

Sauerstoff-Spuren in Elektrolytlösungen lassen sich mit Hilfe einer Aluminium-Elektrode nach *E. Scarano* bestimmen. Die Aluminium-Elektrode wirkt als Korrosions-Polyelektrode; es laufen in etwa neutralen Lösungen sowohl anodische (Metallauflösung und Bildung eines Al(OH)_3 -Filmes), als auch kathodische Elektrodenprozesse ab (Abscheidung von Metallionen aus der Lösung, Reduktion von H^+ zu H_2 und von O_2 zu H_2O). Unter geeigneten Bedingungen ist das Potential der Elektrode nur vom Sauerstoff-Partialdruck abhängig. / *J. Electroanalyt. Chem.* 3, 304 (1962) / -Hz. [Rd 330]

Ein neues Kupferoxyd, $\text{CuO}_{0,67}$, fanden *H. Wieder* und *A. W. Czanderna* bei Oxydationsversuchen an dünnen Kupferfilmen bei niedrigen Temperaturen ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) unter 100 Torr O_2 . Seine Struktur wird als die eines Cu_2O mit durchschnittlich einer Cu-Fehlstelle pro Elementarzelle beschrieben; ob die Fehlstellen im Sinne einer definierten Cu_3O_2 -Phase geordnet sind, ist noch nicht bekannt. / *J. physic. Chemistry* 66, 816 (1962) / -Hz. [Rd 331]

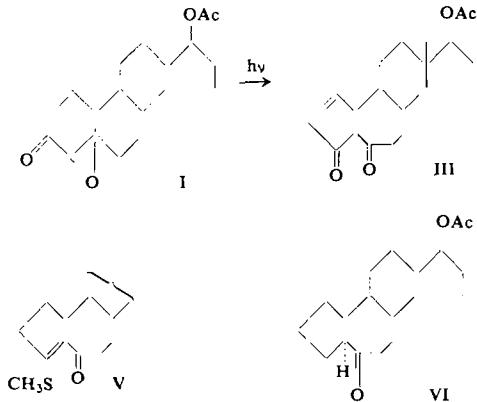
Einen Isotopeneffekt bei der Gegenstromverteilung von Arabinose-1- ^{14}C beobachteten *L. M. Marshall* und *R. E. Cook*. Sie fanden, daß D -Arabinose-1- ^{14}C bei der Verteilung zwischen Cyclohexan und 95-proz. Äthanol langsamer läuft als unmarkierte D -Arabinose. Auch D -Arabinose-1- ^{14}C und L -Arabinose sowie L -Arabinose-1- ^{14}C und unmarkierte D -Arabinose werden teilweise voneinander getrennt. Dagegen ist die Beweglichkeit markierter und unmarkierter Zucker gleich, wenn ^{14}C in Position 5 der Zuckerkette steht. Auch Xylose-1- ^{14}C und D -Ribose-1- ^{14}C werden im hier verwendeten Lösungsmittelgemisch von unmarkierter Xylose bzw. D -Ribose nicht getrennt. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2647 (1962) / -Hg. [Rd 334]

Die C-H-Dissociationsenergie in Benzol wurde von *W. Fielding* und *H. O. Pritchard* bestimmt. Sie erzeugten Phenyl-Radikale durch Photolyse von Diphenylquecksilber in der Gasphase und ließen sie mit Methan oder Fluoroform, deren C-H-Dissociationsenergien bekannt sind, reagieren. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmten Aktivierungsenergien führten zu den zwei Werten 104,2 und 103,1 kcal/Mol für die Dissoziationsenergie einer C-H-Bindung im Benzol. / *J. physic. Chemistry* 66, 821 (1962) / -Hz. [Rd 333]

Die Potentialschwellen für die innere Rotation in Molekülen mit zwei und drei Methyl-Gruppen am gleichen Atom (Aceton, Dimethyläther und -sulfid, Isobutylene, Dimethylamin, Dimethylamin-N-d und Trimethylamin) untersuchten *W. G. Fateley* und *F. A. Miller* an Hand der Absorptionsspektren im fernen Infrarot (80 bis 500 cm^{-1}). In dem betrachteten Spektralbereich finden sich Torsionsfrequenzen und Gerüst-Deformationsfrequenzen. Aus den Torsionsfrequenzen lassen sich die Potentialschwellen berechnen unter der Annahme, daß die Torsionen der einzelnen Methylgruppen voneinander unabhängig sind. / *Spectrochim. Acta* 18, 977 (1962) / -Hz. [Rd 332]

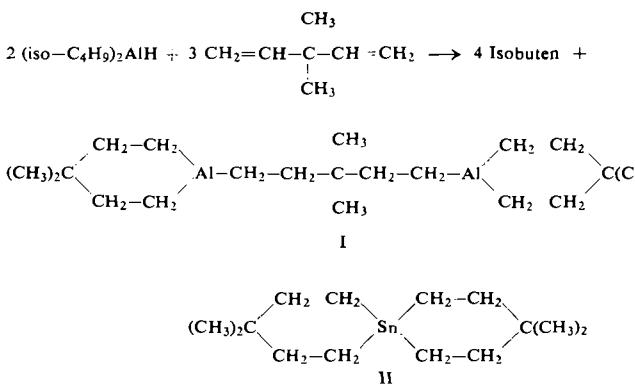
Eine neue Photoreaktion ist die Isomerisierung gesättigter und β, γ -ungesättigter 3-Oxo-4,5-oxido-steroids der Androstanreihe zu $10(5 \rightarrow 4)$ -abeo-Steroiden, die unter Öffnung des Epoxidrings und 1,2-Umlagerung des C-Gerüstes verläuft, wie *C. Lehmann*, *K. Schaffner* und *O. Jeger* fanden. Belichtung (Hg-Niederdruckbrenner; Dioxan- oder Äthanol-Lösung) sowohl des 4β -5-Oxyds I wie des 4α -Epimeren II führt zum isomeren 3,5-Dioxo- 17β -acetoxy- Δ^1 - $10(5 \rightarrow 4)$ -abeo-androsten III ($\text{Fp} = 171\text{--}172^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +98^\circ$, CHCl_3 ; Ausb. ca. 95 bzw. 60%). Unter gleichen Bedingungen liefern die beiden I bzw. II analogen gesättigten epimeren Oxyde das auch aus III durch Hydrierung zugängliche β -Diketon IV ($\text{Fp} = 154\text{--}156^\circ\text{C}$,

$[\alpha]_D : 47^\circ$). Spektroskopische (IR, NMR) Daten zeigen, daß III und IV praktisch vollständig enolisiert sind. Das β -Dicarbonyl-System wurde durch FeCl_3 -Reaktion, Cu-Komplex-Bildung und Umsetzung mit Hydrazin zum Pyrazolderivat charakterisiert. Die Struktur der Verbindungen, insbesondere



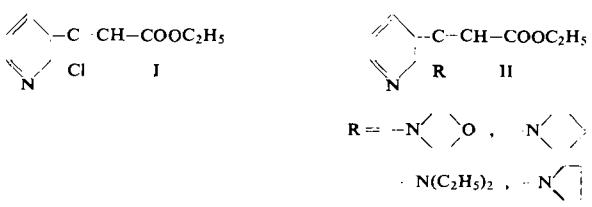
ihre Konfiguration am C-10, geht daraus hervor, daß es gelang, den aus IV erhältlichen Thioäther V reduktiv zum gesättigten Acetoxyketon VI zu entschwefeln, das bei der Hydrolyse das bekannte 5-Oxo- 17β -hydroxy- 4α - $10(5 \rightarrow 4)$ -abeo-androstan ergab. / *Helv. chim. Acta* 45, 1031 (1962) / -Ku. [Rd 293]

Eine Synthese von Metall-Heterocyclen beschreibt *R. Polster*. Ausgehend von Di-isobutyl-aluminiumhydrid erhält man bei 160°C mit 3,3-Dimethyl-pentadien-(1,4) die heterocyclische aluminium-organische Verbindung I.



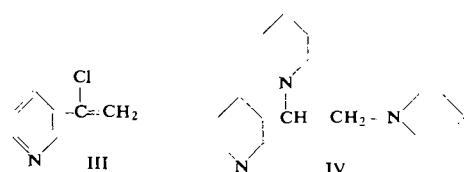
I läßt sich im Hochvakuum destillieren; im festen Zustand erinnert die Verbindung an ein Hochpolymeres. Vermutlich erfolgt über Elektronenmangelbindungen Assoziation zu hochmolekularen Gebilden. I ist ein ausgezeichnetes Alkylierungsmittel. Mit Zinntrichlorid beispielsweise erhält man Bis[3,3-dimethylpentamethylen]-zinn (II) in 68-proz. Ausbeute. / *Liebigs Ann. Chem.* 654, 20 (1962) / -Sk. [Rd 294]

Tert. Enamine vom Typ II erhielten *K. M. Naef* und *H. Schaltegger* über den Chloracrylsäureester I in benzolischer Lösung in 40 bis 70-proz. Ausbeute. I wurde durch Chlorierung von Nicotinylessigester mit PCl_5 in Benzol erhalten,



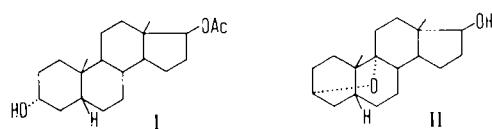
wobei ein Isomerenverhältnis cis:trans ~ 1:7 entsteht. Einwirkung der sec. Basen auf Nicotinylessigester ergibt die entsprechenden β -Ketoamide.

Bei der Behandlung von III mit sec. Aminen wurde IV isoliert. Anderseits ergibt 3-Pyridylacetylen mit 2 Mol Piperidin-1-(3-Pyridyl)-2-piperidino-äthylen als stabiles Endprodukt.

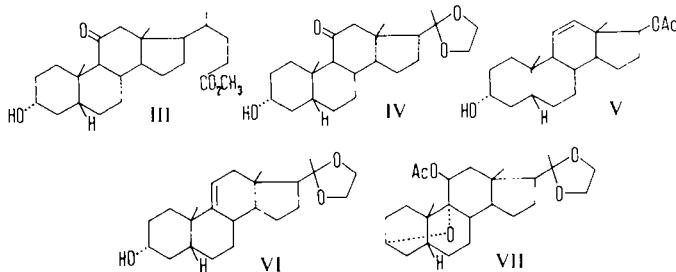


/ *Helv. chim. Acta* 45, 1018 (1962) / : Bs. [Rd 287]

Den Mechanismus der Oxydation einwertiger Alkohole mittels Bleitetraacetat studierten *H. Immer, M. Lj. Mihailović, K. Schaffner, D. Arigoni und O. Jeger*, an der Bildung von 6-Ring-äthern (3α -9-Oxydo-Derivaten) aus 3α -Hydroxysteroiden mittels $Pb(OAc)_4$. Die 3α -9-Oxydo-Verbindung II entsteht aus I nur in max. 4 % Ausbeute. Diese geringe Ausbeute (wesentlich günstiger ist die Bildung entspr. Furan-Derivate) wird auf eine ungünstige Geometrie des Übergangszustandes zurückgeführt; für den Reaktionsablauf wird u. a. eine Zwischenstufe mit einem elektronenarmen Sauerstoffatom (Radikal oder Kation) diskutiert und aus dieser Sicht an die Verhältnisse bei der radikalischen Zersetzung von sec. N-Chlor-methylaminen zu N-Methyl-pyrrolidinen erinnert (*Hofmann-Löffler-Freitag-Reaktion*).



Die Ausbeuten bei der Bildung der 6-Ringäther hängen stark von den Verhältnissen im Ring C ab. Bei 16 h Einwirkung von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ auf 3α -Hydroxy-11-oxo-5 β -cholansäure-methylster (III), 3α -Hydroxy-11-oxo-20-äthylendioxy-5 β -pregnan (IV) und 3α -Hydroxy-17-acetoxy- Δ^{11} -5 β -androsten (V) wurden die entsprechenden 3α -9-Oxydo-Verbindungen in 45, 71 und 65 % Ausbeute isoliert. VI ergab neben anderen Produkten 18 % VII, wobei eine stereospezifische Bildung der 11 β -Verbindung auffallend ist. Die entspr. 3α -Acetoxy-Derivate blieben bei der Behandlung mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ unverändert.

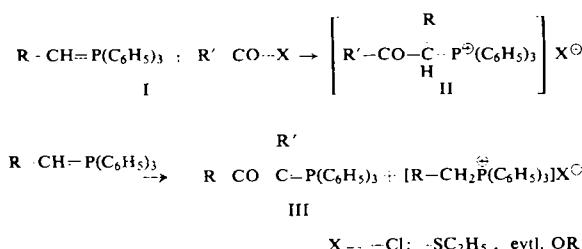


/ *Helv. chim. Acta* 45, 753 (1962) / Bs. [Rd 286]

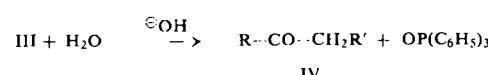
Glucose steuert die Insulin-Ausschüttung von Pankreaszellen.
H. G. Coore und P. J. Randle inkubierten Kaninchenpankreas (β -zellenreiche Drüsensstücke) in belüfteter, pyruvat-, fumarat- und glutamat-haltiger Bicarbonat-Lösung. Die Insulin-Ausschüttung steigerte sich von 22 μ -Einheiten/ml·min bei 0,7 mg D-Glucose/ml auf 265 μ -Einheiten/ml·min bei 1,5 mg D-Glucose/ml. Nach mindestens 30 min Erholung in verd. Glucose-Lösung können die Pankreasstücke erneut zur Ausschüttung angeregt werden. Anaerobes

Arbeiten und Zusatz von 0,25 mM 2,4-Dinitrophenol inhibieren die Ausschüttung auch bei einer Glucose-Konzentration von 3 mg/ml. Tolbutamid (0,2 mg/ml) verzehnfacht sie bei 0,7 mg/ml Glucose. Andere Zucker wie D-Galactose (3 mg/ml) D-2-Desoxyglucose (3 mg/ml) und Glucagon (5 µg/ml) sind unwirksam. / Proc. Biochem. Soc. (London) 418. Sitzung / We. [Rd 336]

Über die C-Acylierung von Phosphin-alkylenen und über einen neuen Weg zu Ketonen berichten *H.-J. Bestmann* und *B. Ar-nason*. Phosphin-alkylene (I) reagieren mit Acylchloriden, Thiocarbonsäure-S-äthylester oder mit Säureestern zu acylierten Phosphoniumsalzen (II), die aber rasch von einem zweiten Mol I deprotoniert werden.



Die entstehenden Triphenyl-phosphin-acyl-methylenen (III) lassen sich alkalisch in wäßrig-alkoholischer Lösung zu Ketonen (IV) und Triphenyl-phosphin-oxvd hydrolysieren.



Durch Zn-Eisessig oder bei der Elektrolyse werden sie ebenfalls zu Ketonen gespalten (neben Triphenyl-phosphin). Kocht man sie in absol. Benzol mit Aldehyden, so gehen sie langsam Wittig-Reaktion ein. / Chem. Ber. 95, 1513 (1962) / -Sk. [Rd 303]

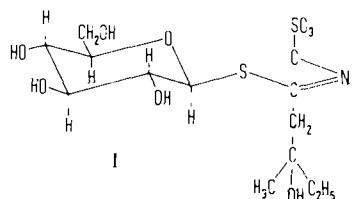
Zellmembranen werden durch Vitamin A angegriffen, wenn Protein zugegen ist. Nach *J. T. Dingle, J. A. Lucy* et al. bewirken $15 \mu\text{g}$ Vitamin A/ml und 0,5–1% kristallines Globulin (oder andere Proteine einschließlich Histon) bei Erythrocyten und Fibroblasten innerhalb 2 min Zellolyse. Mitochondrien schwellen stark an. Der Effekt hängt von der Temperatur und von der Menge des Vitamin-A-Zusatzes ab. Vorher mit Vitamin A „gesättigtes“ Protein ist unwirksam. / Proc. Biochem. Soc. (London) 418. Sitzung / –We. [Rd 337]

Zur Entzifferung des genetischen Code benutzten *P. Lengyel*, *J. F. Speyer*, *C. Basilio*, *A. Wahba* und *S. Ochoa* synthetische Polyribonucleotide. Ein System aus *Escherichia coli* (Überstand bei hochtouriger Zentrifugation, Ribosomen und Überträger-RNS) baut in Anwesenheit von synthetischen Polyribonucleotiden Aminosäuren in ein säureunlösliches Produkt ein. Die Zusammensetzung des Produktes ist abhängig vom Verhältnis der Komponenten U:A:C:G des synthetischen Polyribonucleotids (U, A, C, G = Ribonucleotide der Uridyl-, Adenyl-, Cytidyl- und Guanyl-säure). Die synthetischen Polyribonucleotide übertragen aktivierte Aminosäurereste von der Überträger-RNS auf die Ribosomen und wirken so als Boten-(messenger)-RNS. Es verstärken z. B. Poly-UA (5:1) den Einbau von Asp-NH₃, Ileu, Leu, Lys, Phe und Pro, Poly-UC (5:1) den Einbau von Cys, Gly, Leu, Ser, Phe und Tyr, Poly-UAC (6:1:1) den Einbau von Asp, His, Ileu, Leu, Lys, Phe, Pro, Thr und Tyr. Poly-UAG (6:1:1) verstärkt den Einbau von Asp-NH₃, Asp, Cys, Glu, Gly, Ileu, Leu, Lys, Met, Phe, Try, Tyr und Val. Poly-UCG (6:1:1) verstärkt den Einbau von Ala, Arg, Cys, Gly, Leu, Phe, Pro, Ser, Try und Val. Vergleicht man die Mol-Verhältnisse von Phenylalanin zu anderen Aminosäuren im synthetisierten Protein mit den Verhältnissen des Triplets UUU zu anderen Triplets im synthetischen Polyribonucleotid, so lassen sich

Codetriplets für 19 Aminosäuren ermitteln. Asparagin und Leucin haben entartete Code, d.h. sie werden durch mehr als ein Triplet ausgewählt. Die Reihenfolge der Nucleotide innerhalb der Triplets ist noch unbekannt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen an HNO_2 -Mutanten des Tabakmosaikvirus und an menschlichem Hämoglobin gut überein. / Proc. Biochem. Soc. (London) 418. Sitzung / We. [Rd 338]

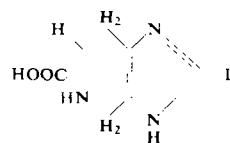
Glucocleomin, ein neues Glucosid, isolierten A. Kjaer und H. Thomsen aus den Samen von *Cleome spinosa* Jacq. (Capparidaceae) sowie aus *Putranjiva roxburghii* Wall. (Euphorbiaceae). Säurehydrolyse der Verbindung liefert Hydroxylamin, enzymatisches Sulfat, Glucose und ein 2-Oxazolidinthion, Cleomin, das als $(-)$ -5-Äthyl-5-methyl-2-oxazolidinthion identifiziert werden konnte. Letzteres wurde durch Synthese, ausgehend von 1-Amino-2-methylbutanol-(I), erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NOS}$, $\text{Fp} = 50\text{--}51^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{24} -25,9^\circ$ (H_2O). Für das Glucosid-Ion wird die Konstitution I angenommen, wobei



die Stereochemie der Seitenkette noch ungeklärt ist. / Acta chem. Scand. 16, 591 (1962) / -Ma. [Rd 292]

Spinacin aus der Krabbe *Crangon vulgaris* isolierte D. Ackermann. Spinacin, I, 4,5,6,7-Tetrahydroimidazo[4,5-c]pyridin-carbonsäure-(6), $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, glitzernde Prismen,



$\text{Fp} = 264^\circ\text{C}$, bildet ein Flavianat, ein Pikrat, ein Chloroaurat und eine unlösliche Kupferverbindung. Spinacin, das auch aus der Leber des Haifisches *Acanthias vulgaris* isoliert wurde, besitzt mit dem Imidazo-pyridin-Ring ein biologisch sonst nicht bekanntes Ringsystem. / Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 328, 275 (1962) / -De. [Rd 319]

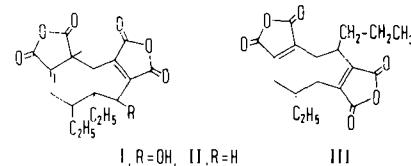
Die Biosynthese der Sialinsäure (N-Acetylneuraminsäure) [I] wurde von L. Warren und H. Felsenfeld untersucht. Sie verläuft in mehreren Schritten, wobei zuerst N-Acetyl-D-mannosamin durch N-Acetyl-D-mannosamin-Kinase in N-Acetyl-D-mannosamin-6-phosphat (I) überführt wird, wozu ATP, K^+ und Mg^{2+} erforderlich sind. I konnte in Gegenwart von Mg^{2+} , KCN und einer Sulfhydryl-Verbindung (Glutathion) mittels eines Enzyms mit Phosphobrenztraubensäure zu N-Acetylneuraminsäure-9-phosphat (II) kondensiert werden, das durch das gleiche Enzym zu N-Acetylneuraminsäure (III) dephosphoryliert wird, was die Gegenwart von Mg^{2+} und Glutathion erfordert. Die Gleichgewichte zwischen I, II und III liegen so, daß die Bildung von III stark begünstigt ist. / J. biol. Chemistry 237, 1421 (1962) / -De. [Rd 309]

Azurin, ein blaues Bakterienprotein, haben I. W. Sutherland und J. F. Wilkinson aus Stämmen von *Bordetella pertussis*, *B. parapertussis* und *B. bronchiseptica* isoliert. Azurin, I, durch Ionenaustauschchromatographie gereinigt, nach Elektrophorese und Ultrazentrifugationsuntersuchungen einheitlich, stellt ein wasserlösliches Protein vom Mol-Gew. 14600

[I] Vgl. Angew. Chem. 73, 587 (1961).

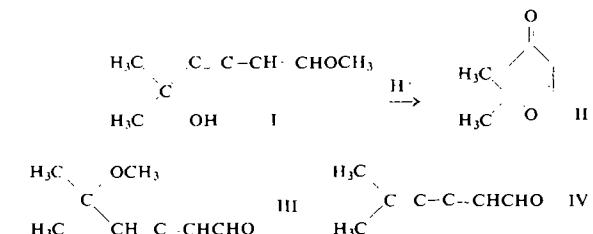
dar, das 1 Cu/Mol enthält; λ_{max} 279 und 625 μm , langwellige Absorption durch Reduktion mit Dithionit, Cystein, Glutathion und Ascorbinsäure aufhebbar, Redoxwert $\pm 395 \text{ mV}$ bei 20°C . In den physikalischen Eigenschaften sowie der 2-dimensionalen Papierchromatographie gleicht Azurin den blauen Proteinen aus *Alcaligines faecalis*, *A. denitrificans*, *Pseudomonas fluorescens* und *P. aeruginosa*. / Biochem. J. 84, 43P (1962) / -De. [Rd 329]

Die Konstitution von Glauconsäure, Glaucansäure und Byssochlamsäure klärten J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, J. L. Bloomer, L. M. Jackman, L. Rodriguez-Hahn und J. K. Sutherland sowie T. A. Hamor, I. C. Paul, J. Monteath Robertson und G. A. Sim auf. Die Konstitution der Stoffwechselprodukte Glauconsäure (I), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7$, und Glaucansäure



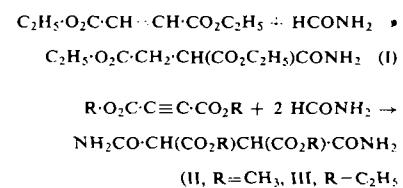
(II), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$, aus *Penicillium purpurogenum* wurde vorwiegend durch Untersuchung der Reduktions- und pyrolytischen Abbauprodukte als I und II erkannt. Die mit I isomere Byssochlamsäure, ein Metabolit aus *Byssochlamys fulva*, hat auf Grund der Röntgenanalyse des p-Bromphenylhydrazids Konstitution III. / Experientia 18, 345, 353 (1962) / -Ma. [Rd 320]

Die Synthese des 5-Methylhexatrien-(2,3,4)-als, des ersten Kumulens mit funktioneller Gruppe, beschreiben E. M. Kosower und T. S. Sorenson. Säure Behandlung von 1-Methoxy-5-methylhexen-(1)-in-(3)-ol-(5) (I) liefert je nach den Versuchsbedingungen eine Anzahl interessanter Verbindungen. Rückfluß-Behandlung mit Säure in Tetrahydrofuran-Wasser gibt 2,2-Dimethyl-3,4-dihydro-4-H-pyranon-(4) (II) (78 % Ausbeute). Langsame Destillation von I in Gegenwart von KHSO_4 führt zum Allenaldehyd III, schnelle Destillation zu



5-Methylhexatrien-(2,3,4)-al (IV). Der Aldehyd besitzt ein sehr einfaches NMR-Spektrum. / (Abstracts 141. Meetg. Amer. chem. Soc. 1962, 21 O) / -Ma. [Rd 306]

Über die lichtinduzierte Addition von Formamid an Ester von Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure berichtet D. Elad. Bestrahlung (Quarzlampe) einer Lösung von Diäthylmaleat oder -fumarat in Formamid unter O_2 -Ausschluß bei Raumtemperatur gab in 25 % Ausbeute den Ester I, der entspr. Umsetzung einer Lösung von Acetylendicarbon-säure-dimethylester oder -diäthylester 25 bzw. 30 % des Diamids II bzw. III.



/ Proceedings chem. Soc. 1962, 225 / -Ma.

[Rd 307]