

Thiamin wird also in Anwesenheit von Pyridoxal nicht phosphoryliert, sondern abgebaut und ausgeschieden.

Oxythiamin wird im Gegensatz zu Pyritthiamin und analog dem Thiamin durch Thiaminphosphokinase phosphoryliert und hemmt dann die Enzyme Transketolase sowie Pyruvat- und  $\alpha$ -Ketoglutarat-Dehydrogenase.

Versuche mit den  $^{14}\text{C}$ - und  $^{35}\text{S}$ -markierten Thiaminantagonisten zeigten, daß Oxythiamin nach Injektion zwar in das Gehirn eindringt, seine Konzentration dort aber nicht ausreicht, um die Phosphorylierung des Thiamins zu verhindern, während Pyritthiamin die Bildung von Thiaminpyrophosphat unterdrückt. [VB 934]

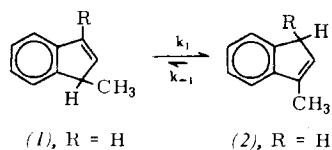
[VB 934]

RUNDSCHAU

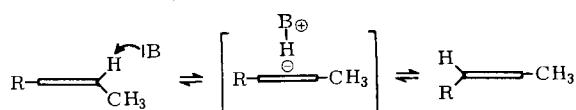
**Die Diffusion von Bor in Graphit** untersuchte G. Hennig. Bor ist vermutlich das einzige Element, das in Graphit auf Gitterplätzen eingebaut werden kann. Die Beweglichkeit solcher Boratome in Graphiteinkristallen wurde folgendermaßen gemessen. Die Einkristalle wurden angeätzt und dann mit Gold bedampft, das sich bevorzugt an den geätzten Stellen niederschlägt, die elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Die Beweglichkeit der Boratome ist bei Atomverhältnissen  $B/C = 10^{-2}$  bis  $10^{-8}$  ziemlich unabhängig von der Konzentration. Die Diffusionskonstanten lassen sich zwischen 1700 und 2400°C durch die Ausdrücke  $6320 \exp(-157000/RT)$  für Bewegung parallel zu den Schichtebenen und  $7,1 \exp(-153000/RT)$  für Bewegung senkrecht zu den Schichtebenen darstellen. / J. chem. Physics 42, 1167 (1965) / -Hz. [Rd 310]

[Rd 310]

Einen Ionenaarmechanismus der Tautomerisierung fanden A. M. Weidler und G. Bergson bei der Untersuchung substituierter Indene. 1-Methylinden (1) ist in Pyridin stabil. Nach Zusatz von Triäthylamin und anderen aliphatischen Aminen isomerisiert es zum 3-Methylinden (2), was sich an der Verstärkung des NMR-Signals der olefinischen Methylgruppe verfolgen lässt. Die Isomerisierung ist praktisch irreversibel ( $k_1 \gg k_{-1}$ ) und pseudomonomolekular;  $k_1$  ist proportional der Konzentration an Amin-Katalysator. Am (+)-1-Methylinden (1) bewirkt der Katalysatorzusatz, daß der Drehwert mit derselben Geschwindigkeit auf Null fällt, die für die Isomerisierung gemessen wurde.



Ist R = tert.Butyl, so wird ein endlicher Grenzwert der Drehung erreicht, dessen Vorzeichen dem des ursprünglichen Drehwertes entgegengesetzt ist. Die polarimetrische Geschwindigkeitskonstante stimmt immer mit denjenigen der Isomerisierung überein, die aus den NMR-Daten abgeleitet wurde. Der vollständigen Stereospezifität und dem fehlenden Deuterium-Einbau (wenn in Gegenwart von D<sub>2</sub>O isomerisiert wird) trägt eine Protonverschiebung über ein inneres Ionenpaar Rechnung (ein Synchron-Mechanismus kann ausgeschlossen werden):



In Dimethylsulfoxid war die Racemisierung von (+)-1-Methylinden (I) rascher als die Isomerisierung. Hier scheint das Ionenpaar zum Teil zum freien Carbanion und  $\text{BH}^{\oplus}$  zu dissoziieren, wobei die Stereospezifität der vorigen Zwischenstufe verloren geht. / Acta chem. scand. 18, 1487 (1964) / -Eh.

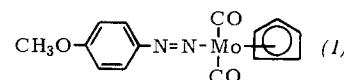
[Rd 237]

**Zusammenhänge zwischen Struktur und langwelligem Infrarotspektrum aliphatischer Amide (700–250 cm<sup>-1</sup>)** demonstrieren J. E. Katon, W. R. Fairheller jr. und J. V. Pustinger jr. an 78 Verbindungen dieser Klasse. Alle Amide haben in diesem

Spektralbereich 2 bis 4  $\mu$  Grenzen 700 bis 550, 52. tionsbanden, und zwar in den 30 und 390 bis 305  $\text{cm}^{-1}$ . Aus der genauen Lage lassen sich feinere Strukturmerkmale ablesen wie Verzweigungen und ungefähre Kettenlänge der aliphatischen Reste. Für primäre, sekundäre und tertiäre Amide mit verschiedenartigen aliphatischen Resten wurden die Bereiche der charakteristischen Banden tabelliert. Zuordnungen der Banden zu folgenden Schwingungsformen des Gerüstes werden diskutiert: Die Bande in der Nähe von  $600 \text{ cm}^{-1}$  ist durch Deformation der N-C=O-Gruppe bedingt, und die Bande bei  $500 \text{ cm}^{-1}$  röhrt wahrscheinlich von einer C-C=O-Deformation her (sie fehlt bei Formamiden); der Ursprung der Bande um  $350 \text{ cm}^{-1}$  ist noch nicht geklärt. Vermutlich handelt es sich um eine nicht-ebene Deformationsschwingung der Amidgruppe. / Analytic. Chem. 36, 2126 (1964) / -Hz. [Rd 234]

[Rd 234]

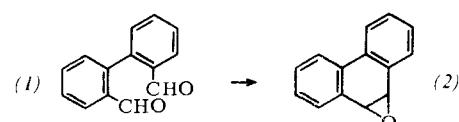
**Ein Arylazo-Derivat des Molybdäns**, die erste Verbindung mit einer Arylazo-Gruppe in direkter Bindung an ein Übergangsmetall, synthetisierten *R. B. King* und *M. B. Bisnette*. Die Reaktion von p-Anisyldiazoniumtetrafluoroborat mit überschüssigem  $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$  in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führte nach der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extraktion des Eindampfrückstands zu Verbindung (1) [ $\text{Fp}=78-79^\circ\text{C}$ ; rot-orange Kristalle (aus Pentan); Ausb. 20%]. Der Komplex zersetzt sich an der Luft innerhalb von Stunden. Die Konstitution (1) steht mit den NMR-spektroskopischen Befunden



in Einklang. Die Verbindung ist diamagnetisch; dies deutet auf eine Edelgaskonfiguration des Mo-Atoms hin. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5694 (1964) / -Ma. [Rd 254]

[Rd 254]

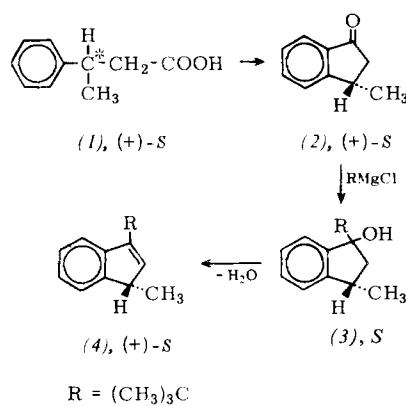
Eine neue, zu Epoxyden aromatischer Kohlenwasserstoffe führende Cyclisierungsreaktion fanden M. S. Newman und S. Blum. Beim Behandeln von o,o'-Diformyl-biphenyl (1) mit Tris-(dimethylamino)-phosphin entsteht exotherm 9,10-Dihydro-9,10-epoxyphenanthren (2), [Fp=104–105 °C; Ausb. 87%]. Analog werden 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-1,2-benzanthracen, Fp=119–120 °C (Zers.), und 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-10-methyl-1,2-benzanthracen, Fp=117–120 °C erhalten. Die



drei Verbindungen sind die ersten Beispiele für Epoxyde aromatischer Kohlenwasserstoffe; bei Säureeinwirkung isomерisieren sie zu Phenolen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5598 (1964) / -Ma. [Rd 253]

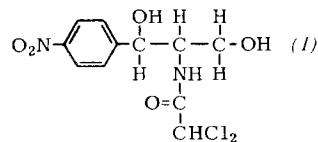
[Rd 253]

**Optisch aktive Indene** erhielten *A. M. Weidler* und *G. Bergson* aus aktiver  $\beta$ -Phenylbuttersäure (**1**) durch Ringschluß nach Friedel-Crafts, Überführung des entstehenden Indianons (**2**) mit  $(CH_3)_3CMgCl$  in (**3**) oder mit  $LiAlH_4$  in (**3**),  $R = H$ , und saure Dehydrierung.



Racemisches (1) konnte mit aktivem  $\alpha$ -Phenyläthylamin getrennt werden. Das ausfallende Ammoniumsalz wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert,  $F_p = 135-140^\circ\text{C}$ . Nach drei Wiederholungen lag der  $F_p$  bei  $144,5-146^\circ\text{C}$ , und die aus diesem Produkt freigesetzte Säure (1) zeigte einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{25} = +52,2^\circ$  in Benzol. Die S-Konfiguration der (+)-Säure war bereits bekannt. Da beide Antipoden des  $\alpha$ -Phenyläthylamins zur Verfügung standen, konnten auch beide enantiomeren  $\beta$ -Phenylbuttersäuren hergestellt werden. Es wird angenommen, daß die Säuren (+)-(1) und (-)-(1) nahezu optisch rein waren und daß bei den anschließenden Umwandlungen allenfalls beim Ringschluß eine teilweise Racemisierung eintreten konnte. (+)-S-(4),  $\text{R} = \text{H}$ , wurde mit einer spezifischen Drehung von  $[\alpha]_D^{25} = +182,1^\circ$  in Benzol erhalten, (+)-S-(4) mit  $[\alpha]_D^{25} = +110,2^\circ$ . / Acta chem. scand. 18, 1483 (1964) / -Eb. [Rd 236]

**Chloramphenicol kann Algen als einzige Stickstoffquelle dienen**, wie aus Züchtungsversuchen von F. C. Czygan mit *Ankistrodesmus braunii* sowie *Chlorella ellipsoidea* in normaler, N-armer und N-freier Nährlösung hervorgeht. Die Algen setzen Chloramphenicol (1) zu 1-(p-Aminophenyl)- und 1-(p-Nitro-



phenyl)-2-amino-1,3-propandiol, Äthanolamin, p-Aminobenzoësäure und p-Aminobenzaldehyd um. Die letzten drei Verbindungen können von beiden Algen als N-Quelle benutzt werden. Das unter den Züchtungsbedingungen im Kulturmedium nicht auftretende p-Amino-Analogon des Chloramphenicols konnte aus (1) mit einer Hydrogenase aus *Ankistrodesmus braunii* erhalten werden. / Naturwissenschaften 51, 541 (1964) / -De. [Rd 231]

**Die Cyanamidbildung unter primitiven Bedingungen** wiesen A. Schimpl, R. M. Lemmon und M. Calvin nach, indem sie ammoniakalische  $\text{NH}_4^4\text{CN}$ -Lösungen mit UV-Licht bestrahlten; die Ausbeute an Dimerisationsprodukt, Dicyandiamid, betrug 3,5%. Die  $\beta$ -Bestrahlung eines  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches führte ebenfalls zu Dicyandiamid. Da Cyanamid und Dicyandiamid die Bildung von Pyrophosphat aus Orthophosphat, von Glucose-6-phosphat aus Glucose und Orthophosphorsäure sowie Adenosin-5'-phosphat aus Adenosin und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bewirken (1-3-proz. Ausb. nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur), sind Cyanamid und Dicyandiamid möglicherweise Schlüsselsubstanzen bei der chemischen Evolution. / Science (Washington) 147, 149 (1965) / -De. [Rd 244]

**Die Aufspaltung der Lactat-dehydrogenase-Isoenzymbanden in Subbanden** bei der Elektrophorese in Polyacrylamid-Gelen beobachteten P. J. Fritz und K. B. Jakobsen. Die Aufspaltung der Lactat-dehydrogenase (LDH) in fünf Banden (Isoenzyme) mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit bei der Elektrophorese ist gut untersucht. Anscheinend bestehen die Isoenzyme wieder aus bis zu fünf Komponenten geringen Unterschieds der Wanderungsgeschwindigkeit, wobei die konstanten Abstände zwischen den Subbanden auffallen. Die Subbanden-Aufspaltung ist pH-abhängig (Optimum für LDH aus Mäuseskelettmuskel bei pH=8,6) und lässt sich durch Änderung der 2-Mercaptoäthanolkonzentration im Puffer beeinflussen. Sie zeigt sich auch im zweidimensionalen Elektropherogramm. Umkehrung der Laufrichtung führt wieder zur Vereinigung aller Komponenten im Startpunkt. Die Beobachtungen wurden an LDH aus Mäuseskelettmuskel, Mäuseherzmuskel und Kaninchenskelettmuskel gemacht. Die Ergebnisse sind unabhängig vom Reinheitsgrad der LDH. Meist wird das Isoenzym geringster Wanderungsgeschwindigkeit („Bande 5“) in die höchste Subbandenzahl aufgespalten. / Biochemistry 4, 282 (1965) / -Hö. [Rd 305]

## LITERATUR

**The Proteins. Composition, Structure and Function.** Band 1. Herausgeg. von H. Neurath. Academic Press, New York-London 1963. 2. Aufl., XIII, 665 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 22--.

In sechs Kapiteln werden die folgenden Themen behandelt: 1. „Aminosäureanalyse von Peptiden und Proteinen“ (A. Light und E. L. Smith) mit dem Anhang „Aminosäureanalyse bestimmter Proteine“ (G. R. Tristram und R. H. Smith); 2. „Synthese und Funktion von Peptiden von biologischem Interesse“ (K. Hofman und P. G. Katsoyannis); 3. „Chemische Aspekte der Proteinsynthese“ (J. S. Fruton); 4. „Konzepte und experimentelle Ansätze in der Bestimmung der Primärstruktur von Proteinen“ (R. E. Canfield und Ch. B. Anfinsen); 5. „Intramolekulare Bindungen in Proteinen. I. Die Rolle von Schwefel in Proteinen“ (R. Cecil); 6. „II. Nicht-kovalente Bindungen“ (H. A. Scheraga).

Die Übersicht zeigt, daß die Themen weniger systematisch als in der 1. Auflage geordnet und stärker auf einzelne markante Probleme ausgerichtet sind. Der Untertitel des Buches läßt den Gesichtspunkt dieser Auswahl erkennen: die Koordinierung von chemischer Struktur und biologischer Funktion, wie sie vor allem im 2. Kapitel vorzüglich zum Ausdruck kommt.

Nach Besprechung der modernen Methoden der Peptidsynthese wird deren Anwendung auf die Darstellung von Hypophysenhormon-, Angiotensin-, Bradykinin- und Kallidin-Peptiden erläutert, ferner werden Struktur-Funktions-Beziehungen insbesondere für die Oxytocin-Vasopressin-Gruppe und die melanophoren-stimulierenden Systeme diskutiert. Bei dem im übrigen sehr instruktiven 1. Kapitel könnte man sich eine noch stärkere Hervorhebung chromatographischer und ihrer Hilfs-Methoden wünschen. Im 3. Kapitel war ein Kompromiß unvermeidlich, weil neben der Proteinbiosynthese die ebenso wichtige Biochemie der Nucleinsäuren nicht in extenso zu behandeln war. Die Lösung muß als geglückt bezeichnet werden; da aber das Manuskript schon im Juni 1962 abgeschlossen wurde, fehlen infolge der raschen Entwicklung dieses Gebiets einige wichtigere neuere Arbeiten.

Das 4. Kapitel verrät die experimentelle Vertrautheit der Autoren mit der Materie; in Anbetracht der Kürze der Darstellung (61 Seiten) läßt diese kaum Wünsche offen. Dies gilt nicht in ganz gleichem Maß für das 5. Kapitel: die Diskussion der Funktion schwefelhaltiger Gruppen in Proteinen kommt etwas zu kurz (7 Seiten im Verhältnis zu 73 Seiten für analytische Methoden und chemische Reaktionen). Kapitel 6 gibt