

Chemische Folgereaktionen des Kernisomerenübergangs von ^{80m}Br in kristallinen Co-, Rh- und Ir-Pentamminbromokomplexen studierten G. B. Schmidt und W. Herr. Die Anregungsenergie des Kernisomerenübergangs reicht zum Bruch der Komplexbindung zwischen Metall und Brom aus. Durch Zufuhr thermischer Energie heilen die Defekte zum Teil wieder aus, und zwar bei stabileren Komplexen erst bei höherer Temperatur. Das Ausheilen ist eine Reaktion 1. Ordnung. Einen großen Einfluß auf die Ausbeute an aus dem Komplex abgetrennten $^{80g}\text{Br}^\ominus$ hat das Anion. / Z. Naturforsch. 18a, 505 (1963) / -Hz. [Rd 688]

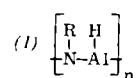
Fabianit, $\text{Ca}_3\text{B}_5\text{O}_5(\text{OH})$, ein neues Mineral, wurde von H. Gaertner, K.-L. Roese und R. Kühn in gestörttem Zechstein 1 (Erdgasfeld Rehden bei Diepholz) entdeckt. Die gut kristallisierten idiomorphen Kristalle von 0,3–2,5 cm Größe haben die Eigenschaften: Flächenformen {100}, {110}, {011}, {021}; monoklin-prismatisch, Achsenverhältnis 0,7960:1:0,6261, $\beta = 113^\circ 10'$; $n_\beta \parallel b$, $n_\gamma \parallel a$, $n_x \wedge c$ 23,3°; $2 V_\alpha = 64,7^\circ$; optisch negativ, $n_\alpha 1,6085$, $n_\beta 1,6375$, $n_\gamma 1,6500$ (Na-Licht); $H = 6$; $D = 2,796$. Die Kristalle sind sehr wahrscheinlich sekundär entstanden. / Naturwissenschaften 49, 230 (1963) / -Ma. [Rd 619]

Über die Trennung von Quecksilber-Isotopen durch photochemische Reaktionen berichtet H. E. Gunning. Durch Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie bei 2537 Å aus einer gekühlten Niederdrucklampe, die mit einem reinen Hg-Isotop gefüllt ist, wird im Reaktionsgefäß das betreffende Hg-Isotop selektiv angeregt und kann photochemisch reagieren. Näher beschrieben wird die Reaktion mit HCl oder aliphatischen Chlorverbindungen, bei der das angeregte Hg-Isotop im entstehenden Kalomel angereichert wird. / J. Chim. Physique Physico-Chim. biol. 60, 197 (1963) / -Hz. [Rd 652]

Eine für Silicate mit Ringstruktur charakteristische Absorptionsbande im Infrarot wurde von B. D. Saksena, K. C. Agarwal und G. S. Jauhri berechnet. Es wurde derselbe Satz von Kraftkonstanten wie bei der Berechnung der Absorption anderer Silicatstrukturen verwendet. Dabei ergab sich eine Bande bei etwa 900 cm^{-1} , die nur in cyclischen Silikaten vorkommt. Gefunden wird diese Bande in der Nähe von 800 cm^{-1} ; die Übereinstimmung ist befriedigend. / Trans. Faraday Soc. 59, 276 (1963) / -Hz. [Rd 651]

Ein einfaches Gerät zur Messung kleiner Gas- und Flüssigkeitsströmungen beschreibt J. A. Veprek. Ein elektrisch geheizter Thermistor gibt an die strömende Flüssigkeit oder das Gas Wärme ab. Änderung der Strömungsgeschwindigkeit bewirkt Änderung der Wärmeabgabe, der sich einstellenden Temperatur und folglich des elektrischen Widerstandes des Thermistors. Der Widerstand liefert dann den eigentlichen Meßeffekt. / J. scient. Instruments 40, 66 (1963) / -Hz. [Rd 654]

Poly-(N-alkylalazine), lineare Al-N-Polymeren (1), synthetisierten R. Ehrlich und A. R. Young. Die Reaktion eines Trialkylamin-alans oder von LiAlH₄ mit einigen organischen Stickstoffverbindungen führte zu niedermolekularen (1), bei denen an Al ein Hydrid-H-Atom gebunden ist. Zur Herstellung von Poly-(N-äthylalazin) dienten vier Methoden: 1. Triäthylamin-alan + Acetonitril; 2. Triäthylamin-alan + prim. Amine; 3. Triäthylamin-alan + Äthylenimin; 4. LiAlH₄ + Äthyl-



ammoniumchlorid. Die Umsetzungen verliefen leicht bei Raumtemperatur mit äquimolaren Reagenzmengen unter Bildung von Polymeren mit Molekulargewichten von 750

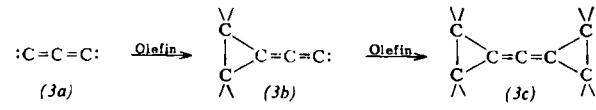
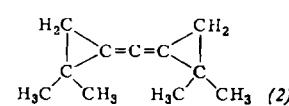
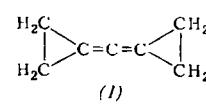
bis 2500. Wenn R = C₂H₅, sind die Polymeren benzolöslich. Den Borazinen analoge cyclische Strukturen treten anscheinend nicht auf. Die Reaktion mit Acetonitril verläuft vermutlich über Anlagerung von Alan an die Nitril-Gruppe mit anschließender Polymerisation der Zwischenstufe H₃CCH=NAIH₂. Mit prim. Aminen oder Aminhydrochlorid entsteht zuerst wahrscheinlich RNH-AlH₂, das unter H-Eliminierung polymerisiert. Die Reaktion mit Äthylenimin verläuft vermutlich über CH₂-CH₂-N-AlH₂ unter Polymerisation durch eine Hydrid-Ion-Verschiebung. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 29 K / -Ma. [Rd 634]

Hochreine Indium-trialkyle stellten E. Todt und R. Dötzer dar. Sie verschmolzen technisches In (bis zu 5 % Verunreinigungen) in einer H₂-Atmosphäre mit technischem Mg. Feine Drehspäne dieser Legierung (oder Mischungen von In und Mg) wurden unter nachgereinigtem N₂ oder Ar mit Äther bedeckt und mit Halogenalkylen umgesetzt.

Nach der Reaktion können In-trialkyle als Ätherate abdestilliert werden. Meist genügt eine zweite Destillation, um den Äther zu entfernen; In-trimethyl-ätherat lässt sich durch Destillation mit etwas Benzol zerlegen. In-trimethyl (1), farblose Kristalle, (K_p = 66–67 °C/12 Torr, F_p = 88,4 °C), ist gegen Lichteinwirkung völlig beständig und noch bei 250 °C thermisch stabil. In-triäthyl, -tri-n-propyl, -tri-isopropyl (2), -tri-n-butyl, -tri-iso-butyl und -tri-sek.-butyl (3) sind niederviscose, farblose Flüssigkeiten, (2) und (3) sind gelb. Alle diese Verbindungen entzünden sich an der Luft von selbst und reagieren heftig mit Wasser. Außer (1) zersetzen sie sich am Licht und beim Erhitzen bereits unterhalb 200 °C unter Metallabscheidung. Das so gereinigte In eignet sich zur Darstellung von Al^{III}BV-Verbindungen für Halbleiterzwecke. / Z. anorg. allg. Chem. 321, 120 (1963) / -Kr. [Rd 608]

Charakteristische Banden im langwelligen IR-Spektrum von Ketonen (350–700 cm^{-1}) ordnen J. E. Katon und F. F. Bentley verschiedenen Substituententypen an der Carbonylgruppe zu. Die Spektren von 42 Ketonen ergaben, daß aliphatische Methylketone eine starke Bande bei 580–600 cm^{-1} , eine mittelstarke bei 510–530 cm^{-1} und eine Bande bei 385–420 cm^{-1} zeigen; aromatische Methylketone haben nur die Bande bei 580–600 cm^{-1} , cyclische Ketone nur eine bei 480–505 cm^{-1} . Aliphatische Ketone ohne α -Verzweigung zeigen Banden bei 620–630 cm^{-1} und 515–540 cm^{-1} , solche mit α -Verzweigung absorbieren bei 565–580 und 550–560 cm^{-1} . Damit wird die Strukturaufklärung unbekannter Ketone stark erleichtert. / Spectrochim. Acta 19, 639 (1963) / -Hz. [Rd 653]

Das chemische Verhalten von C₃, einem Dicarben, untersuchten P. S. Skell und L. D. Wescott. C₃ wurde erstmals in der Atmosphäre eines Kometen nachgewiesen. Bei 10⁻³–10⁻⁵ Torr hergestellte Kohlenstoffdämpfe reagieren an einer mit flüssigem N₂ gekühlten Oberfläche mit Olefinen unter Bildung Homologer des Allens (1). Isobuten gibt z.B. in 40 % Ausbeute (2), das durch Destillation abgetrennt und durch Gaschromatographie gereinigt wird. IR- und NMR-Spektrum stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang. Das aus C₃ und Propylen erhaltene Isomeren-



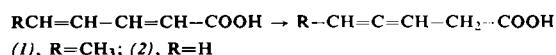
gemisch ist an einer Golay-Säule in drei Komponenten (1:2:1) zerlegbar, die aus sterischen und statistischen Gründen in diesem Verhältnis zu erwarten sind. Die Befunde zeigen, daß C₃ (3a) die Hauptkomponente von C-Dampf ist und daß sich dessen Reaktionen mit Olefinen durch (3a) bis (3c) wiedergeben lassen. Versuchstemperaturen und -drücke entsprachen annähernd den Verhältnissen bei Kometen. / J. Amer. chem. Soc. 85, 1023 (1963) / -Ma. [Rd 596]

Die Massenspektroskopie nicht flüchtiger Substanzen mit Molgewichten bis etwa 800 gelang erstmalig C. Djerassi und Mitarbeitern durch Verdampfen der Probe im Elektronenstrom des Massenspektrometers. Die direkte Probeneinführung in die Ionisationskammer ohne Unterbrechung des Spektrometer-Vakuums gelingt durch ein vorgeschaltetes, evakuiertes Einlaß-System aus Glas. Untersucht wurden dimere Indolalkaloide, Porphyrine und Steroid-Antibiotika. Die Struktur des Cephalosporins konnte bestätigt werden. / Experientia (Basel) 19, 211 (1963) / -Re. [Rd 615]

Die Basenstärken von zehn aromatischen Aldehyden und Ketonen (des Benzols, Naphthalins, Phenanthrens und Anthracens) bestimmten G. Culbertson und R. Pettit. Die pK_{BH⁺}-Werte liegen zwischen -6,99 (Benzaldehyd) und -4,81 (9-Anthracenaldehyd), abgesehen von der bemerkenswerten Ausnahme des Perinaphthenons (pK_{BH⁺} = -1,40). 9-Anthracenaldehyd, beispielsweise, liefert mit Perchlorsäure rasch ein rotes Salz. Den in H₂SO₄/H₂O ausgeführten UV-spektroskopischen Messungen lag die von L. P. Hammett abgeleitete Beziehung $H_0 = pK_{BH^+} - \log([R^+]/[ROH])$ zugrunde. Die H₀-Werte folgen aus der Hammettschen H₀-Säure-Funktion. Da die π-Elektronenzahl der korrespondierenden Säuren und Basen gleich bleibt, sind die Basizitätsunterschiede auf die Änderung der π-Elektronen-Gesamtenergie zurückzuführen. Die experimentellen Befunde werden mit Ergebnissen der Perturbation-Methode verglichen. / J. Amer. chem. Soc. 85, 741 (1963) / -Jg. [Rd 602]

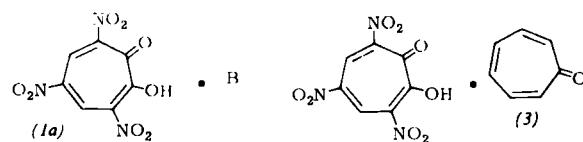
Eine neue Methode zur Spaltung aliphatischer Äther wurde von R. D. Youssefey und Y. Mazur entwickelt. Die bisher bekannten Spaltungen verlaufen entweder zu drastisch oder führen nicht zu den gewünschten aliphatischen Alkoholen. Nach der neuen Methode wird der Äther in Essigsäureanhydrid mit Bor trifluorid-Ätherat in Gegenwart von Lithiumhalogenid bei Raumtemperatur behandelt. Neben kleinen Olefin-Mengen sind die Ausgangs-Alkohole des Äthers die Hauptprodukte, und zwar in steigender Ausbeute, wenn man von LiCl über LiBr zu LiI übergeht. Ohne Lithiumhalogenide bleibt die Spaltung aus. Die Reaktion verläuft vermutlich über ein Oxonium-Ion, indem sich H₃C-CO[⊕] an den Sauerstoff des Äthers anlagert. Nach einer nucleophilen Halogenid-Anlagerung an ein α-C-Atom wird der Oxonium-Komplex gespalten. Beispiele sind die Umwandlungen von Alkoxy-cyclohexanen in Cyclohexanolacetat und von 3-β-Alkoxycholestanan in 3-β-Cholestanolacetat. / Tetrahedron Letters 26, 1287 (1962) / -Jg. [Rd 663]

Eine photochemische Bildung von Allenen in Lösung beschreibt K. J. Crowley. Bestrahlung einer 3-proz. Lösung von Sorbinsäure in abs. Äther bis zum fast völligen Verschwinden des Ausgangsmaterials gab in 20 % Ausbeute (1), K_{p0,4} = 63 °C, Fp = 23 °C, n_D²³ 1,4770. Das IR-Spektrum zeigte das charakteristische Allen-Maximum bei 1972 cm⁻¹. Hydrierung führte zu Capronsäure, Ozonolyse mit anschließender Oxydation zu Malonsäure. Beim Erhitzen mit wäßriger NaOH (70 °C, 15 min) isomerisierte (1) zu Sorbinsäure. Bestrahlung



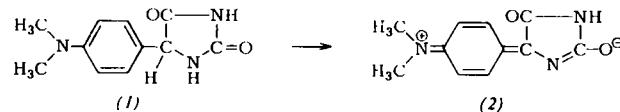
von Pentadien-(2,4)-säure lieferte in 32 % Ausbeute Pentadien-(3,4)-säure, Fp = 1,5 °C (2). Zusatz von 1 % HCOOH steigerte erheblich die (1)-Ausbeute und verminderte die Bestrahlungsdauer. / J. Amer. chem. Soc. 85, 1210 (1963) / -Ma. [Rd 629]

Bildung und Reaktionen von 3,5,7-Trinitrotropolon (1) untersuchten T. Nozoe, M. Oyama und K. Kikuchi. Nitrierung von Tropon (2) mit rauchender HNO₃ in Eisessig bei 60–70 °C gibt den 3,5,7-Trinitrotropolon/Tropon-Komplex (3). Fp = 228 °C (Zers.), gelbe Nadeln, ca. 55 % Ausbeute. (3) geht bei Alkali-Einwirkung über das gelbe Na-Salz in den 2,4,6-Trinitrobenzoësäure/(2)-Komplex über, Fp = 132 °C (Zers.), und gibt beim Erhitzen mit Methanol oder Äthanol den Methyl- bzw. Äthylester der 2,4,6-Trinitrobenzoësäure. Mit Basen (B) wie NH₃, CH₃NH₂, Pyridin und Guanidin liefert (3) Aminsalze des Typs (1a). Aus dem Pyridinsalz setzt konz. HCl (1) mit 80 % Ausbeute frei, Fp = 178 °C



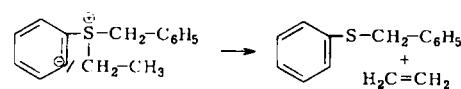
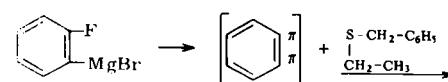
(Zers.), gelbe Kristalle. (1) gibt beim Erhitzen mit konz. HCl oder mit NaOH 2,4,6-Trinitrobenzoësäure, mit siedender wäßriger Essigsäure Trinitrobenzol und mit o-Phenylen-diamin eine rote Verbindung, wahrscheinlich 6,8,10-Trinitro-cyclohepta[b]chinoxalin. / Bull. chem. Soc. Japan 36, 168 (1963) / -Ma. [Rd 606]

Chinoide Hydantoin-Farbstoffe als Modellsubstanzen für ein Bakterien-Pigment, das vermutlich einen Hydantoin-Rest enthält, synthetisierten Richard Kuhn und W. Blau. Das 5-(4-Dimethylamino-phenyl)-hydantoin (1) ließ sich mit PbO₂ in Acetonitril/Pyridin zu dem roten, kristallinen Farbstoff (2) dehydrieren, der sich oberhalb 150 °C zersetzt. Durch

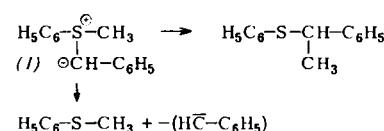


Dehydrierung von 5-(3,4-Dihydroxy-phenyl)-hydantoin entsteht ebenfalls ein roter Farbstoff, dessen Kristalle oberhalb 250 °C dunkel werden, ohne zu schmelzen. / Liebigs Ann. Chem. 662, 67 (1963) / -Kr. [Rd 607]

Die Reaktion von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Thiäthern führt nach H. Hellmann und D. Eberle über Dehydrobenzol zu Yliden, die bevorzugt durch Hofmann-Abbau ver-

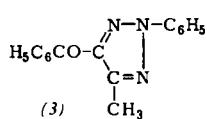
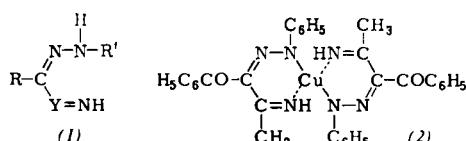


ändert werden. Einzelheiten des Reaktionsablaufs sind noch nicht bekannt. – Wenn das β-ständige H-Atom fehlt, stabilisiert sich das Ylid (1) durch Stevens-Umlagerung und/oder Carben-Abspaltung.



Bei den p-Nitrobenzyl-alkylsulfiden wird die Ladung des Ylids bevorzugt durch Carbenabspaltung ausgeglichen. / Liebigs Ann. Chem. 662, 188 (1963) / -Kr. [Rd 579]

Über die Synthese vicinaler Triazole berichten B. Hirsch und J. Ciupe. Substituierte Glyoxalimin-arylhydrazone des Typs (1) mit $R = H_5C_6CO$, $R' = H_5C_6$ und $Y = H_3CC$ geben in Alkohol mit einer ammoniakalischen Cu(II)-Salzlösung den



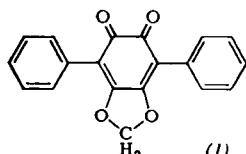
isolierbaren Cu-Komplex (2). Beim Erhitzen der Lösung zerfällt der Komplex unter Bildung des Triazolderivats (3). Allgemein läßt sich (1) mit $Y = C(\text{Alkyl})$, $C(\text{Aryl})$ (R und R' wie oben) in den meisten Fällen durch kurzes Erhitzen mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung in guter Ausbeute in Triazole überführen. / Chimia 17, 159 (1963) / -Ma. [Rd 620]

Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octan (1) erhielt R. Srinivasan durch photosensibilisierte Valenzisomerisierung von Cyclooctadien-(1.5) (2) in Gegenwart von Hg-Dampf. (1) entstand bei der Bestrahlung von (2) mit der Hg-Linie 2537 Å neben einem nicht-flüchtigen Öl in < 1 % Ausbeute; es siedet bei 125 °C, ist gesättigt (UV- und IR-Spektrum) und monomer (Massenspektrum). Die Pyrolyse von (1) bei 360–390 °C lieferte (2) zurück, das seinerseits weiter zu 4-Vinylcyclohexen isomertisierte. Das Kernresonanz-Spektrum von (1) in CCl_4 zeigt



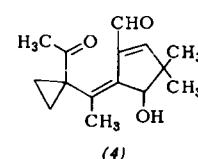
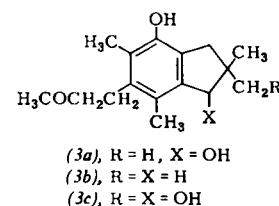
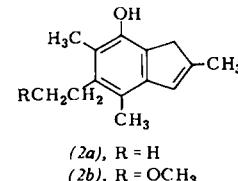
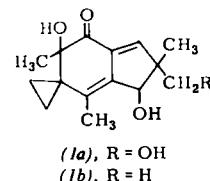
nur zwei nicht aufgespaltene „peaks“ bei 8,18 und 8,27 τ (bez. auf TMS), deren Flächenintegrale sich wie 1:2 verhalten, und stimmt somit mit der angenommenen Struktur überein, die nur zwei Arten von Protonen (4 + 8) enthält. Die Bildung von (1), das sich offensichtlich vom trans,trans-Konformeren von (2) ableitet, ist stereochemisch deshalb interessant, weil das Ausgangsmaterial überwiegend cis,cis-konformiert ist, das dementsprechend erwartete Tricyclo-[4.2.0.0^{2,5}]octan (4+4+4 Protonen) aber nicht gefunden wurde. In Analogie zu diesen Befunden steht, daß bei der Hg-sensibilisierten Photoisomerisierung des Hexadiens-(1.5) bevorzugt Bicyclo[2.1.1]hexan entsteht. / J. Amer. chem. Soc. 85, 819 (1963) / -Ku. [Rd 591]

Die Konstitution von Phlebiarubron, dem von *Phlebia strigoszona*, einem Basidiomyceten, in künstlicher Kultur gebildeten Farbstoff, klärten T. C. McMorris und M. Anchel auf. Der Farbstoff, $F_p = 248\text{--}250^\circ\text{C}$, rote Nadeln, bildet ein Leukoacetat, $C_{23}H_{18}O_6$, und geht mit Alkali in Polyporsäure und Formaldehyd über. Auf Grund der Bildung eines o-Phenyldiamin-Derivats wurde die o-Chinon-Struktur des Farbstoffs erkannt. In Verbindung mit dem NMR-Spektrum



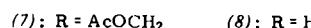
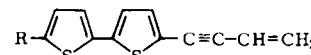
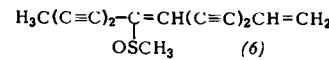
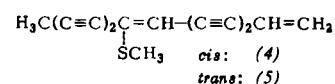
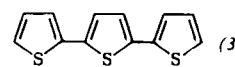
leitet sich hieraus für Phlebiarubron Konstitution (1), 3,6-Diphenyl-4,5-methylidioxy-1,2-benzochinon, ab. / Tetrahedron Letters 1963, 335 / -Ma. [Rd 595]

Die Konstitution von Illudin S und M, zwei Antibiotica aus der Kulturflüssigkeit von *Clitocybe illudens*, geben T. C. McMorris und M. Anchel als (1a) und (1b) an. (1a) bildet ein Diacetat und ein Dinitrophenylhydrazone, bei der katalytischen Hydrierung ein phenolisches Produkt, dessen Wasserdampfdestillation nach Säurezusatz (2a), $F_p = 130\text{--}132^\circ\text{C}$, liefert. Der Rückstand (2b), $F_p = 147\text{--}149^\circ\text{C}$, enthält aus dem Lösungsmittel stammendes OCH_3 . Diese ungesättigten Verbindungen sind zu den Indanen hydrierbar und geben mit Tetrachlor-1,2-benzochinon Addukte (1,4-Dioxene). Das



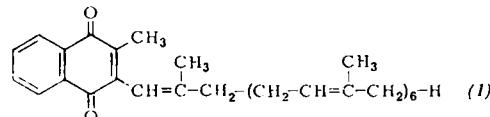
aus (1b) durch Hydrierung erhaltene Phenol (3a), $F_p = 163\text{--}165^\circ\text{C}$, geht bei der Hydrogenolyse in (3b) über. (1a) ist zu (3c) hydrierbar. (1b) wird von NaBH_4 zu einem Triol reduziert und dieses mit NaJO_4 zum Aldehyd (4) oxydiert. In Verbindung mit den NMR-Spektren ergeben sich die angeführten Konstitutionen. / J. Amer. chem. Soc. 85, 831 (1963) / -Ma. [Rd 594]

Über die Polyine einer zum Tribus Heleniae L. gehörenden Art, der in Amerika heimischen *Flaveria repanda Lag.*, berichten F. Bohlmann und K. Kleine. Während in diesem Tribus bisher nur wenige Acetylen-Verbindungen gefunden wurden, enthält diese Pflanze, wenn auch in kleiner Menge, mehrere derartige Verbindungen. Neben den bereits bekannten (1)–(3) findet man in den Wurzeln (4)–(8). Das Sulfoxid (6) ist optisch aktiv. Die biogenetischen Beziehungen zwischen (1) und



(4), (5) sowie (6) sind offensichtlich. Das Vorkommen von (7) ist in diesem Zusammenhang sehr interessant, da bisher nur (8) bekannt war, dem gegenüber (1), wenn man eine doppelte H_2S -Anlagerung annimmt, eine Methylgruppe fehlt. In (7) ist diese Methylgruppe in oxydierter Form noch vorhanden. Es ist wahrscheinlich, daß (8) nach Weiteroxydation und Decarboxylierung aus (7) gebildet wird. Für die Strukturaufklärung von (4)–(7) sind neben chemischen Reaktionen vor allem die NMR-Spektren sehr wichtig gewesen. / Chem. Ber. 96, 1229 (1963) / -Bn. [Rd 689]

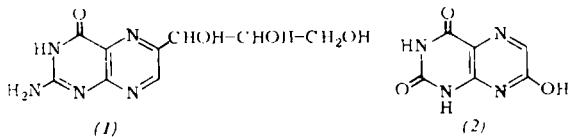
Chlorobiumchinon, ein Pigment aus Chlorobium thiosulfatophilum, einem anaerobischen Bakterium, wurde von *B. Frydman und H. Rapoport* isoliert. Chlorobiumchinon, (1), $F_p = 50-51^\circ\text{C}$, wurde durch Vergleich des NMR- und IR-Spektrums mit Vitamin K₂₍₃₀₎, Plastochinon und Coenzym Q₁₀ und durch Vergleiche von Reduktionsprodukten als ein all-trans-Polyisoprenoid(3)-2-methyl-1,4-naphthochinon identifiziert. In *C. thiosulfatophilum* fehlt sowohl Coenzym Q als



Plastochinon. Da bei Extraktion unter milder Oxydation die (1)-Ausbeute steigt, muß angenommen werden, daß (1) vorwiegend in reduzierter Form vorliegt. / *J. Amer. chem. Soc.* 85, 823 (1963) / -De. [Rd 600]

Synthese wie Abbau biogener Amine durch enzymatische Transaminierung haben *K. Hasse und G. Schmid* mit löslichen Enzymen aus dialysierten Extrakten niederer (*Neurospora crassa*) und höherer Pflanzen (Erbsenkeimlinge u. a.) untersucht. Die Transaminierung wurde durch Bestimmung der Amine verfolgt. Substrate der Transaminasen sind Monoamine (Tryptamin, 3-Hydroxytryptamin, Histamin, L-nor-Ephedrin), Poliamine (Putrescin, Cadaverin, Spermidin, Spermin), deren partielle Acylierungsprodukte sowie Carbonylverbindungen, die diesen Aminen entsprechen. Desaminierungs- und Aminierungsprodukte der reversiblen Amin- α -Ketosäure-Transaminase-Reaktion wurden charakterisiert, z. T. als Derivate isoliert (z. B. Putrescin/ γ -Aminobutyraldehyd ($\cdot\text{H}_2\text{O} \cdot \Delta^1$ -Pyrrolin) als Diaminpikrat, $F_p = 250^\circ\text{C}$ (Zers.); das α -Aminobenzaldehyd-Kondensationsprodukt als Pikrat, $F_p = 167^\circ\text{C}$ (Zers.). Als α -Ketosäuren sind vor allem α -Ketoglutaräsäure und Brenztraubensäure beteiligt. / *Biochem. Z.* 337, 69 (1963) / -De. [Rd 581]

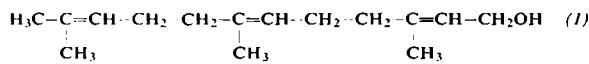
Die Pteridine der Bienenpuppe untersuchten *H. Rembold und L. Buschmann*. Sie extrahierten 2000 Bienenpuppen mit 3-proz. $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$ und trennten den Extrakt chromatographisch. Er enthielt u. a. die bisher unbekannten Pteridine



Neopterin (1) und Violapterin (2). Es wird vermutet, daß (1) eine Vorstufe, (2) ein Abbauprodukt des Biopterins ist. / *Liebigs Ann. Chem.* 662, 72 (1963) / -Kr. [Rd 580]

Galaktose aus dem Leberglykogen von Küken, nachdem die Tiere mit 15 % α -Galaktose-haltiger Diät gefüttert wurden, isolierten und charakterisierten *H. Nordin und R. G. Hansen*. Das Glykogen wurde durch UZ-Analyse ($S_{20} = 81.0 \cdot 10^{-13}$ sec) auf Homogenität geprüft und die Galaktose durch fraktionierte Präcipitation mit Alkohol entfernt. Zugesetzte freie ^{14}C -markierte Galaktose wird bei der Reinigung komplett zurückgewonnen. Durch Hydrolyse (2 N H_2SO_4 , 100°C , 90 min) des Glykogens freigesetzte Galaktose wurde durch Papierchromatographie und Bildung des Methylphenylhydrazons ($F_p = 185-186^\circ\text{C}$) identifiziert; die optische Rotation weist den Zucker als $D(+)$ -Galaktose aus. / *J. biol. Chemistry* 238, 489 (1963) / -De. [Rd 636]

Der Sexuallockstoff (1) der Hummelmännchen ist nach *G. Stein* Farnesol. (1) stammt aus den Mandibeldrüsen; es kann mit Pentan aus den Köpfen der Hummelmännchen extrahiert werden. Arbeiterinnenköpfe enthalten (1) nur in Spuren, Körperextrakte von Männchen und Arbeiterinnen überhaupt nicht. (1) wurde chromatographisch isoliert und UV- sowie



IR-spektroskopisch untersucht. Die physikalischen Eigenschaften stimmen völlig mit denen des Farnesols überein. Vermutlich nehmen die Hummelmännchen das Farnesol, welches in fast allen Blütenölen vorkommt, mit dem Futter auf. / *Naturwissenschaften* 50, 305 (1963) / -Kr. [Rd 609]

D-Serin, einen neuen Inhibitor für die Salzaufnahme durch Pflanzen Gewebe, untersuchten *R. J. Ellis, K. W. Joy und J. F. Sutcliffe* an Wurzelpräparaten von roten Rüben. 1-5 mM D-Serin, (1), reduzierten bei 25°C in 3 Std. die Salzaufnahme (K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-}) um 40-50 %. Inhibition der K^+ und SO_4^{2-} -Aufnahme durch (1) wurde auch an Schnitt-Präparaten von Karotten, Rüben und Erbsen gefunden. Die Inhibition durch D-Alanin und D-Threonin ist bedeutend geringer. Die Permeabilität der Gewebe wird durch (1) nicht vermehrt. / *Proc. biochem. Soc.* 1963, 39 P in *Biochem. J.* 1963, 87 / -De. [Rd 669]

Der Stoffwechsel der Retina, den *S. Futterman* untersuchte, schließt den Stoffwechsel von Glucose, (1), und Vitamin A, (2), ein. Äußere Segmente von Sehzellen können (1) glykolytisch und über eine Hexosemonophosphatoxydation umsetzen, wobei letztere durch Aldehyde und Brenztraubensäure stimuliert wird. Dabei wird (1) am C-1 angegriffen. Die Reduktion von Retinen, (3), (Vitamin-A-aldehyd) zu Vitamin A findet in Gegenwart von Retinenreduktase (Alkoholdehydrogenase) durch TPNH statt. Quantitative Beziehungen zwischen Oxydation des (1)-C-1 und (3)-Reduktion zu (2) in dunkel-adaptierten Zellen zeigen, daß TPNH das reduzierende Agens für Retinen im Sehzyklus darstellt. / *J. biol. Chemistry* 238, 1145 (1963) / -De. [Rd 637]

Die Verwendung von 2-Amino-5-aryl-oxazolinen als neue appetithemmende Substanzen wurde von *G. I. Poos, J. R. Carson und J. D. Rosenau* beschrieben. Die Oxazolin-Derivate werden aus Aminoalkoholen entweder durch Reaktion mit Bromcyan oder durch Umsetzung mit einem Isocyanat zum Harnstoff, Chlorierung und anschließenden Ringschluß hergestellt. Einen guten appetithemmenden und gleichzeitig zentralregenden Effekt zeigt besonders das 2-Amino-5-phenyloxazolin. Die stark appetithemmende Wirkung ist jedoch eng an die Struktur dieses Oxazolins gebunden. Sie kann z. B. nur durch Substitution in p-Stellung des Phenylrings mit Halogen gesteigert werden; durch Einführung der Trifluormethylgruppe an derselben Stelle wird sie nicht wesentlich verändert, jedoch durch Substitution mit Halogen-, Alkoxy-, Alkyl- und Carboalkoxy-Gruppen an jeder anderen Stelle im Molekül deutlich vermindert. Einige der Oxazolin-Derivate wurden bereits klinisch erprobt. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 7 L / -R. [Rd 660]

Vergiftungen durch den Kahlen Krempling (*Paxillus involutus*), eine als genießbar angesehene Pilzart, wurden bisher nur nach dem Genuss roher oder halbgarer Pilze beobachtet. *F. Bschor und H. J. Mallach* berichteten über eine überlebte und drei tödlich verlaufene Vergiftungen, die nach dem Genuss ordnungsgemäß zubereiter Kremplinge aufgetreten waren. Im Gegensatz zur Knollenblätterpilz-Vergiftung führt die Kremplings-Vergiftung ziemlich rasch zu einem schweren, akuten Kreislaufkollaps sowie kolikartigen Bauchschmerzen. Bei der anatomischen Untersuchung finden sich vor allem grob- und feintropfige Fetteinschwemmungen in Leber, Nieren, Lungen, Herz und Skelettmuskeln, die sich morphologisch kaum von denen bei einer traumatischen Fettembolie unterscheiden. Als mögliche Ursachen für diese Fettembolie, die wahrscheinlich schon kurz nach der Vergiftung entsteht, werden eine Störung des Stoffwechsels und eine Beeinträchtigung der Emulsionsstabilität des physiologischen Blutfettes diskutiert. / *Arch. Toxikol.* 20, 82 (1963) / -R. [Rd 685]