm}^{-1}$ . Bei mehratomigen Molekülen ermöglicht die Raman-Untersuchung von Schwingungslinien bei hoher Auflösung die Abtrennung der tiefsten angeregten Schwingungszustände von der Hauptlinie und damit die Aussage über Kopplungseffekte. Es lassen sich sogar die bei der Bildung schwächerer Komplexe auftretenden Frequenzänderungen messen.

### Röntgenfluoreszenzspektroskopie

In sieben Vorträgen wurden röntgenfluoreszenzspektrometrische Analysenverfahren beschrieben. Die Untersuchung von Lösungen steht im Vordergrund. Die gegenseitige Beeinflussung der Elemente kann im allgemeinen unterdrückt werden, indem man die Lösungen stark verdünnt. Diese Verdünnung muß aber mit stark absorbierenden Substanzen vorgenommen werden, wenn man ein stark absorbierendes Element in einem schwach absorbierenden Medium bestimmen will. Es gelingt dann z.B. bei der Bestimmung von Blei in bleihaltigen Gläsern die sehr flache Eichkurve auf  $45^\circ$  umzustellen. Chemischen Analysenverfahren überlegen erwies sich die röntgenfluoreszenzspektrometrische Methode bei der Untersuchung von Lösungen auf Cadmium beim Studium des Reaktionsmechanismus zwischen Cadmiumsulfat und Dinatriumsebacid in der Wärme. Ohne Rücksicht auf die Bindungsform lassen sich Organoblei-Verbindungen in Kraftstoffen mit Mner Genauigkeit von  $\pm 0,03\text{ ml}$  (als Tetraäthylblei gerechnet) bei eiengen von etwa  $0,8\text{ ml}$  je 1 l Kraftstoff röntgenfluoreszenzspektrometrisch bestimmen. Die Entwicklung von Vakuumspektrometern für die Röntgenfluoreszenz erlaubt auch die Bestimmung leichter Elemente bis zu  $Z = 11$ , etwa die Analyse des Calciums in Aluminium-Kryolith-Schmelzen, die chemisch einige Schwierigkeit bereitet.

### Massenspektrometrie

Seitdem die Ausbeute der Festkörper-Ionenquellen entscheidend verbessert werden konnte, ist die massenspektrometrische Untersuchung nicht mehr auf flüchtige Substanzen beschränkt. Ihre Verbreitung hat dementsprechend zugenommen. Die Nachweisempfindlichkeit der Elemente liegt erstaunlich dicht zusammen und unterscheidet sich im allgemeinen höchstens um den Faktor 3. Bei der Untersuchung von metallischen Elektroden, in denen 72 Elemente nachgewiesen werden konnten, lag die Nachweisgrenze für 15 Elemente bei  $0,001\text{ ppm}$  oder darunter, für weitere 38 zwischen  $0,002$  und  $0,01\text{ ppm}$  und für 19 zwischen  $0,02$  und  $0,1\text{ ppm}$  (alle Angaben auf Atomzahl bezogen). Gute Dienste leistete die Massenspektrometrie bei der Aufklärung der Struktur siliciumorganischer Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, welchen Einfluß eine Substitution am zentralen C-Atom auf die Stabilität des Grundgerüstes ausübt. Es ergibt sich die besondere Stabilität der Anordnung  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ . Dieses Grundgerüst tritt besonders deutlich beim Hexaäthyl-disilyl-methylen hervor, bei dessen Abbau die Äthyl-Gruppen durch Anlagerung eines H-Atoms die Hauptmassenpeaks liefern. Als doppelt geladene Ionen treten dagegen die jeweils um eine weitere Äthyl-Gruppe vermindernden Bruchstücke auf.

[VB 499]

### Free Amino Acids

Vom 19. bis 21. Mai 1961 fand am City of Hope Medical Center in Duarte, Kalifornien, eine Konferenz über „Freie Aminosäuren“ statt. 84 eingeladene Biologen, Mediziner und Chemiker diskutierten das Vorkommen, die Regulation sowie die physiologische und pathologische Bedeutung von freien Aminosäuren in Flüssigkeiten menschlicher, tierischer und pflanzlicher Organismen. Unter „freien Aminosäuren“ werden diejenigen verstanden, die nicht in Eiweiß, Peptid oder andere Verbindungen eingebaut sind. *M. Winitz* (Bethesda) gab einen Überblick über Analyse und Isolierung von Aminosäuren. Von neu entdeckten Aminosäuren sind besonders hervorzuheben das Baikain (Dehydro-pipecholinsäure), das N-5-Äthylglutamin im Tee, das N-5-p-OH-Phenyl-L-Glutamin in bestimmten Pilzarten, das N-4-Äthyl-L-asparagin und das sog. „Hypoglycin“ ( $\alpha$ -Methylen-cyclopropylglycin), dem eine hypoglykämische Wirksamkeit und eine lebertoxische Wirkung zugeschrieben werden. *Holden* (Duarte) hob hervor, daß die Aminosäure-Poole in gram-positiven Bakterien und in der Hefe größer sind als in gram-negativen Bakterien, und daß die gram-positiven Bakterien im Verhältnis mehr saure Aminosäuren enthalten als die gram-negativen. Nach *Awapara* (Houston, Texas) beträgt die Gesamtkonzentration der Aminosäuren in den cellulären Flüssigkeiten des Hummers etwa  $3000\text{ mg}/100\text{ g}$  Feuchtgewicht und ist damit etwa hundertmal größer als in den entsprechenden Geweben des Hahns. Die Invertebraten des Seewassers haben einen hohen Tau-

rin-Gehalt, während Taurin in den Zellen der Land- und Frischwassertiere charakteristischerweise fehlt. Bei den Erstgenannten beruht der hohe Taurin-Gehalt nicht auf einer beschleunigten Taurin-Bildung, sondern auf einer Retention in den Zellen. *Rosenberg* (Canberra, Australien) beschrieb das O-Guanidyl-äthyl-phosphoryl-Serin als das Phosphagen des Regenwurms. Mit Hilfe von Isotopen ist nachgewiesen worden, daß die endständige Guanidin-Gruppe direkt vom Arginin auf diese Verbindung übertragen wird. *Roberts* (Duarte, Kalifornien) gab einen Überblick über die Konzentration der freien Aminosäuren in menschlichen Geweben und ihre physiologische und pathologische Bedeutung. Das Aminosäure-Verteilungsmuster ist für jedes Gewebe charakteristisch. Demgegenüber sind fast alle Arten von Krebsgewebe – unabhängig von der genetischen Herkunft – in bezug auf den Gehalt an Aminosäuren einander sehr ähnlich. Typisch für die wachsende Krebszelle ist u. a. das Fehlen des Glutamins, das beim Aufhören des Krebswachstums wieder in Erscheinung tritt. Die  $\gamma$ -Aminobuttersäure-Menge steigt mit dem Wachstum in den meisten Geweben an, während das Äthanolphosphat abnimmt. *Roberts* berichtete auch über Befunde, die für eine Bindung der  $\gamma$ -Aminobuttersäure in bestimmten Zellen des Gehirns sprechen. *Eagle* (Bethesda) sprach über den Stoffwechsel der Aminosäuren in Gewebekulturen. Er fand u. a., daß im Gegensatz zu den üblichen Stoffwechsel scheinen die Ribose nur als Vorläufer für Glycocol und Serin und die Brenztraubensäure nur als Vorläufer für Alanin in Frage kommt, während die Markierung der Glucose in allen drei Aminosäuren wiedergefunden wird. Manche Aminosäuren, die von Kultur-Zellen selbst synthetisiert werden können, werden essentiell, wenn die Dichte der Zellen im Suspensionsmedium einen kritischen Wert, der bei etwa  $200000$  Zellen pro ml liegt, unterschreitet. *Christensen* (Ann Arbor, USA) fand, daß eine hohe Durchlässigkeit der Zellmembran für Aminosäuren wie Leucin und Isoleucin häufig mit weniger aktiven Transportmechanismen einhergeht. Glycin gehört zu den langsamer transporierten Aminosäuren. *Heinz* (Frankfurt) erörterte die Beziehungen zwischen aktivem Transport und Austauschdiffusion von Aminosäuren in diesen Zellen. Er brachte Anhaltspunkte dafür, daß kein direkter Zusammenhang zwischen Kalium- und Aminosäure-Transport in den Zellen besteht, und daß durch Pyridoxal nicht der Influx, sondern lediglich der Efflux von Glycocol beeinflußt wird. *Holden* (Duarte, Kalif.) fand, daß bei Vitamin B<sub>6</sub>-Mangel in *Lactobacillus arabinosus* nicht der Transportmechanismus, sondern die Durchlässigkeit der Zellmembran pathologisch verändert ist. Die kinetischen Beziehungen zwischen Aminosäure-Aufnahme, „poolturn-over“ und Eiweißsynthese in Mikroorganismen wurde von *Halvorson* und *Cowie* beschrieben. *Cowie* sieht in seinen Befunden einen Hinweis dafür, daß ein großer Teil der intracellulären Aminosäuren lose an Eiweiß gebunden ist. *Azcelroth* (Lafayette, USA) beschrieb Verbindungen zwischen Aminosäuren und Lipoiden, ließ aber die Frage, ob derartige Verbindungen beim Transportstoffswechsel oder Einbau in das Eiweiß dieser Aminosäuren eine Rolle spielen, offen. Abschließend wurde diskutiert, inwieweit die in den Zellen der Tiere und Mikroorganismen angereicherten Aminosäuren frei gelöst oder an intracelluläre Bestandteile gebunden sind. *Christensen* und *Heinz* nehmen an, daß der größte Teil derartiger Aminosäuren frei gelöst ist, was aus kinetischen Beobachtungen – insbesondere über die Austauschdiffusion – und aus der osmotischen Wirksamkeit der angereicherten Aminosäuren zu folgern sei. *Britten* und *Cowie* (Washington) räumten ein, daß ein Transportmechanismus an der Anreicherung dieser Aminosäuren beteiligt sei, hielten aber an der Annahme fest, daß der größte Teil der sog. „freien Aminosäuren“ lose an intracelluläre Bestandteile gebunden sei.

[VB 507]

### GDCh-Ortsverband Harz

Clausthal, am 26. Mai 1961

*G. BERGMANN*, Dortmund: *Trennung von Isomerengemischen durch Schmelzdestillation*.

Während die destillative Trennung von Verbindungen mit nahe übereinstimmendem Siedeverhalten (Isomerentrennung) wegen des nur geringfügig von 1 abweichenden Trennfaktors trotz hohen Aufwandes (hohe Bodenzahlen und Rücklaufverhältnisse) gelegentlich unbefriedigend bleibt, lassen sich derartige Gemische in vielen Fällen durch Schmelzdestillation trennen. Als Schmelzdestillation wird die Destillation aus dem heterogenen System Bodenkörper/Schmelze bezeichnet. Sie geschieht im Temperaturintervall zwischen den Schmelzpunkten der beteiligten Komponenten oder – bei eutektischen Schmelzen – zwischen der eutektischen Temperatur und dem Schmelzpunkt der im Bodenkörper ausgeschiedenen Komponente.

Bei eutektisch schmelzenden Gemischen mit gegenseitiger Unlöslichkeit der Komponenten in fester Phase ergibt die Phasenregel,