

In einer von *Dorothy Crowfoot Hodgkin* vorgetragenen Arbeit zeigte *P. G. Lenhert* (Oxford) durch röntgenkristallographische Untersuchungen, daß im  $B_{12}$ -Coenzym Adenosin mit seinem C-Atom 5' direkt an das zentrale Co-Atom gebunden ist. Ob es sich dabei um eine einfache oder doppelte Bindung handelt, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. In der Diskussion wies *A. W. Johnson* (Nottingham, England) darauf hin, daß hier die erste in der Natur gefundene metallorganische Verbindung vorliegt. Polarographische Untersuchungen von *K. Bernhauer, O. Müller* und *F. Wagner* (Stuttgart) nach Spaltung des  $B_{12}$ -Coenzym und der Cobinamid-Konjugate durch Licht (in Abwesenheit von Sauerstoff) sprechen dafür, daß Kobalt in diesen Verbindungen als  $Co^{2+}$  enthalten ist.

### Vitamin $B_{12}$ im Stoffwechsel

*P. Overath* (München) gab eine Übersicht derjenigen Befunde, die eine Mitwirkung von Vitamin  $B_{12}$  bei der Propionatbildung in Propionibakterien beweisen. Er berichtete über die teilweise Reinigung der Methylmalonyl-CoA-Isomerase. Nach *B. C. Johnson* et al. (Urbana, USA) wird vollständige Methylmalonyl-CoA-Isomerase der Ratte (im Gegensatz zu der aus Bakterien) durch Behandlung mit Aktivkohle oder Cyanid oder durch Bestrahlung nicht gehemmt. In der Diskussion berichtete *B. C. Johnson* über die Biosynthese (in Ratten) von  $^{60}Co$ - $^{14}C$ -markiertem  $B_{12}$ -Coenzym nach Applikation von  $^{60}Co$ -Cyanocobalamin und  $^{14}C$ -Adenin.

Zwei Gruppen beschrieben die Verwendung der Protozoe *O. malhamensis* zum Studium des  $B_{12}$ -Mangels. *S. L. Marchese* und *L.G. Lajtha* (Oxford) untersuchten die Entwicklung eines  $B_{12}$ -Mangels an Hand des Einbaus  $^{14}C$ -markierter Verbindungen in die Zellsubstanz. Die Unfähigkeit zum Einbau von  $^{14}C$ -Propionat war die erste nachweisbare Störung des Stoffwechsels. *H. R. V. Arnstein* und *A. M. White* (London) zeigten, daß unter allen Stoffwechselvorgängen, die untersucht wurden, bei  $B_{12}$ -Mangel nur die Isomerisierung von Methylmalonat zu Succinat vollständig blockiert war.

*L. A. Manson* (Philadelphia, USA) berichtete über die Synthese von Desoxyribose in zellfreien Extrakten leukämischer Zellen von Mäusen. Die Fähigkeit zur Desoxyribose-Synthese wird durch Bestrahlung der Extrakte oder Behandlung mit Aktivkohle geschädigt. Ein Zusatz von Vitamin  $B_{12}$  stellt sie wieder her.

### Antagonisten und Strukturspezifität der Vitamin $B_{12}$ -Wirkung

*E. Lester Smith* (Greenford/England) untersuchte die Hemmwirkung von Substanzen, die durch milde chemische Behandlung des Vitamins entstehen. Eine dieser Substanzen, eine Monocarbonäure (wahrscheinlich die d-Säure), blockiert bei Hühnern und Hühnerembryonen die Umwandlung von Vitamin  $B_{12}$  in die Coenzymform. Die Anilide dieser Säure wirken ebenso.

*W. Friedrich, H. C. Heinrich* und *P. Reidel* (Hamburg) gelang die Synthese vollständiger  $B_{12}$ -Analoga, die verschiedene Alkanolamine statt des üblichen 1-Amino-2-propanols enthalten. Analoga mit 2-Methyl-2-amino-äthanol oder 2-Methyl-2-amino-propanol sind sehr kräftige, spezifische Inhibitoren für Vitamin  $B_{12}$ .

### Verwendung radioaktiv markierten Vitamins $B_{12}$

Vitamin  $B_{12}$  mit  $^{60}Co$  bestrahlt den Testorganismus besonders stark.  $^{58}Co$  ist in dieser Hinsicht günstiger, doch sind  $^{58}Co$ -markierte Verbindungen in Lösung nicht stabil. Neuerdings wurde  $^{57}Co$  zugänglich, das nach *Ch. Rosenblum* (Rahway, USA) für Un-

tersuchungen an Menschen bevorzugt werden sollte. *A. Doscherholmen* (Minneapolis, USA) berichtete über einen verbesserten Plasmaabsorptionstest zur Diagnose der perniciösen Anämie. Man gibt dem Patienten oral  $^{67}Co$ -Vitamin  $B_{12}$  und bestimmt die Radioaktivität des Plasmas durch Scintillations-Spektrometrie. Das günstige Energiespektrum des  $^{67}Co$  ermöglicht es, die Untergrund-Impulse um 95 % zu reduzieren und gleichzeitig nur 54,5 % der  $^{67}Co$ -Impulse zu verlieren. *H. C. Heinrich* (Hamburg) zeigte, daß sich die bei Verwendung von  $^{60}Co$ -Vitamin  $B_{12}$  übliche Radioaktivitätsmenge von 0,2 bis 1  $\mu$ C auf 0,01  $\mu$ C herabsetzen läßt, wenn man die Strahlung mit einem Gesamtkörper-Radioaktivitäts-Detektor mit flüssigen Scintillatoren mißt. Die Strahlenbelastung des Patienten wird so von 1 bis 5 mrem/Woche auf 0,05 mrem/Woche vermindert, d. h. sie beträgt nur noch etwa 1 % der natürlichen Strahlenbelastung des Menschen.

### Intrinsic Faktor und Vitamin- $B_{12}$ -Absorption

*W. W. Bromer* und *E. O. Davison* (Indianapolis, USA) beschrieben Gewinnung und Eigenschaften eines homogenen Intrinsic-Faktor/Vitamin- $B_{12}$ -Komplexes aus Pylorus-Schleimhaut vom Schwein. Weniger als 100  $\mu$ g des Komplexes/Tag genügen zur Behandlung der perniciösen Anämie. Nach *R. Gräsbeck* et al. (Helsingfors, Finnland) kann das Bindungsvermögen für Vitamin  $B_{12}$  als Maß für die Intrinsic-Faktor-Aktivität angesehen werden. Auf Grund dieser Beobachtung gelang es den Autoren aus Magensaft durch Reinigung an DEAE-Cellulose und Sephadex einen menschlichen Intrinsic-Faktor zu isolieren. Die Reinheit des Präparates ist mit der Reinheit der aktivsten Präparate vom Schwein vergleichbar.

*G. B. J. Glass* et al. (New York) elektrophoretisierten menschlichen Magensaft nach Inkubation mit  $^{60}Co$ -Vitamin  $B_{12}$ . Dabei zeigt eine der erhaltenen Fraktionen eine verminderte Bindungsfähigkeit für Vitamin  $B_{12}$ , wenn man Magensaft von Patienten mit perniciöser Anämie untersucht. Das Auftreten dieser Fraktion ermöglicht eine bequeme und zuverlässige Diagnose.

Nach *G. B. J. Glass* et al. (New York) ist es vorteilhafter Hydroxocobalamin statt Cyanocobalamin zu verabreichen: nach intramuskulärer Injektion wird Hydroxocobalamin langsamer absorbiert, es wird langsamer ausgeschieden und führt zu deutlich höheren und länger aufrechterhaltenen Vitamin- $B_{12}$ -Spiegeln im Blut.

### Folsäure und Vitamin $B_{12}$

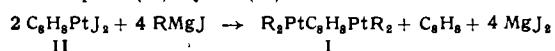
Nach *J. R. Guest* und *D. D. Woods* (Oxford) wird Methionin in *E. coli* auf zwei Wegen aus Homocystein synthetisiert: Der erste Weg ist vom Cobalamin unabhängig, benötigt aber eine konjugierte Folsäure (Tetrahydropteroyl-triglutamat) als Cofaktor. Er wird durch Tetrahydropteroyl-monoglutamat gehemmt und ist in auxotrophen Mutanten, die Cobalamin oder Methionin benötigen, blockiert. Der zweite, cobalamin-abhängige Weg wird durch Tetrahydropteroyl-monoglutamat nicht gehemmt. Man findet ihn in Stämmen, die Cobalamin benötigen. Über Nachweis und Reinigung eines cobamid-enthaltenden Enzyms aus einem zur Methionin-Synthese fähigen *E. coli*-Stamm wurde berichtet.

*L. Jaenike* (München) konnte weder bei der gegenseitigen Umwandlung von  $C_1$ -Einheiten an Folsäure-Cofaktoren noch beim Stoffwechsel der N(5)-Methyl-dihydrofolsäure eine Beteiligung von Vitamin  $B_{12}$  nachweisen. Nach *Noronha* und *Silverman* (Bethesda, USA) scheint Praefolsäure N(5)-Methyl-tetrahydrofolsäure zu sein. [VB 525]

## Rundschau

**Die Bildung von Ferrat(VI) bei Einwirkung von überschüssigem  $H_2O_2$  auf eine gekühlte, stark alkalische Suspension von Eisen(III)-hydroxyd in Gegenwart von Äthylenediamin-tetraacetat** beobachteten *G. L. Kochanny jr.* und *A. Timnick*. Die Absorption der (nach Abfiltrieren von nicht umgesetztem  $Fe(OH)_3$ ) erhaltenen Lösung im Sichtbaren war gegenüber einer alkalischen  $K_2FeO_4$ -Lösung (ohne ÄDTA) nach längeren Wellen verschoben; ähnliche Verschiebungen wurden beim Versetzen einer  $K_2FeO_4$ -Lösung mit ÄDTA beobachtet. Die Oxidation zu Ferrat(VI) durch  $H_2O_2$  gelang bei Abwesenheit von ÄDTA nicht. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2777 [1961]). - Ko. (Rd 883)

**Organoplatin-cyclooctatetraen-Komplexe (I)** stellten *J. R. Doyle* et al. durch Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Cyclooctatetraen-platin(II)-dijodid (II) dar:



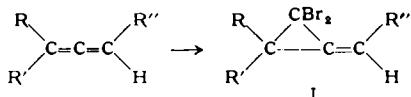
**Ia,  $R = CH_3$** , entsteht in Form gelber Nadeln (Zers. 161–175 °C, Ausb. 36 %) aus II und überschüssigem  $CH_3MgJ$ . Die Phenyl-Verbindung **IIb,  $R = C_6H_5$**  (Zers. 155–165 °C, Ausb. 41 %), entsteht analog aus  $C_6H_5MgJ$  und I und bildet hellgelbe Plättchen. Die Verbindungen I sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Benzol mäßig löslich. Sie reagieren mit Phosphinen und Aminen unter Ersatz des Cyclooctatetraens und Bildung von beispielsweise Dimethyl-bis-(triphenylphosphin)-platin(II),  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(CH_3)_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 83, 2768 [1961]). - Ko. (Rd 881)

**Das Calciumcarbonat der Gallensteine** tritt nach IR-Untersuchungen von *William Meier* und *H. Moenke* in Form der instabilen hexagonalen Modifikation (Vaterit) und daneben als Aragonit auf. Manche Gallensteine enthalten  $CaCO_3$  nur als Vaterit. Kalkspat wurde in keiner Probe gefunden. Ferner enthalten Gallensteine Calciumphosphat, und zwar in Form von Apatit. (Naturwissenschaften 48, 521 [1961]). - Ko. (Rd 879)

Ein selektives Extraktionsmittel für Kupfer(I)-halogenide ist nach T. H. Handley und J. A. Dean Triphenylphosphit, ( $C_6H_5O_3P$ ). Der Verteilungskoeffizient für Kupfer(I) zwischen einer 10-proz. Lösung von Triphenylphosphit in  $CCl_4$  und wäßrigen Lösungen, die 0,07 bis 0,15 M an Halogenid sind, ist > 500, wenn man mit KCl, KBr oder  $NH_4Cl$  arbeitet. 0,003 µg bis 30 mg Kupfer lassen sich mit 5 ml Reagenslösung handhaben. Die Verteilungskoeffizienten für die Kationen von 42 anderen Elementen liegen in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$ , nur Gold(I) und Thorium (Verteilungskoeffizient 26,4 bzw. 0,41) werden nennenswert extrahiert. Das Kupfer wird am besten mit Ascorbinsäure bei 60 °C reduziert, wodurch gleichzeitig Gold zum Metall reduziert wird. Durch komplexbildende (z. B. Ammoniak, KCN,  $Na_2S_2O_3$ ) oder oxydierende (z. B.  $H_2O_2 + HCl$ , 6 M  $HNO_3$ ) Substanzen lässt sich Kupfer leicht aus der organischen in eine wäßrige Lösung rücküberführen. (Analytic. Chem. 33, 1087 [1961]). -Bd. (Rd 889)

Eisenkarbonyl-katalysierte Dien-Isomerisierungen beobachteten J. E. Arnet und R. Pettit. 1,5-Cyclooctadien geht beim Erhitzen mit katalytischen Mengen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  quantitativ in 1,3-Cyclooctadien über. Auch Bicyclo-heptadien-eisentricarbonyl und einige ähnliche Komplexe katalysieren die Reaktion, nicht aber  $\text{Me}(\text{CO})_6$  ( $\text{Me} = \text{Cr, Mo, W}$ ) oder  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Andere Diene wurden durch  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ebenfalls isomerisiert, doch bildete sich dabei das Dien-eisen-tricarbonyl, z. B. 1,3-Cyclohexadien-eisentricarbonyl aus 1,4-Cyclohexadien und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . (J. Amer. chem. Soc. 83, 2954 [1961]. -Ko. (Rd 874)

Die **Addition von Dibromcarben an Allene** führt nach *W. J. Ball* und *S. R. Landor* zu Methylenecyclopropan-Derivaten (I). Die Ausbeuten betragen 40 bis 60 %. Die Addition tritt stets an der stärker substituierten Doppelbindung ein. Die Verbindungen zeigen die

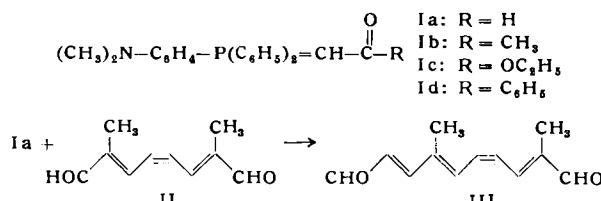


für das Methylencyclopropan-System charakteristischen IR-Banden und geben bei der Ozonolyse Formaldehyd bzw. Acetaldehyd, wenn  $R = \text{CH}_3$ . Beispiel:  $R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{CH}_3$ ,  $R'' = \text{H}$ ;  $K_{p,7}$ , 37–40 °C. (Proc. chem. Soc. 1961, 246). – Ma. (Rd 867)

Optisch aktives 1,1'-Binaphthyl synthetisierten M. M. Harris und A. S. Mellor. (+)-4,4'-Diamino-1,1'-binaphthyl wurde durch Behandeln von tetratoziertter Lösung mit kalter unterphosphoriger Säure entaminiert. Nach chromatographischer Reinigung wurde der optisch-aktive Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{14}$ , Fp 157–159 °C,  $[\alpha]_{D}^{20} = +245^\circ$  (Benzol-Petroläther), erhalten; Halbwertszeit der Razemisierung in Dimethylformamid bei 50 °C: 13 min. 1,1'-Binaphthyl ist das einfachste nichtsubstituierte Biaryl, das auf Grund gehinderter Drehbarkeit optische Aktivität zeigen kann. (Chem. and Ind. 1961, 1082). — Ma. (Rd 864)

Substituierte Cyclobutane entstehen in guter Ausbeute durch Kalium-katalysierte Dimerisierung von  $\beta$ -Alkylstyrolen, fanden H. Pines und J. Shabtay.  $\beta$ -Methylstyrol (Gemisch aus cis- und trans-) ergab in Methyl-cyclohexan als Lösungsmittel bei 100 °C und Einwirkung von Kalium ein Gemisch stereoisomerer 1,3-Diphenyl-2,4-dimethyl-cyclobutane (Umsatz nach 3 h 50 %, Ausb. 90 %), Kp 118–122 °C. Analog lieferte  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylstyrol 1,3-Diphenyl-2,2,4,4-tetramethyl-cyclobutan, Fp 133 °C, Ausb. 90 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2781 [1961]). – Ko. (Rd 882)

**Phosphoniumsalze und Phosphobetaine mit basischer Gruppe verwenden** *S. Trippett et al.* zur *Wittigischen Olefin-Synthese*. Die Ge- genwart der basischen Gruppe im entstehenden Phosphinoxid ermöglicht eine leichte Abtrennung vom gebildeten Olefin durch Ex- traktion mit verdünnter Säure. *p*-Dimethylaminophenyl-diphenyl- phosphin wurde aus Phenylmagnesiumbromid und *p*-Dimethyl- aminophenyl-dichlorphosphin in 74 % Ausb. gewonnen. Das ent- sprechende Benzylphosphoniumbromid ergab bei der Umsetzung mit Fluoren und Butyl-lithium 9-Benzylidenfluoren in 75 % Ausb. Außerdem wurden folgende Phosphobetaine dargestellt:

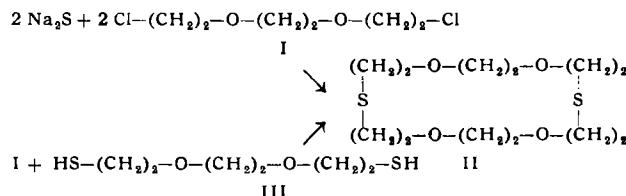


Aus Ia und 2,7-Dimethyl-okta-2,6-dien-4-in-1,8-dial (II) wurde in 12 % Ausb. 4,9-Dimethyl-dodeka-2,4,8,10-tetraen-6-in-1,12-dial (III) erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1961, 2130). — Re. (Rd 887)

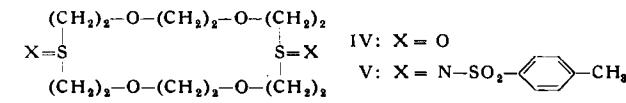
Hohe Stereospezifität bei der Bildung von Metallkomplexen optisch aktiver Liganden beobachteten F. P. Dwyer und F. L. Garvan. Wurde 1,2-Propyldiamintetraacetato-kobaltat(III) ausgehend von reiner *l*-1,2-Propyldiamintetraessigsäure hergestellt, so wurde nur einer der beiden möglichen Isomeren, nämlich die *D*-Form, gefunden, während die *L*-Form nicht nachweisbar war. Auch bei mehrstündigem Erhitzen (in Lösung) auf 98 °C trat keine Drehungsänderung ein. Analog verhielt sich optisch aktives 1,2-Cyclohexandiamin-tetraacetat als Ligand. Ferner wurde die gleiche praktisch absolute Stereospezifität bei der Bildung fünfzähliger Kobaltkomplexe mit den genannten Liganden sowie bei der Bildung von Komplexen anderer Metalle mit diesen Liganden beobachtet. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2610 [1961]). - Ko. (Rd 880)

**Zur Wirkung von Schlangengift.** Ein Alles-oder-Nichts-Gesetz im Falle des *Daboia*-(*Vipera russelii*)-Giftes beobachtete *D. von Klobusitzky*. Im allgemeinen wird die toxische Wirkung eines Schlangengiftes als kleinste tödliche Dosis (k. t. D.) oder als  $LD_{50}$  angegeben. Für das Gift der *Daboia* wurde gefunden, daß bei Tauben die k. t. D. 0,012 mg beträgt, während 0,011 mg keine Symptome verursachten. Dieses Gift nimmt somit, ähnlich einigen Spinnengiften (*Loxoscelis rufipes*, *L. rufescens* und *Erythromgnata raptoria*), eine Sonderstellung ein, indem es nach dem Alles-oder-Nichts-Gesetz entweder keine Symptome hervorruft oder ohne Abstufung mit dem Maximum der Wirksamkeit, dem Eintritt des Todes, reagiert. (Naturwissenschaften 48, 407 [1961]). —Gä. (Rd 888)

Schwefelhaltige Makrocyclen stellten *J. R. Dann* et. al. dar. Aus  $\text{Na}_2\text{S}$  und 1,2-Bis-(2-chloräthoxy)-äthan (I) entsteht in 50-proz. Äthanol 4,7,13,16-Tetraoxa-1,10-dithia-cyclooctadecan (II) neben



linearen Polymeren. II entsteht ferner aus I und 1,2-Bis-(2-mercaptoäthoxy)-äthan (III). Durch Anwendung des *Ziegler-Ruggli*schen Verdünnungsprinzips kann man die Ausbeute an II auf über 50 % steigern. II, Fp. 90–91 °C, lässt sich S-alkylieren und zum

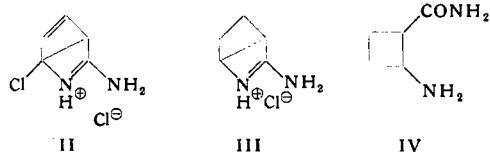


Disulfon oxydieren. Mit  $H_2O_2$  in Aceton entstehen zwei geometrisch isomere Disulfoxide (IV),  $F_p$  170–171 °C bzw. 153–154 °C; mit Chloramin T erhält man zwei geometrisch isomere N-p-Tolylsulfonyl-disulfamine (V),  $F_p$  175–177 °C bzw. 143–144 °C. (J. org. Chemistry 26, 1991 [1961]). – Ko. (Rd 885)

Eine neue Darstellungsmethode für Nucleosidphosphite fanden A. Todd und J. A. Schofield. Sie werden in guter Ausbeute durch Reaktion von Nucleosiden mit Phosphorsäure in Pyridin erhalten. Als Kondensationsmittel dient Di-p-tolyl-carbodiimid. Die 2',3'-O-Isopropyliden-Derivate des Adenins und Uridins wurden mit 78% bzw. 74% Ausb. zu den 5'-Phosphiten umgesetzt. Aus Desoxyadenosin entstanden 42% 5'-Phosphit und 29% 3'-Phosphit, die säulenchromatographisch getrennt wurden. Die Oxydation des Desoxyadenosin-5'-phosphits mit Kaliumpermanganat zum Phosphat verlief mit einer Gesamtausbeute von 40%. Aus Thymidin wurden 43% 3'-Phosphit und 24% 5'-Phosphit gewonnen. Bei der Oxydation wird der Thymidin-Ring gespalten. Als Phosphorylierungsmittel wirkt die intermedial entstehende metaphosphorige Säure  $HPO_2$ . (J. chem. Soc. [London] 1961, 2316). - Re. (Rd 886)

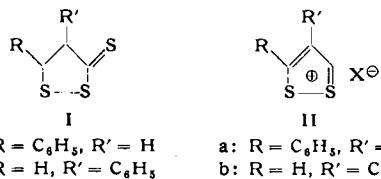
**Die Oxydation von Aminen mit Jodpenttafluorid** untersuchte T. E. Stevens. Primäre Amine mit einer  $\alpha$ -Methylen-Gruppe ergeben bei Verdünnung mit inerten Lösungsmitteln und nachfolgender Hydrolyse das entsprechende Nitril in guter Ausbeute; daneben entstehen meist geringe Mengen des Aldehyds. tert.-Butylamin wird in 48 % Ausb. zu Azo-isobutan oxydiert; Hydrazobenzol ergibt Azobenzol. Oxime erleiden beim Behandeln mit  $\text{JF}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Beckmann-Umlagerung. (J. org. Chemistry 26, 2531 [1961] - Käo (Rd 877).

**Die Photoisomerisierung eines Pyridin-Derivats in ein bicyclisches System** gelang E. C. Taylor et al. 2-Amino-5-chlor-pyridin (I) wurde in verd. HCl mit Sonnenlicht betrachtet. Es entstanden farblose Kristalle der isomeren Verbindung II, die sich beim Neutralisieren in wässriger Lösung oder beim Erhitzen rasch in I zurückverwandelt. Die Struktur von II wird durch die magnetische



Kernresonanz und durch den reduktiven Abbau ( $H_2/PtO_2$ ) gestützt, der über III zu cis-2-Amino-cyclobutan-carboxamid (IV, Ausb. 95 %) führt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2967 [1961]). — Ko. (Rd 876)

**Derivate des 1,2-Dithiolium-Kations**, eines neuen heteroaromatischen Systems, untersuchte E. Klingsberg. 5- und 4-Phenyl-1,2-dithiol-3-thion (Ia, b) werden durch Peressigsäure in die Dithiolium-Ionen IIa bzw. IIb übergeführt. Die Sulfate sind in Wasser gut, die Perchlorate, Bromide, Jodide und Thiocyanate schwer löslich. Elektrophile Reagenzien greifen den Benzolring von II,



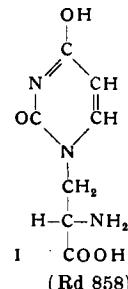
nucleophile Reagenzien den Dithiolium-Ring an. So werden IIa und b in konz.  $H_2SO_4$  am Benzolring nitriert. Basen greifen in wässriger Lösung den Dithiolium-Ring unter Herausspaltung von

Schwefel nucleophil an. Der nucleophile Angriff durch Hydrazin in wasserfreiem Lösungsmittel führt zu Pyrazolen; z. B. gibt IIb quantitativ 4-Phenyl-pyrazol. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2934 [1961]). — Ko. (Rd 884)

**Eine homogene, basekatalysierte Keton-Hydrierung** erreichten C. Walling und L. Bollyky bei erhöhter Temperatur und unter  $H_2$ -Druck. Benzophenon wird in einer Kalium-tert.-butylat/tert.-Butanol-Lösung bei  $200^\circ C$ /90atm  $H_2$  zu Benzhydrol hydriert. Die Ausbeute betrug 50 bis 60 %. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2968 [1961]). — Ko. (Rd 875)

**Zur Bestimmung des Enol-Gehalts** eignet sich nach R. Filler et al. die Messung der magnetischen Protonenresonanz. Das Keto/Enol-Verhältnis  $\gamma$ -fluorierter Acetessigester wurde durch Vergleich des integrierten Keto- $CH_2$ -Resonanzmaximums mit dem Enol- $CH_2$ -Maximum (das doppelt zu rechnen ist) erhalten. Für die reinen Verbindungen ergaben sich die Werte:  $\gamma$ -Fluor-acetessigester 7,2 % Enol,  $\gamma,\gamma$ -Difluor-acetessigester 53 % Enol,  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trifluor-acetessigester 89 % Enol. (J. org. Chemistry 26, 2571 [1961]). — Ko. (Rd 873)

**Die Synthese von DL-Willardiin (I)**, einer kürzlich aus den Samen von *Acacia Willardiana* isolierten Aminosäure, gelang G. Shaw und J. H. Dewar. Aus  $\beta$ -Äthoxyacryloyl-isocyanat und  $\beta$ -Aminoacetaldehyd-diäthylacetal in Benzol gelangt man über den entspr. Acylharnstoff durch Behandeln mit warmer verd. NaOH zum 1-(2,2-Diäthoxyäthyl)-uracil und weiter mit Säure zum 1-Uracilacetaldehyd, Fp  $207^\circ C$  (Zers.). Die Streckersche Reaktion des Aldehyds mit  $KCN$ ,  $NH_3$  und  $NH_4Cl$ , nachfolgende Hydrolyse mit  $HCl$ , Einengen und Einstellen auf  $pH = 4$  liefert DL-Willardiin in 50 % Ausb. Alle physikalischen Daten stimmen mit dem Naturprodukt völlig überein. (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 216). — De. (Rd 858)



## Literatur

**Chemie und Technologie der Monoolefine**, von F. Asinger. Akademie-Verlag, Berlin 1957. 1. Aufl., XXIV, 973 S., 460 Tab., 144 Abb., geb. DM 67.—.

Der „Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe“ des Verfassers ist bald die entspr. Darstellung der Mono-olefine gefolgt. So liegt jetzt in deutscher Sprache eine zusammenfassende Darstellung der technischen aliphatischen Chemie vor, die besonderes Interesse beansprucht.

Die Möglichkeiten der Erzeugung von Olefinen werden geschildert: Verfahren mit Zwangsanfall an Olefinen (Krackung von Erdöl, Fischer-Tropsch-Verfahren) oder zur direkten Herstellung, insbes. von Äthylen. Die Anreicherung bzw. Isolierung der Olefine wird in einem besonderen Kapitel behandelt.

Die Weiterverarbeitung der Olefine bildet den Hauptteil des Werkes, wobei die praktisch angewandten Verfahren ausführlich dargestellt werden: Polymerisation der Olefine und Alkylierung der Paraffine zur Gewinnung von Kraftstoffen, Chlorierung, Hydratisierung zu Alkoholen, Hydroformylierung (Roelen-Reaktion), Polymerisation zu Kunst- und Schmierstoffen, Alkylierung der Aromaten. Die Verfahren werden an Fließschemata z. T. mit vielen technischen Einzelheiten besprochen, so daß sich mehr als ein Überblick über den Stand und die Möglichkeiten der technischen Verwertung gewinnen läßt. Der in Forschung und Entwicklung stehende Chemiker, an den sich das Werk speziell wendet, erhält ein wertvolles Hilfsmittel, das durch zahlreiche Literatur-Hinweise ergänzt wird. Dem fortgeschrittenen Studenten wird ein Eindringen in das technische Geschehen ermöglicht.

Das Werk wird beschlossen durch ein Kapitel über die Doppelbindungs-Isomerie. Dieses Gebiet, das dem Verfasser wesentliche Arbeiten verdankt, wird zum ersten Mal zusammenfassend und in seiner Bedeutung für die Praxis dargestellt.

L. Lorenz [NB 736]

**Discussions of the Faraday Society**, No. 5, 1949: Crystal Growth, herausgeg. von W. E. Garner. Butterworths Scientific Publications, London 1959. 1. Aufl., 366 S., geb. 60 s.

Das Buch ist ein Neudruck des ursprünglich 1949 veröffentlichten Berichts über die von 12.—14. April an der Universität Bristol abgehaltene Tagung über Kristallwachstum. Der Stoff ist in 4 Abschnitte aufgeteilt:

1. Theorie des Kristallwachstums, 2. Keimbildung und normales Wachstum, 3. Abnormales und verändertes Wachstum und 4. Synthese von Kristallen und technische Aspekte.

Die zum Teil sehr grundsätzlichen Referate geben ein ausgezeichnetes Bild vom Stand der Erkenntnisse zur Zeit der Tagung. Wenn auch zu manchen Fragen — wir nennen als Beispiel nur die Epitaxieerscheinungen — inzwischen neue Erkenntnisse gewonnen worden sind, so wird der Bericht dem interessierten Leser doch viele Anregungen geben können. Insbesondere ist die ausführliche Wiedergabe der Diskussionsbemerkungen sehr zu begrüßen, da sie ein lebhaftes Bild von den damaligen Bemühungen um die Fragen des Kristallwachstums geben.

W. Buckel [NB 735]

**Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler**, von P. Karlson. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. 1. Aufl., XII, 331 S., 53 Abb., kart. DM 29.70.

Außerdem ausgezeichneten, ausführlichen Lehrbuch von Franz Leuthardt liegt nun in der deutschsprachigen Literatur auch ein kurzgefaßtes Lehrbuch der Biochemie vor, das den modernsten Ansprüchen genügt. Karlson gruppiert den Stoff pädagogisch besonders wirkungsvoll. An Stelle der bisher üblichen Einteilung in deskriptive und dynamische Biochemie, wird zuerst die Chemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine besprochen, womit die Grundlage zur Behandlung der Enzyme und Coenzyme gegeben ist. In den folgenden Kapiteln über Nucleinsäuren, Proteine, Porphyrine, Oxydationsprozesse und Stoffwechsel der Lipide können nun Chemie und Biochemie dieser Naturstoffklassen zusammen dargestellt werden. Kapitel über Wechselbeziehungen im Intermediastoffwechsel, Topochemie der Zelle, Hormone, Ernährung und Vitamine sowie Funktionen einiger Organe beschließen den Band. Der Stoff ist zwar äußerst gedrängt, jedoch klar und verständlich dargestellt worden. An einigen Stellen fehlen Hinweise auf die Problematik gewisser Vorstellungen. Gewisse experimentell noch wenig unterbaute Theorien (z. B. über die Biosynthese der Typ III Porphyrine) sollten zugunsten anderer gesicherter Zusammenhänge wegbleiben. Das Buch ist für den Biochemie studierenden Naturwissenschaftler ausgezeichnet geeignet. Der Medizinstudierende sollte darüber hinaus mit einigen, gerade für ihn überaus wichtigen Tatsachen vertraut gemacht werden: Fructose-Stoffwechsel in der Leber (diese Lücke ist in der inzwischen erschienenen 2. Auflage behoben), Zustandekommen der als „Cori-Cyclus“