

bei 250–295 °C behandelt [9], jedoch jetzt nur bei Normaldruck oder im Vakuum. Einige Äther- und C–C-Bindungen werden durch S_N2 -Reaktion mit HS^- oder CH_3S^- gespalten. Die Produkte sind u. a. Phenol, Alkylphenole, Brenzcatechin, Alkylbrenzcatechine, Phenolcarbonsäuren, $(CH_3)_2S$ und $(CH_3)_2S \rightarrow O$.

K. Kratzl und E. Risnyovsky, Wien (Österreich), führten alkalische Hydrolysen von etwa 20 Modellsubstanzen aus, um Auskunft über den Verlauf der anaeroben alkalischen Spaltung von Lignosulfonsäuren aus Gymnospermen zu erhalten. Die Sulfonsäure-Gruppierung ist zur Reaktivitätssteigerung notwendig. Sulfonsäuren, die sich von Aldolen ableiten, ergeben Ketone; Säuren, die Acyloin-Derivate sind, ergeben Carbonsäuren. Eine doppelte β -Eliminierung wird postuliert. Aus Lignin entstehen beträchtliche Mengen an Vanillin, Acetaldehyd, Acetovanillon und Formaldehyd.

C. de Choudens und R. A. Quiles, Grenoble (Frankreich), oxydierten 2-proz. Lösungen von Lignin in NaOH bei 100 °C und 5–30 atm Sauerstoff. CO_2 , Ameisen- und Essigsäure, Acetovanillon, Vanillin, p-Hydroxybenzaldehyd, und Syringaldehyd sowie die entsprechenden Säuren wurden chromatographisch nachgewiesen.

Den Einfluß der physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Schmelzpunktes, des Lignins (auch im Sägemehl verschiedener Korngröße) auf die Geschwindigkeit der Sulfittierung bei 70, 95 und 135 °C und pH = 3 oder 7 hat A. Björkman, Kopenhagen (Dänemark), studiert. Chemische Reaktionen sind nicht geschwindigkeitsbestimmend. Kinetische Gleichungen für das Auflösen des Lignins – einen Prozeß erster Ordnung – wurden aufgestellt. Von isoliertem Lignin lösen sich etwa 10 % sofort. Methyliertes oder mit $NaBH_4$ reduziertes Lignin löst sich langsamer als unbehandeltes Lignin.

D. A. I. Goring, Montreal (Kanada), hat das Molekulargewicht und die Konfiguration von 5 Fraktionen des Lignosulfonates aus Fichte bestimmt. Lichtstreuung und Sedimentationsbestimmungen in der Ultrazentrifuge ergaben Werte von 5000 bis 130000. $M_w/M_n = 3,1$, d. h. die Molgewichte streuen stark. Dialyse durch Membranen geeichter Porengröße ergab 9 Fraktionen mit Molgewichten zwischen 37000 und 1270000. Die Moleküle sind kugelförmige Knäuel unregelmäßiger Ketten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen weisen auf einen Moleküldurchmesser von 60 Å; die Dialyse-

[9] T. Enkvist, J. Turunen u. T. Ashorn, Tappi 45, 128 (1962).

versuche ergaben 47 Å. Erwärmen der Moleküle führt nicht zu kleineren Aggregaten, d. h. die geknäuelten C_9 -Ketten sind miteinander durch kovalente Bindungen verbunden und sind keine einfachen Micellen. [VB 842]

Synergistische Wirkungen bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion

H. Irving, Leeds (England)

GDCh-Ortsverband Hannover, am 9. Juli 1964

Als synergistische Wirkung bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion anorganischer Kationen bezeichnet man die Erscheinung, daß ein Gemisch aus zwei Lösungsmitteln einen größeren Extraktionskoeffizienten ergibt als jedes der beiden Lösungsmittel allein. Man glaubte zunächst, dieses Phänomen sei auf Uran(VI) und phosphorhaltige Lösungsmittel beschränkt. 1959 postulierte Irving, daß synergistische Wirkungen viel allgemeiner sein sollten, und wies einen sehr großen Effekt für Gemische aus TTA (Thenoyltrifluoracetone) und TBP (Tributylphosphat) oder TBPO (Tributylphosphinoxid) bei der Extraktion von Uran(VI) nach. Synergistische Wirkungen wurden später auch bei der Extraktion von anderen Actiniden in verschiedenen Oxydationsstufen, Lanthaniden, Übergangsmetallen der ersten langen Periode und sogar von Erdalkalimetallen entdeckt.

Der Vortragende beschrieb synergistische Wirkungen bei der Extraktion von Indium, Protactinium und Plutonium mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen sowie unveröffentlichte Untersuchungen über die Verwendung heterocyclischer Amine und Diamine, um die Extraktion von Kupfer(II) mit Acetylaceton, von Kobalt(II) mit TTA und von Nickel mit Diacetyl-bisbenzoylhydrazon zu verstärken. Die Zusammensetzung der extrahierbaren Addukte wurde bestimmt. Durch α -Substitution verringert sich der synergistische Effekt des Pyridins, was auf eine sterische Behinderung der Koordination zurückgeführt werden kann.

Wenn die Extraktion des Bis-chelates CoT_2 [*] durch zwei Basen A und B infolge Adduktbildung (CoT_2A_2 , CoT_2B_2) verstärkt wird, kann die Bildung des gemischten Komplexes CoT_2AB einen zusätzlichen synergistischen Effekt haben, was sich wiederum zum Nachweis solcher gemischten Komplexe ausnutzen läßt. [VB 839]

[*] T = Thenoyltrifluoracetone.

RUNDSCHAU

Ionenpaarbildung in wäßrigen Lösungen wiesen H. Lee und J. K. Wilmschurst durch Ramanspektroskopie nach. Entartete Eigenschwingungen von Nitraten, Sulfaten, Carbonaten, Perchloraten und Ammoniumsalzen spalten bei höheren Konzentrationen auf. Vermutlich sind die auf diese Weise zu beobachtenden Ionenpaare so gebaut, daß Kation und Anion ein Wassermolekül der ersten Hydrathülle gemeinsam haben. Es wird auf den Unterschied zwischen den hohen „spektroskopischen“ und den niedrigen „kinetischen“ Ionenpaarkonzentrationen hingewiesen, der davon herrührt, daß die Beobachtungszeit in der Schwingungsspektroskopie in der Größenordnung von 10^{-12} sec liegt. / Austral. J. Chem. 17, 943 (1964) / –Hz. [Rd 109]

Zur schnellen Bestimmung von CO_2 , besonders in der organischen Elementaranalyse, eignen sich relativ-konduktometrische Verfahren. Nach W. Bartscher und W. Schmidts wird der Quotient der Leitfähigkeiten einer zur CO_2 -Absorption

verwendeten und einer unveränderten Natronlauge gemessen; der nicht-lineare Zusammenhang wird durch eine geeignete Schaltung linear wiedergegeben. Nur die Meßzelle und die Vergleichslösung sind auf gleicher Temperatur zu halten. Zur Bestimmung geringer CO_2 -Mengen muß die NaOH-Konzentration klein sein, was unvollständige Absorption zur Folge haben kann; diese Störung läßt sich durch Zugabe des Enzyms Carbonanhydrase oder durch Pufferung mit Aminoverbindungen, z. B. mit Aminoäthanol, ausschalten. Die dadurch erreichte Genauigkeitssteigerung ermöglicht es, z. B. Kohlenstoff in organischen Substanzen auch bei Einwaagen unter 1 mg mit der Genauigkeit herkömmlicher Methoden zu bestimmen. / Z. analyt. Chem. 203, 168 (1964) / –Gn. [Rd 146]

Die Bildung negativer Ionen in Alkalihalogeniddämpfen untersuchte H. Ebinghaus im Massenspektrometer. Er fand Ionen der Form M^- , X^- , MX^- und M_2X^- , wobei M die Alkalien Li bis Cs und X die Halogene F bis J bedeuten. Die Ionen ent-

stehen zum Teil aus dimeren (M_2X_2)-Molekülen. Aus den Meßergebnissen wurden die Elektronenaffinitäten der Alkalimetallatome bestimmt; sie liegen in der Gegend von 0,5 eV und stimmen mit quantenmechanischen Rechnungen gut überein. Die Elektronenaffinitäten der MX-Moleküle wurden zu 1,1 bis 1,5 eV bestimmt; diese Werte sind aber nur als untere Grenzwerte zu betrachten. / Z. Naturforsch. 19a, 727 (1964) / -Hz. [Rd 114]

Die Entropie der Micellen-Bildung in wäßrigen Kaliumperfluorcaprylat-Lösungen ermittelten K. Shinoda und K. Katsura. In fremdsalz-freien Lösungen beispielsweise kann man nach Gl. (a) aus der kritischen Micellen-Konzentration (c°) die Entropie bestimmen, unter der Annahme, daß sich die Micelle wie eine selbständige Phase verhält:

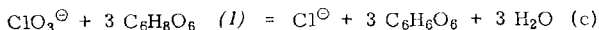
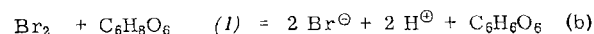
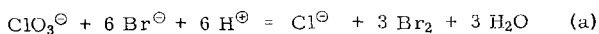
$$\Delta S = \Delta H/T = -(1 + k)RT \cdot d \ln c^\circ / dT. \quad (a)$$

c° erhält man aus der elektrischen Leitfähigkeit, die Konstante k mit Hilfe von Fremdsalz-Zusätzen (KNO_3); c_3 ist die Kon-

T [°C]	ΔS [Clausius]	c_3 [Mol/l]	ΔS [Clausius]	c_3 [Mol/l]
27,5	9,9	0,028	—	—
47,5	-2,5	0,027	-2,9	0,063
77,5	-9,6	0,033	-10,5	0,063

zentration des Gegenions zum oberflächenaktiven Perfluorcaprylat-Anion. / J. phys. Chem. 68, 1568 (1964) / -Jg. [Rd 115]

Eine neue Landolt-Reaktion, die durch V(V), Fe(III) und Os(VIII) katalysiert wird, fanden J. Bognár und O. Jellinek. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung kleiner Mengen dieser Ionen.



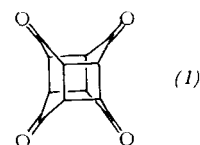
(b) verläuft schneller als (a), so daß entstehendes Brom sofort von Ascorbinsäure (I) reduziert wird. Erst wenn die Ascorbinsäure vollständig nach (b) und (c) verbraucht ist, bleibt nach (a) entstandenes Brom übrig, das durch Braunfärbung von o-Tolidin angezeigt wird. Die Zeit bis zur Bromausscheidung wird durch die katalytische Wirkung einiger Spurenelemente verkürzt; dadurch lassen sich noch 0,1 µg V(V), 0,5 µg Fe(III) oder 0,2 µg Os(VIII) in 5 ml nachweisen. Störend durch eine zusätzliche Katalyse wirken Ti(IV), Mo(VI) und Cu(II) im Überschuß. / Mikrochim. Acta 1964, 317 / -Gn. [Rd 147]

Ein Gerät zur Konstanthaltung des pH-Wertes ungepufferter Lösungen beschreiben C. W. Cotman und D. M. Smith. Ein pH-Meter mit einer einfachen Kombination aus Glas- und Bezugselektrode gibt ein Signal ab, das durch ein Servosystem je nach Vorzeichen der pH-Differenz zum Sollwert eine von zwei Kolbenbüretten betätigt, die mit starker Säure oder starker Lauge (je nach Lage des konstant zu haltenden pH-Werts) beschickt sind. Das Gerät ist imstande, pH-Werte zwischen 2 und 10 auf besser als $\pm 0,05$ pH-Einheiten über 48 Stunden konstant zu halten, wobei lediglich noch für konstante Temperatur der ungepufferten Lösung zu sorgen ist. / J. sci. Instruments 41, 561 (1964) / -Hz. [Rd 110]

Eine covalente Metall-Metall-Bindung in gemischten Metallcarbonylen konnte R. F. Bryan röntgenographisch nachweisen: Im $(C_6H_5)_3SnMn(CO)_4P(C_6H_5)_3$, welches monoklin ($P2_1/n$) kristallisiert ($a = 10,453$; $b = 26,477$; $c = 12,646$ Å; $\beta = 99^\circ 34'$), sind die drei Atome Sn, Mn und P linear angeordnet, mit den Abständen $d_{Sn-Mn} = 2,55 \pm 0,02$ und $d_{Mn-P} = 2,36 \pm 0,02$ Å. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 232 / -Jg. [Rd 157]

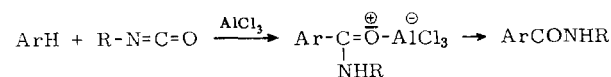
Ozon wird von starken Basen stabilisiert, wie L. J. Heidt und V. R. Landi fanden. In 1 N NaOH beträgt die Halbwertszeit des Ozons bei Zimmertemperatur 2 min, in 5 N NaOH 40 min, in 20 N NaOH 83 Std. Außerdem zersetzt sich O_3 in stark alkalischen Lösungen nicht mehr explosionsartig. Die Ursachen dieser Effekte sind noch nicht bekannt. Ebenso wenig ist geklärt, warum die Halbwertszeit von Ozon beim Übergang von 10^{-6} zu 10^{-4} N NaOH etwa um das 18-fache sinkt und erst in stärkerer NaOH wieder zunimmt. / Chem. Engng. News 42, Nr. 30, S. 38 (1964) / -Kr. [Rd 120]

Ein dreidimensionales verknüpftes γ -Benzochinon-Dimeres (1) erhielten D. Bryce-Smith und A. Gilbert durch UV-Bestrahlung von p-Benzochinon in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (Ausb. 30 mg = 0,2 % nach 1 Std. bei $60-65^\circ C$). Das fahlgelbe (1), $F_p = 248^\circ C$, bildet sich auch, wenn geschmolzenes Benzochinon bestrahlt wird, allerdings in noch geringerer Ausbeute. Beim Bestrahlen von Benzochinon in Cyclohexan entsteht (1) als Neben- und Chinhydron als Hauptprodukt. Erstaunlicherweise bilden sich keine Photoaddukte



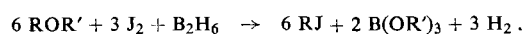
von p-Benzochinon und Benzol, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren. Bei der Bestrahlung einer Mischung von p-Benzochinon und Acenaphthylen entsteht ein Copolymer der ungefähren Formel $(p\text{-Benzochinon})_{14}(\text{Acenaphthylen})_{15}$. / J. chem. Soc. (London) 1964, 2428 / -Kr. [Rd 122]

Die Friedel-Crafts-Reaktion von Isocyanaten mit Benzol-Derivaten untersuchten F. Effenberger und R. Gleiter. Die Isocyanate reagieren nach



mit Aromaten unter Bildung N-substituierter Benzoessäureamide. Die Reaktionsfähigkeit der Aromaten nimmt in der Reihe Anisol \approx Mesitylen $>$ Toluol $>$ Benzol \approx Fluorbenzol $>$ Chlorbenzol $>$ m-Dichlorbenzol ab. Die Komplexbildung mit Alkylisocyanaten findet unter größerer Wärmetönung statt als mit Arylisocyanaten, jedoch sind die Alkylisocyanat/ $AlCl_3$ -Komplexe weniger reaktionsfähig als die der Arylisocyanate. Diisocyanate geben Bis-anilide. Das sehr reaktionsfähige p-Toluolsulfonylisocyanat liefert neben Säureamid das Diphenylsulfon-Derivat. Aromaten mit Substituenten 2. Ordnung, z.B. Acetylmesitylen, Dimesitylsulfon, Nitromesitylen, reagieren nicht zum Anilid. Die Umsetzungen verlaufen z.T. quantitativ. / Chem. Ber. 97, 472 (1964) / -Ma. [Rd 6]

Eine neue Methode zur Herstellung organischer Jodide beschreiben G. F. Freeguard und L. H. Long. Verbindungen des Typs ROR' , $R =$ Alkyl, substituiertes Alkyl, $R' = H$, Alkyl, Aryl oder anderer organischer Rest, reagieren mit Jod in Gegenwart kleiner Mengen Diboran (oder anderer Borane) unter Bildung organischer Jodide:

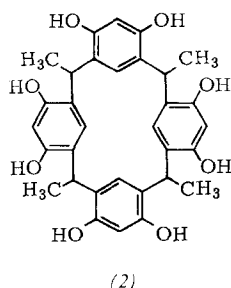
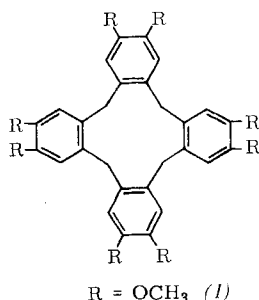


Cyclische Äther, z.B. Epoxyde, geben zunächst einen jodierten Borsäureester, aus dem durch Hydrolyse sofort die Jodverbindung abgespalten wird. Die Ausbeuten liegen meist $> 70\%$. Die Produkte fallen sehr rein an. Diphenyläther und Alkohole mit vicinalen Halogenatomen reagieren schlecht. / Chem. and Ind. 1964, 1582 / -Ma. [Rd 149]

Zur gravimetrischen Bestimmung von Cyclopentadien und dem Cyclopentadienid-Ion arbeiteten G. W. Watt und L. J. Baye eine Vorschrift aus, die auf der bekannten Reaktion mit HgCl_2 beruht [1]. Einige Milligramm C_5H_6 oder KC_5H_5 in wasserfreiem CH_3OH werden mit einer überschüssigen 40-proz. HgCl_2 -Lösung in CH_3OH und einer gesättigten CH_3COONa -Lösung in CH_3OH vermischt. Es fällt fast sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 16 Std. vollständig koagulierte erscheint. Nach Verdünnen mit Wasser fällt noch ein Rest $\text{C}_5(\text{HgCl})_6$ aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Er zeigt kein Röntgenbeugungsdiagramm. In ungepufferten Lösungen fällt $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$ aus, verunreinigt mit wenig Hg_2Cl_2 . $\text{C}_5(\text{HgCH}_3\text{COO})_6$ (und sehr wenig CH_3COOHg) wurde ebenfalls in gepufferter Lösung nahezu quantitativ erhalten. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 1531 (1964) / -Kr.

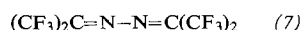
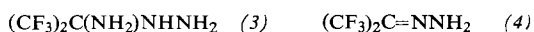
[Rd 119]

Die Konstitution makrocyclischer Kondensationsprodukte von Veratrol und Resorcin mit Aldehyden klärten H. Erdtman, F. Haglid und R. Ryhage auf. Die säurekatalysierte Kondensation von Veratrol mit CH_2O gibt zwei kristalline Verbindungen. Für eine konnte die bereits von Lindsey [2] angenommene Struktur mit drei in o-Stellung über CH_2 -Brücken verbundenen Veratrolkernen und „Kronen“-Konformation des Neunrings durch massenspektrophotometrische und NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Die zweite Verbindung hat Konstitution (1). Ein kristallines Kondensationsprodukt aus Resorcin und Acetaldehyd (in Gegenwart von H_2SO_4 erhalten) wurde als (2) erkannt.



/ Acta chem. scand. 18, 1249 (1964) / -Ma. [Rd 150]

Fluorierte Imine untersuchten W. J. Middleton und C. G. Krespan. Perfluoroketone liefern unter den üblichen Bedingungen keine NH-Derivate. Das reaktionsfähige Imin (1) wurde in 70-proz. Ausbeute aus Hexafluoracetone durch Reaktion mit NH_3 und anschließend mit POCl_3 in Pyridin erhalten. N-Alkylimine entstehen bei Verwendung primärer Amine an Stelle von NH_3 . Die Synthese eignet sich allgemein für Fluoroketone. (1) bildet mit Aminen, z. B. auch mit NH_3 , Addukte wie (2). Mit Hydrazin gibt (1) das Aminohydrazin (3), das mit P_2O_5 in das Hydrazon (4) übergeht. Weitere Addukte werden mit HCN [(5)], HN_3 [(6)] und Cyclopentadien gebildet. Das Imin-Li-Salz läßt sich zum N-Bromderivat umsetzen, das zum Azin (7) kuppelt.



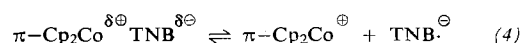
/ 148. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 24 K / -Ma. [Rd 148]

[1] K. Issleib u. A. Brack, Z. Naturforsch. 11b, 420 (1956).

[2] A. S. Lindsey, Chem. and Ind. 1963, 823.

Angew. Chem. / 77. Jahrg. 1965 / Nr. 1

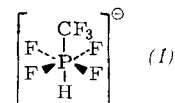
Neuartige Komplexe von Metallocenen mit π -Acceptoren konnten J. C. Goan, E. Berg und H. E. Podall isolieren: (1:2)-Nickelocen-p-chloranil (1) entsteht aus den Komponenten in Benzollösung in 76-proz. Ausbeute, dunkelbraun, luftbeständig, bis 350°C unter Argon beständig, löslich in Wasser und Benzol. (1:1)-Cobaltocen-p-chloranil (2), (92 %), olivgrün, Zers.-P. $105\text{--}110^\circ\text{C}$; (1:2)-Komplex (3), (78 %), dunkelgrün, Zers.-P. 228°C ; (1:1)-Cobaltocen-sym-trinitrobenzol (4), (95 %), braun, Fp = 125°C , luftbeständig. Ferrocen bildet in der Schmelze und in manchen Lösungsmitteln Komplexe mit p-Benzochinon, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 1.2.4.5-Tetracyanbenzol u. a.; diese ließen sich jedoch nicht isolieren. — Komplexe dieser Art sind die gesuchten Zwischenprodukte bei der Darstellung von Metalloceniumsalzen aromatischer Säuren durch Oxydation des Metallocens, z. B. mit Benzochinon in Gegenwart der Säure [1]. IR- und UV-Spektren zeigen, daß das zentrale Metall-Ion und nicht ein π -Cyclopentadienylring als Donator fungiert; dieses Ion bildet mit dem (ESR-spektroskopisch nachgewiesenen) aromatischen Radikalanion entweder einen Ladungsübergangs-Komplex mit partieller Ladungstrennung wie (2) oder (4) (das in polaren Lösungsmitteln, z. B. CH_3CN , in Ionen dissoziieren kann) oder ein „Ladungsübergangs-Radikalanion“.



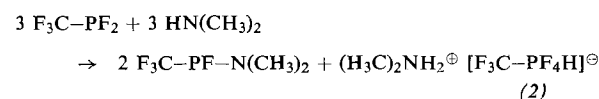
Cp = Cyclopentadienyl, CA = p-Chloranil, TNB = sym-Trinitrobenzol

Salz“ wie (3). (1) wird auf Grund seines schwachen ESR-Signals als Nickeloceniumsalz formuliert, wobei die primären Radikalanionen disproportioniert sind. / J. org. Chemistry 29, 975 (1964) / -Bi. [Rd 156]

Das Hydrido-tetrafluor-trifluormethylphosphat-Anion⁻ (1) fanden und charakterisierten (NMR- und IR-spektroskopisch) R. G. Cavell und J. F. Nixon.



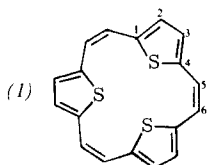
Das Dimethylammonium-Salz (2) bildet sich wie folgt:



Trockenes (2) ist bei Raumtemperatur beständig; bei alkalischer Hydrolyse liefert es quantitativ Fluoroform. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 229 / -Jg. [Rd 159]

Über die Struktur des [18]-Annulen-trisulfids (und zum Vergleich mit der Aromatizität des [18]-Annulens selbst) stellten C. A. Coulson und M. D. Poole HMO-Berechnungen an. Unter der Annahme eines planaren D_{3h} -Moleküls, Gleichheit aller α_c sowie mit $\beta_{cc} = \beta_0$ wurden zwei Parameter variiert: $\alpha_s - \alpha_c = 1,5(2,0; 1,5)\beta_0$; $\beta_{cs} = 1(1,0; 8)\beta_0$. Die für den dritten Fall angegebenen π -Bindungsordnungen [S-(C-1): 0,368; (C-1)-(C-2): 0,630; (C-2)-(C-3): 0,658; (C-4)-(C-5): 0,548; (C-5)-(C-6): 0,715] und π -Ladungsdichten [S: 1,776; (C-1): 1,009; (C-2): 1,067; (C-5): 1,037] weichen von denen für die erste und zweite Annahme nur wenig ab.

[1] Vgl. G. Wilkinson et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 2125 (1952).



Das wichtigste Ergebnis: Speziell die (C-5)–(C-6)-Bindungen haben deutlich höheren Doppelbindungscharakter als die anderen C–C-Bindungen. Das Trisulfid (1) ist somit weniger aromatisch als das [18]-Annulen und ähnelt drei Thiophenringen, die über olefinische Doppelbindungen verknüpft sind; dafür sprechen auch die UV-Spektren. Die Thiophenringe können etwas aus der gemeinsamen Ebene gedreht sein. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 220/ –Jg. [Rd 158]

Den Einfluß von Natrium-γ-hydroxybutyrat auf die Wirkung von Narkotika untersuchte L. A. Serebryakov an Mäusen. Natrium-γ-hydroxybutyrat verstärkt die narkotische Wirkung von Hexobarbital, Thiopental-natrium und Äthanol um das 2- bis 3-fache, von Diäthyläther und Fluorothan um einen geringeren Betrag. Die letale Dosis von Natrium-γ-hydroxybutyrat beträgt bei intraperitonealer Anwendung 3,7 g/kg. Bei gemeinsamen Gaben von Natrium-γ-hydroxybutyrat und Hexobarbital sowie Äthanol wird die Giftigkeit der beiden Substanzen nicht erhöht. / Pharm. u. Toxikol. (russ.) 3, 275 (1964) / –Kr. [Rd 121]

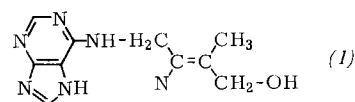
Die Größe der Bindungsstelle für die Messenger-RNS auf den Ribosomen bestimmten M. Takanami und G. Zubay, indem sie Polyribosomen, die von dem künstlichen Messenger Polyuridylsäure (Poly-U) zusammengehalten wurden, mit Ribonuclease abbauten. Da nur freies Poly-U vom Enzym schnell abgebaut wird, konnte erwartet werden, daß die in oder an der 30-S-Untereinheit der Ribosomen befindliche Nucleinsäure nicht angegriffen wird. Die Isolierung und Charakterisierung einer relativ homogenen Oligonucleotid-Fraktion aus heptadecamerem UMP deutet darauf hin, daß Regionen von etwa 27 Basen der Messenger-RNS an die Ribosomen gebunden sind. Ein solches Oligonucleotid ist gestreckt 184 Å lang und somit ebenso groß wie der Durchmesser der 30-S-Ribosomenuntereinheit (160 bis 180 Å). Poly-U hat keine Sekundärstruktur; es bildet sofort Polyribosomen, wenn es mit einem Ribosomenpräparat gemischt wird. Alle anderen RNS-Arten erfordern entweder eine Vorinkubation oder eine Denaturierung. Die Bindung an die Ribosomen geschieht demnach in der gestreckten Form. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 834 (1964) / –Sch. [Rd 143]

Cystathionin fehlt im Gehirn von Homocystinurie-Patienten, wie Th. Gerritsen und H. A. Waisman an mehreren Personen nachwiesen. Homocystinurie, eine angeborene Abnormalität des Stoffwechsels der S-haltigen Aminosäuren, äußert sich u.a. in Schwachsinn. Normalerweise enthält menschliches Gehirn 0,022–0,056 % Cystathionin, dessen Entstehung aus Homocystein und Serin in der Leber von Cystathioninsynthetase katalysiert wird. Vermutlich beruht die Homocystinurie auf einem Mangel an Cystathioninsynthetase. In der Leber eines Homocystinurie-Patienten konnte bereits früher keine Cystathioninsynthetase nachgewiesen werden. Da nach L-Serin-Gaben eine sehr geringe Menge Cystathionin im Urin gefunden wurde, während die Homocystinausscheidung zurückging, ist nur mit einer stark gehemmten, aber nicht völlig blockierten Cystathioninbildung zu rechnen. / Science (Washington) 145, 588 (1964) / –De. [Rd 107]

Ein Protein als Produkt eines Regulatorgens, isolierten A. Garen und N. Otsuji. Ein Protein, das in Mutanten von *Escherichia coli*, welche die alkalische Phosphatase konstitutiv synthetisieren, fehlt, im Wildtyp, dessen Enzym durch

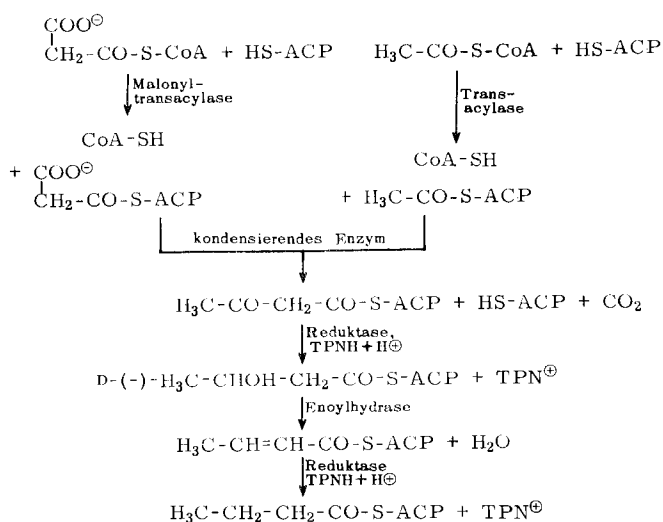
Phosphat reprimierbar ist, jedoch vorhanden ist, wurde durch Elektrophorese identifiziert und durch Fällung mit Ammoniumsulfat und wiederholte Chromatographie an DEAE-Cellulose isoliert. Das Protein, dessen Aminosäurezusammensetzung angegeben werden konnte, wird von einem der drei Regulatorgene für die alkalische Phosphatase, dem R2b-Locus, determiniert. Es unterliegt wie die Phosphatase einer genetischen Regulation und ist daher nicht der Repressor selbst, doch wahrscheinlich für dessen Bildung notwendig. / J. molecular Biol. 8, 841 (1964) / –Sch. [Rd 141]

Zeatin, einen die Zellteilung induzierenden Faktor, isolierten D. S. Letham, J. S. Shannon und I. R. McDonald in kristalliner Form (1 mg aus 70 kg Getreidekörnern). Auf Chromatogrammen konnte Zeatin (1) als Purin erkannt werden; Oxydation (HNO_3 oder MnO_2) liefert Adenin. Physikalische Untersuchungen und die Übereinstimmung mit von G. Shaw und



D. V. Wilson aus γ-Bromtiglat synthetisiertem Zeatin, Fp = 207–208 °C, führten zu Formel (1). Noch 0,1 µg/l der Substanz zeigen zellteilungsaktivierende Wirkung. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 230, 231 / –De. [Rd 106]

Den Proteinträger der Fettsäurebiosynthese isolierten P. J. Majerus, A. W. Alberts und P. R. Vagelos aus *Escherichia coli*. Da die Coenzym-A-Derivate der Zwischenprodukte bei der β-Oxydation von Fettsäuren nicht auch Zwischenprodukte bei der Fettsäuresynthese sind, wurde angenommen, daß alle diese Zwischenstufen an ein Protein gebunden sind. Dieses hitzebeständige Protein, früher Enzym II, jetzt ACP (Acyl Carrier Protein) genannt, wurde durch Erhitzen auf 80 °C, Fällung mit 0,1 N HCl, Streptomycinbehandlung und wiederholte Chromatographie an DEAE-Cellulose und DEAE-Sephadex 410-fach angereichert. Das weitgehend reine Protein, dessen Aminosäurezusammensetzung bestimmt werden konnte, hat ein Molekulargewicht von etwa 9500, besitzt eine SH-Gruppe und bindet über eine Thioesterbindung einen Acylrest. Dieses Trägerprotein aus *E. coli* scheint nicht artspezifisch zu sein. Die Fettsäurebiosynthese in *E. coli* verläuft nach folgendem Schema:



/ Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 1231 (1964) / –Sch. [Rd 136]