

untersuchte native Plasminogen als ein einheitliches Protein mit einem isoelektrischen Punkt von ungefähr pH = 6. Es wandert aber sowohl in der Stärkepulver-Elektrophorese in Puffern vom pH = 8,6 [2] als auch in der Stärkegel-Elektrophorese (*Smithies*) kathodisch. Bei letzterer wird das native Plasminogen außerdem in sechs Untereinheiten zerlegt.

[VB 745]

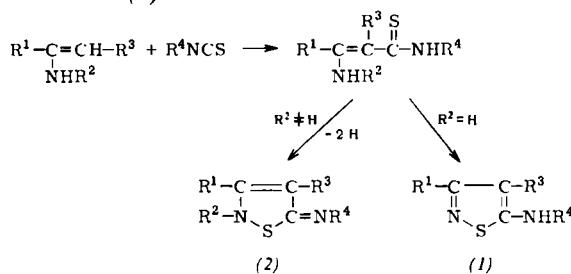
[2] H. Michl u. K. H. Slotta, Biochim. biophysica Acta 51, 617 (1961).

Synthese von Heterocyclen aus Senfölen

J. Goerdeler, Bonn

**GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 27. Juni 1963
in Stuttgart**

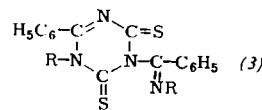
Alkyl-, Aryl- und Acylsenföle addieren sich an primäre und sekundäre Enamine vom Typ des α -Amino-crotonesters und des Malonester-amidins. Diese Addukte geben bei der Oxydation substituierte 5-Aminoisothiazole (1) bzw. 5-Imino-isothiazoline (2).



Folgende Abweichungen vom Normalverlauf wurden beobachtet: 1. Addition des Senföls an die Aminogruppe. 2. Falscher Verlauf der cyclisierenden Dehydrierung bei einigen Additionsverbindungen aus Arylsenföl. n und Dimedonimin führte zu Benzthiazol-Derivaten. 3. Verbindungen aus Enaminen und Acylsenfölen können spontan oder basenkatalysiert unter Wasserabspaltung in Thiopyrimidone übergehen. Aus entsprechenden Derivaten des Carbophenoxy-senföls entstehen unter Phenolabscheidung Thiouracil-Derivate. Diese neue Pyrimidin-Synthese verlief bisher in allen Fällen glatt.

Die v. Pechmann-Synthese substituierter 5-Amino-1,2,3-thiadiazole lässt sich auf Diazoessigester, Diazoacetamid und Diazoketone ausdehnen, wenn man Acylsenföle einsetzt. Im abgekürzten Verfahren tropft man zu der Lösung von Diazoessigester und Natriumrhodanid das entsprechende Säurechlorid. Wird Carbonylphenoxyensöl verwendet, erlangt man nach milder alkalischer Hydrolyse die primären 5-

Amino-1,2,3-thiadiazole, die sich acylieren, sulfonylieren und diazotieren lassen. - Imidoylsenföle (aus Imidoylchlorid und



Alkalirhodanid) dimerisieren spontan zu roten, hochschmelzenden Verbindungen, für die Struktur (3) angenommen wird. Hier liegt ein weiterer Fall für eine 1,4-Addition eines $X=C-N=C=Y$ -Systems vor. [VB 732]

[VB 732]

Untersuchungen zur Struktur und Funktion anionischer Polysaccharide des Bindegewebes

E. Buddecke, Tübingen

Biochemisches Kolloquium am 19. Juli 1963 in Gießen

Chondroitinsulfat (1) lässt sich aus vielen mesenchymalen Geweben als proteinfreies Heteropolysaccharid in kristalliner Form gewinnen. Chondroitin-4- und -6-sulfat sind in Knorpel- und Arteriengeweben in Hauptvalenz-Bindung mit einem spezifischen Protein verknüpft. Diese Chondroitinsulfat-Proteine (2) sind chromatographisch und in der analytischen Ultrazentrifuge einheitliche Makromoleküle, die 17–22 % Protein enthalten, charakteristische molekulare Kenngrößen (S_0 , D_0 , $[r]$) sowie ein höheres Molekulargewicht als (1) besitzen. Bis zu 20 Moleküle (1) können über den Proteinannteil verknüpft sein. Berechnungen und elektronenoptische Aufnahmen machen eine sphäroide Molekülform wahrscheinlich. Das physikochemische Verhalten von (2) ist für folgende funktionelle Eigenschaften wichtig:

Solvatisiertes (2) kann beträchtliche Mengen Lösungsmittel binden. Berechnungen des effektiven hydrodynamischen Volumens ergeben Werte bis zu 100 ml Wasser/g Substanz; die Werte für (1) liegen um 1-2 Größenordnungen niedriger.

(2) und Calcium-Ionen bilden Komplexe (Stabilitätskonstante: $\log K_{7,2} = 1,14$). Die hohen Gewebskonzentrationen an (2) führen z.B. im Knorpelgewebe zu einer 20- bis 30-fachen Calcium-Akkumulation gegenüber dem Blutplasma. In Gegenwart von Calcium-Ionen aggregiert (2); sein physikalisches Molekulargewicht nimmt zu.

Die Immobilisation von Lösungswasser durch (2)-Gele behindert die Diffusion von Fremdmolekülen in Abhängigkeit von deren Größe. Dieser „Molekularsiebeffekt“ ist möglicherweise für die physiologische Permeabilitätskontrolle im Zwischenzellraum von Bedeutung. (1) besitzt diese Fähigkeit nicht. [VB 743]

RUNDSCHAU

Zur Serienmessung der Oberfläche feinteiliger Stoffe (0,3 bis 1000 m²/g) geben R. Haul und G. Dümbgen ein einfaches und rasches Meßverfahren auf der Basis der Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption an. Hierbei werden mehrere Proben gleichzeitig in einem Stickstoffstrom ausgeheizt. Anschließend werden nacheinander die Meßgefäße mit den Proben und ein gleichgroßes, ebenfalls mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefülltes Vergleichgefäß mit flüssigem N₂ gekühlt. Aus der an einem Differentialmanometer abgelesenen Druckdifferenz und dem Einfülldruck (Atmosphärendruck) kann ohne zusätzliche Messung des Gleichgewichtsdruckes und Hinzunahme empirischer Eichfaktoren die Größe der Oberfläche einer Probe ermittelt werden. Die Messung dauert etwa eine halbe Std., die Auswertung wenige Min. Es können

auch andere Gase verwendet werden. Ein nach diesem Prinzip arbeitendes Gerät ist von der Firma Ströhlein und Co., Düsseldorf, entwickelt worden. / Chem.-Ing.-Techn. 35, 586 (1963) / -H]. [Rd 690]

Die Darstellung und Polymerisation eines neuen Siloxans beschreibt R. Brown. Die Synthese eines Monomeren, das sowohl Siloxan- als auch polymerisierbare Methacrylgruppen enthält, gelang durch Umsetzung eines Mols Allyltrichlorsilan mit drei Molen Glycidylmethacrylat. Man erhielt eine klare, farblose, bei -10°C ohne Inhibitoren noch stabile Flüssigkeit, die beim Erwärmen auf 80°C oder nach Zugabe von Peroxydkatalysatoren zu einer transparenten, farblosen