

E. W. Jones und W. J. Orville-Thomas (Aberystwyth, Wales, Großbritannien) haben durch Ultraschallabsorptionsmessungen Enthalpiedifferenzen ( $\Delta H \approx 0,9$  bis  $2,1$  kcal/Mol) bei Rotationsisomeren im flüssigen Zustand bestimmt. Es ergaben sich starke Abweichungen gegenüber den Werten, die man aus Infrarotdaten ( $\Delta H \approx 0$  bis  $0,83$  kcal/Mol) erhält. Aus Schallabsorptionsdaten ergeben sich offenbar falsche  $\Delta H$ -Werte; es läßt sich zeigen, daß für die Rotation um eine C-C-Bindung die zugrundeliegenden Annahmen zur Berechnung von  $\Delta H$  nicht gerechtfertigt sind. Aktivierungsenthalpien ergeben sich dagegen verhältnismäßig richtig.

### Relaxation angeregter Molekülschwingungszustände

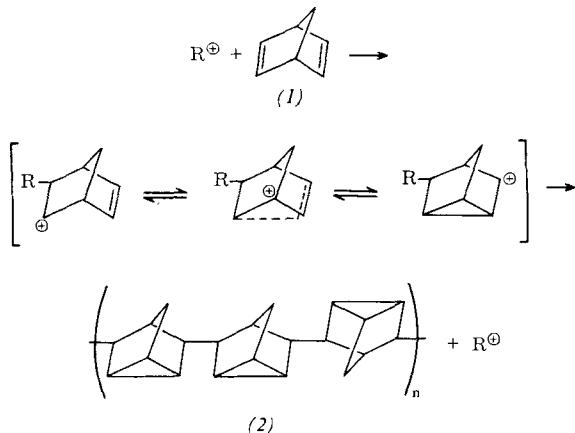
R. C. Millikan (Schenectady, N.Y., USA) gab einen Überblick über Energieübertragungsprozesse in der Gasphase. Schwingungsrelaxationen wurden nach folgenden Methoden gemessen: In günstigen Fällen sind Schwingungsrelaxationszeiten mit einer Genauigkeit von  $\pm 20\%$  bekannt. Weiter ging der Sprecher auf den Einfluß von Rotationseffekten auf

die Schwingungsrelaxation, den Schwingungsenergieaustausch bei Zusammenstößen sowie den Energieaustausch zwischen molekularen Schwingungszuständen und angeregten Elektronenzuständen von Atomen oder freien Elektronen ein.

Mit der Relaxation der Schwingungsfreiheitsgrade in binären Mischungen zweiatomiger Gase haben sich H.-J. Bauer und H. Roesler (Stuttgart) befaßt. Durch eine Austauschreaktion zwischen angeregten und nichtangeregten Molekülen verschiedener Mischungspartner werden die Relaxationsprozesse beider Partner gekoppelt. Die beiden Relaxationszeiten für die Schallabsorption des Gesamtsystems hängen in komplizierter Weise von der Zusammensetzung ab; die reziproken Relaxationszeiten stellen, über den Molenbruch aufgetragen, einen Kegelschnitt dar. Sie wurden mit Hilfe von Schallabsorptionsmessungen bei  $O_2/N_2$ - und  $O_2/CO$ -Mischungen experimentell bestimmt. Daraus konnten die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Rückkehr in den unangeregten Zustand für die Gasmoleküle bei  $300$  und  $365\text{ }^\circ\text{K}$  berechnet werden. Diese ist z. B. für  $O_2$  bei  $300\text{ }^\circ\text{K}$  bei Stößen mit  $O_2$   $8,3 \cdot 10^{-9}$ . [VB 956]

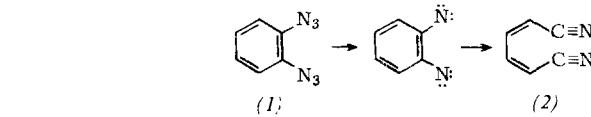
## RUNDSCHEAUS

**Die kationische transanulare Polymerisation des Norbornadiens** beschreiben J. P. Kennedy und J. A. Hinlicky. Mit  $AlCl_3$  als Starter läßt sich Norbornadien, Bicyclo[2.2.1]-hepta-2.5-dien (1), bei  $-123\text{ }^\circ\text{C}$  in  $C_2H_5Cl$  polymerisieren. Das erhaltene amorphe Polymere (Reaktionszeit 37 min, Ausbeute 17,2 %) mit einem Molekulargewicht von 5500 ist in Benzol, Äther oder  $CCl_4$  vollständig löslich. Bei höheren



Polymerisationstemperaturen ( $-78, 0, +40\text{ }^\circ\text{C}$ ) steigt die Ausbeute, aber die Polymeren sind teilweise vernetzt. Die Autoren nehmen an, daß das Norbornadien sich unter diesen Bedingungen wie Butadien verhält. Durch IR- und NMR-Spektroskopie wurde die Struktur eines 2.6-disubstituierten Nortricyclens (2) sichergestellt. / Polymer 6, 133 (1965) / -Hz. [Rd 379]

**Die thermische Zersetzung von Derivaten des o-Azidoanilins** untersuchten J. H. Hall und D. R. Kamm. o-Azidoanilin läßt sich leicht mit aromatischen Aldehyden, die o- oder p-ständig stark elektronenentziehende Gruppen enthalten, zu Schiffschen Basen kondensieren. Deren thermische Zersetzung gibt in guten Ausbeuten 2-substituierte Benzimidazole. o-Azidoanilin liefert bei Diazotierung und Kupplung mit Phenol, p-Kresol,  $\alpha$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthol o-Azidoazo-Verbindungen, mit N,N-Dimethylanilin und N-Methylanilin o-Azido- oder o-Azidodiazooamino-Verbindungen, deren thermische Spaltung zu 2-substituierten Benzotriazolen führt. Di-



azotierung von o-Azidoanilin und Behandlung mit  $NaN_3$  gibt o-Diazidobenzol (1), dessen thermische Zersetzung in siedendem Dekalin unter Spaltung des Benzolrings 1,4-Dicyan-1,3-butadien (2) (Ausbeute 79 %) liefert. / Abstracts 149. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 55 P / -Ma. [Rd 335]

**Die Chemisorption von Stickstoff an verschiedenen Flächen von Wolfram-Einkristallen** untersuchten T. A. Delchar und G. Ehrlich bei Raumtemperatur und darunter durch Messung des Kontaktspotentials gegen Platin (Platin adsorbiert Stickstoff bei Zimmertemperatur nicht). Die Elektronenaustrittsarbeit aus W wird durch Chemisorption von  $N_2$  an der (100)-Fläche um  $0,4$  eV erniedrigt, wobei atomarer Stickstoff vorliegt. Auf (111)-Flächen steigt die Austrittsarbeit um  $0,15$  eV; der Stickstoff ist teils molekular, teils atomar gebunden. (110)-Flächen adsorbieren bei niedrigen Drucken ( $\approx 10^{-7}$  Torr) und Zimmertemperatur keinen Stickstoff, sondern erst bei niedrigeren Temperaturen ( $\approx 130\text{ }^\circ\text{K}$ ) oder bei relativ hohen Drucken ( $10^{-3}$  Torr). Hierbei liegt der Stickstoff ebenfalls atomar vor, aber anders gebunden als an (100)-Flächen; die Austrittsarbeit ist gegenüber der an der reinen Oberfläche erniedrigt. / J. chem. Physics 42, 2686 (1965) / -Hz. [Rd 364]

**Die photochemische Decarboxylierung von Acylhypojoditen** eignet sich nach D. H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov und N. F. Woolsey zur Herstellung von Jodverbindungen. Zur bestrahlten Lösung der Säure und Pb-Tetraacetat in einem inerten Lösungsmittel ( $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ) wird unter Rückfluß Jod bis zum Bestehenbleiben der Farbe zugesetzt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über intermediär gebildetes Acylhypojodit, dessen Photolyse Acyloxy-Radikale liefert. Daraus entstehen unter  $CO_2$ -Abspaltung C-Radikale, die Jod addieren (Methode a). Die Bildung von Acylhypojoditen gelingt auch durch Austauschreaktion mit tert-Butylhypojodit (b). Beispiele: n-Hexansäure, 100 % Jodid (a); 12-Acetoxysearinäure, 82 % (a); 12-Oxostearinsäure, 87 % (a); Cyclohexancarbonsäure, 91 % (a), 70 % (b); Apocamphancarbonsäure, 62 % (b). / J. chem. Soc. (London) 1965, 2438 / -Ma. [Rd 351]

**Indolverbindungen aus Rinderzirbeldrüsen** isolierten und identifizierten *W. M. McIsaac, G. Farrell, R. G. Taborsky* und *A. N. Taylor*. Es handelt sich um 5-Methoxytryptophol (Tryptophol = 3-Indoläthanol), N-Acetyl-5-methoxytryptamin (= Melatonin), 5-Hydroxytryptophol, 5-Methoxy-3-indol-essigsäure und 5-Hydroxy-3-indolessigsäure. Die Verbindungen wurden durch Übereinstimmung ihrer Fixpunkte (gegebenenfalls in Form der Pikrate), der Elektrophoreseschwindigkeiten, Farbreaktionen sowie der *R<sub>f</sub>*-Werte in fünf Laufmittelsystemen mit authentischen Materialien identifiziert. Diese Serotonin-Derivate sind physiologisch von Bedeutung, z. B. beeinflußt N-Acetyl-5-methoxytryptamin Thyroidfunktionen, die Auslösung der Brunst und das Ovariengewicht, während 5-Methoxytryptophol den Eintritt der Brunst unterbindet und das Ovarienwachstum verzögert. / Science (Washington) 148, 102 (1965) / -De. [Rd 377]

**In Avocado-Birnen wird Benzol aus Acetylen synthetisiert.** *E. F. Jansen* und *J. M. Wallace* brachten die unreifen Früchte 4 Std. in eine Atmosphäre von <sup>14</sup>C-Acetylen. Vier Fünftel der umgesetzten <sup>14</sup>C-Atome fanden sich im Atmungs-CO<sub>2</sub> wieder, der Rest in mehreren Verbindungen in der Frucht. 25 % davon waren nichtflüchtig, 30 % waren Benzol, dessen spezifische Radioaktivität 0,5 % der des eingesetzten Acetylens betrug. Als weiteres radioaktives Produkt wurde Toluol identifiziert. Benzol wurde durch Umwandlung in β-Benzoyl-propionsäure, Benzoësäure und p-Phenylphenacylbenzoat nachgewiesen, analog das Toluol. / J. biol. Chemistry 240, 1042 (1965) / -Hö. [Rd 374]

**Nur einen Cysteinrest im aktiven Zentrum der Streptococcus-Proteinase** (und ihrer Vorstufe Zymogen) fanden *W. H. Stein, S. Moore* und Mitarbeiter. Trotzdem kann im Zymogen keine SH-Gruppe nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung mit NaBH<sub>4</sub> oder Cystein wird ein flüchtiges, bisher nicht identifiziertes Thiol abgespalten. Im reduzierten Zymogen und in der Proteinase kann die SH-Gruppe, im letzten Fall unter Verlust der Enzymaktivität, mit [<sup>14</sup>C]-Jodessigsäure blockiert werden. Hydrolyse des so markierten Enzyms mit Trypsin liefert ein einziges radioaktives Polypeptid mit 27 Aminosäuren, dessen Sequenz aufgeklärt wurde. Dem Cystein ist ein Histidin benachbart. / J. biol. Chemistry 240, 1143, 1150 (1965) / -Hö. [Rd 375]

**Einen Serotonin-Synergisten enthält das Blut Schizophrener,** wie *D. W. Wooley* und *B. W. Gommi* fanden. Diese Substanz und geringe Serotonin-Mengen, welche für die Kontraktion isolierter Rattenuteri normalerweise nicht ausreichen, bewirken eine starke Kontraktion. Der Synergist, möglicherweise ein Gangliosid, vermag allein keine Muskelkontraktionen hervorzurufen. Er verstärkt die Empfindlichkeit gegenüber Acetylcholin und Bradykinin. Die Substanz ist nicht dialysierbar, beim Erhitzen stabil und Chloroform/Methanol-löslich. Im Blut normaler Personen ist sie nicht zu finden. Die Möglichkeit eines kausalen Zusammenhangs zwischen Schizophrenie und dieser Substanz scheint gegeben zu sein. / Science (Washington) 148, 670 (1965) / -De. [Rd 378]

## LITERATUR

---

**Phospholipids. Chemistry, Metabolism and Function.** Von *G. B. Ansell* und *H. M. Hawthorne*. B. B. A. Library. Vol. 3. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1964. 1. Aufl., XIII, 439 S., 56 Abb., 39 Tab., geb. DM 61.50.

In 14 Artikeln geben die Autoren einen wirklich umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand unseres Wissens auf dem Gebiet der Phosphatide. Erst die Entwicklung neuer synthetischer und analytischer Methoden – etwa in den letzten 15 Jahren – ermöglichte eine genauere Kenntnis dieser Stoffklasse, deren Bedeutung auch heute noch in keiner Weise abgeschätzt werden kann. Das kommt vor allem im Kapitel über die Theorien der Funktionen der Phosphatide zum Ausdruck, das wohl deshalb auch relativ kurz ist. Ausführlich diskutieren die Autoren jedoch die chemischen Strukturen der Phosphatide, sowie analytische und präparative Methoden zu ihrer Identifizierung und Isolierung, und schließlich werden die Phospholipoide einzelner Organe und Gewebe oder subzellulären Komponenten beschrieben, nachdem alles bisher Bekannte über die Biosynthese und den Abbau der Phosphatide mitgeteilt wurde.

Ob die vielleicht zu kurze Darstellung der so interessanten und charakteristischen Fettsäuren, vor allem der Glycerinphosphatide, gerechtfertigt ist, sei dahingestellt. Ohne Zweifel ließen sich die Autoren von dem Gedanken leiten, daß vieles darüber an anderer Stelle bereits geschrieben wurde.

Da beide Autoren sich experimentell mit der Biochemie der Phosphatide tierischer Organismen beschäftigen, beschränken sich ihre Darlegungen auf dieses Gebiet unter Verzicht auf pflanzliche Lipoide. Damit wird der Kreis der Leser kleiner. Da aber ein vergleichbares Buch bisher fehlte, ist eine solche Neuerscheinung außerordentlich erfreulich und wird deshalb von vielen Biochemikern, Klinikern und Naturwissenschaftlern dankbar aufgenommen werden.

Hildegard Debuch [NB 369]

**Les nuclease. Application à l'étude des acides nucléiques.** Von *M. P. de Garihe*. Chimie des substances naturelles. Herausgeg. von *E. Lederer*. Edition Hermann, Paris 1964. 1. Aufl., 284 S., 22 Abb., 26 Tab., geb. F 36.-.

Einleitende Kapitel behandeln Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese und Isolierung von Nucleinsäuren. Zahlreiche Isolierungswege sind sorgfältig beschrieben. Der Anfänger wird auch in alle einschlägigen analytischen Methoden eingeführt. Für die Besprechung der Nucleasen verbleiben knapp 100 Seiten. Die wichtigsten unter den 50 erwähnten Nuclease-Präparationen werden hinsichtlich ihrer Herstellung und Eigenschaften eingehender besprochen. Unter den Endonucleasen sind dies die DNS und RNS angreifenden Enzyme aus *Staphylococcus pyogenes* und *Azotobacter agilis*, die Nucleosid-3'-phosphate bzw. Oligonucleotide mit 5'-Phosphat liefern. Ribonuclease aus Rinderpankreas spaltet spezifisch neben Pyrimidinen und liefert 3'-Phosphate. Kristallisierung, Aminosäuresequenz und Daten zum Wirkmechanismus dieses Enzyms werden ebenfalls beschrieben. Die neben dem Guanosin in 3'-Guanylsäure-Derivate spaltende T1-RNase ist sehr kurz besprochen. DNase I aus Rinderpankreas und DNase II aus Kalbsthymus liefern 5'- bzw. 3'-Phosphate. Die wichtigsten DNS und RNS angreifenden Exonucleasen führen zu 3'- oder 5'-Nucleosid-monophosphaten. Eine Exo-DNase aus *E. coli* spaltet 5'-Nucleotide ab. Die meisten Monoesterasen liefern Alkohol oder Phenol plus Orthophosphat. Es gibt spezifische 5'-Nucleotidasen, während Alkali-Phosphatase aus *E. coli* sogar Polyphosphate spaltet. Eine Tabelle am Schluß zeigt u. a. Ionenbedarf, pH-Optimum und Substratspezifität der besprochenen Enzyme sowie Literaturhinweise. Eine Bibliographie mit 665 Titeln, Autoren-, Sach- und Inhaltsverzeichnisse beschließen das in die experimentelle Praxis einführende Buch, welches auch dem Kenner dieses Gebietes neue methodische Hinweise bietet.

J. H. Matthaei [NB 357]