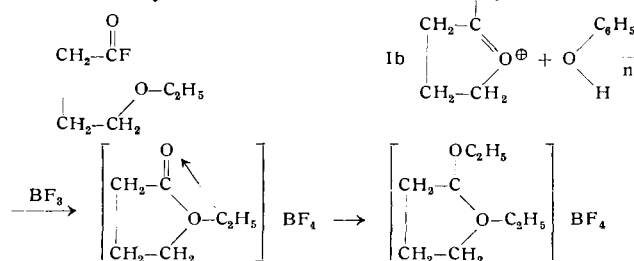
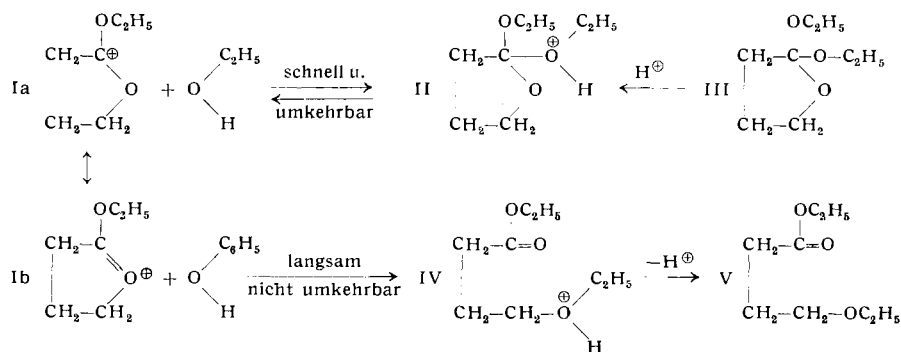


Bei Verbindungen mit zwei verschiedenen oder verschiedenartig gebundenen Atomen mit unverbundenen Elektronenpaaren gestattet die Umsetzung mit Trialkyl-oxoniumsalzen zu entscheiden, an welches der beiden Atome sich das Alkylation und demgemäß bei den säurekatalysierten Reaktionen auch das Proton addiert. Es ließ sich zeigen, daß bei den Carbonsäureestern, Lactonen, Säureamiden, Lactamen und Thiolactonen die Addition der Alkylkationen in allen Fällen an das Carbonyl-Sauerstoffatom erfolgt.

Bei dem Versuch, das O-Äthylbutyrolactonium-fluorborat mit der Bindung der Äthyl-Gruppe an das Brücken-Sauerstoffatom herzustellen, entstand an dessen Stelle unter Wanderung der Äthyl-Gruppe das isomere Salz mit der Äthyl-Gruppe an dem Carbonyl-Sauerstoffatom:



Sehr eingehend wurde die Einwirkung primärer aromatischer Amine und der Alkohole auf das O-Äthylbutyrolactonium-fluorborat untersucht und der Reaktionsverlauf durch Isolierung der Zwischenprodukte in allen Einzelheiten aufgeklärt. Nachstehend sei nur die sehr glatt verlaufende Umsetzung des O-Äthylbutyrolactonium-fluorborats mit Äthanol schematisch wiedergegeben:



Bemerkenswert ist die mit etwa 60proz. Ausbeute verlaufende säurekatalysierte Umlagerung des α,α -Diäthoxy-tetrahydrofurans (III) in den γ -Äthoxybuttersäureäthylester (V), die über die Zwischenstufen II, Ia, Ib und IV verläuft. [VB 178]

Rundschau

10 Gebote für radiochemische Arbeiten. 1.) Jede Arbeit mit gasförmigem, spritzendem oder staubendem radioaktivem Material muß unter einem geeigneten Abzug ausgeführt werden. 2.) Auf die Tischplatte soll bei der Arbeit immer eine auswechselbare Unterlage gelegt werden, damit eine entstandene Verseuchung sofort beseitigt werden kann. 3.) Ist eine Verseuchung eingetreten, muß der für den Strahlenschutz verantwortliche Betriebs- oder Institutsangehörige sofort benachrichtigt werden. Die Arbeit an diesem Platz darf erst fortgesetzt werden, wenn die Verseuchung beseitigt ist, wovon man sich mit einem geeigneten Meßgerät eindeutig überzeugen muß! 4.) Gefäße und Geräte, die mit stark aktiven Materialien in Berührung gekommen sind, müssen streng von denjenigen getrennt werden, die für Arbeiten mit schwach aktivem Material vorgesehen sind. Beide Gruppen müssen in dieser Hinsicht gekennzeichnet sein. 5.) Langlebige radioaktive Stoffe dürfen niemals in den Ausguß gegossen werden. Glas-Gefäße, die kurzlebige Stoffe enthalten haben, sollen je nach der Stärke der Aktivität in zwei getrennten Ausgüssen für schwache und starke Aktivitäten gereinigt werden. 6.) Um Inkorporationen radioaktiven Materials zu vermeiden, dürfen im radiochemischen Laboratorium keinerlei Manipulationen mit dem Mund (oder der Nase) vorgenommen werden. Hierzu gehört neben dem Pipettieren mit dem Mund und dem Ablecken von Aufklebeschilddrüsen vor allem das streng verbotene: Essen, Rauchen, Küssen, Naseputzen, Rouge auftragen usw. 7.) Es sollen in jedem Falle Gummihandschuhe getragen werden: Die Arbeitskittel sollen am Hals hoch schließen und am Ärmel mit einer gut anliegenden Manschette verschlossen sein. Es empfiehlt sich, Ärmelschützer zu tragen. Ebenso ist das Tragen einer Kopfbedeckung sowie von Labor-Schuhen zu empfehlen. Letzteres vermeidet die Ausbreitung von Verseuchungen im übrigen Betrieb. Die Meßräume dürfen niemals betreten werden, ehe man sich nicht davon überzeugt hat, daß man nicht die geringste Verseuchung an sich trägt. Das gilt besonders für Hände und Füße. 8.) Stark γ -strahlende Materialien sollen — auch innerhalb des Labors — von einem Arbeitstisch zum anderen nur im Schutzbehälter transportiert werden. Sie sollen nur hinter Bleischutz verarbeitet werden. Ungeschützten Präparaten gegenüber soll sich der Arbeitende nur so lange exponieren, wie unbedingt notwendig. 9.) Gefäße mit stark β -strahlenden Materialien sollen stets mit langstieligen Instrumenten gefaßt werden. Sie sollen hinter Plexiglas oder Glas bearbeitet werden. 10.) Die Arbeitsplätze müssen in jeder Beziehung sauber gehalten werden. Alle Glasgefäße und Flaschen müssen hinsichtlich ihres Inhaltes gekennzeichnet sein. Alle Geräte, einschließlich Flaschen, insbesondere aber Gefäße mit radioaktiven Lösungen, müssen sofort nach Gebrauch an den Aufbewahrungsort zurückgebracht werden. Jedes Ansammeln von Staub ist peinlich zu vermeiden. — Die vorstehenden Regeln sind in den einschlägigen Fachauschüssen diskutiert worden. Ein Regelmerkblatt, das in Betrieben ausge-

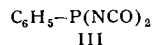
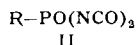
hängt werden kann, Format DIN A 4, ist auf Anforderung erhältlich bei: Radium-Chemie Dr. v. Gorup KG., Frankfurt/M., Untermainkai 34. —Bo. (Rd 175)

Eine dritte Modifikation des festen Stickstoffs fand C. A. Swenson bei hohen Drucken. Die beiden ersten Modifikationen, der im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisierende α -N₂ und der hexagonal kristallisierende β -N₂ sind aus kalorischen und röntgenographischen Untersuchungen bekannt; ihr Umwandlungspunkt liegt bei 35,6 °K. Bei hohen Drucken — zwischen 3000 und 8000 atm — geht α - und β -N₂ in die Phase des γ -N₂ über. Die Festlegung des Umwandlungsdruckes ist schwierig, da große Reibungseffekte vorhanden sind und ein Überdruck von ungefähr 500 atm zur Erzeugung der notwendigen Umwandlungsgeschwindigkeit erforderlich ist. Der Tripelpunkt der drei Phasen liegt bei 44,5 °K und einem Druck von 4650 atm. Phasendiagramm, Volumen- und Entropieänderung der verschiedenen Umwandlungen sind angegeben. (J. chem. Physics 23, 1963 [1955]). —Wi. (Rd 104)

Wasserbestimmung in rauchender Salpetersäure. Eine Methode, um den Wassergehalt von weißer, rauchender Salpetersäure mit Karl-Fischer-Reagens direkt zu bestimmen, arbeiteten M. L. Moberg, W. P. Knight und H. M. Kindsvater aus. Die Probe (1–2 g) wird mit Pyridin-Dimethylformamid-Lösung über den Neutralpunkt hinaus versetzt und zu dieser Lösung wird Karl-Fischer-Reagens in leichtem Überschuß gegeben. Der Überschuß wird mit eingestellter Methanol-Wasser-Lösung mit Hilfe eines „dead-stop-Indikators“ zurücktitriert. Das Verfahren soll auf 1 % genau arbeiten. Stickstoffdioxid-Gehalte bis 1,5 % stören nicht, sogar Gehalte von 2,5 und 3 % dürften noch brauchbare Werte liefern. Stärker wird die Genauigkeit durch gelöste Metallsalze beeinträchtigt, die Fehlergrenze beträgt dann 5 %. (Analytic. Chemistry 28, 412 [1956]). —Pe. (Rd 147)

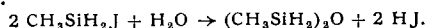
Eine Reinigung von Silicium-Metall bis auf einen Gehalt von weniger als 0,01 % Verunreinigungen kann man nach H. von Wartenberg durch Überleiten von SiCl₄ über das in Quarzglas geschmolzene Ausgangsmaterial erreichen. Al, Zn, Fe, Cu u. a. Metalle gehen hierbei als Chloride flüchtig, wobei sich eine entsprechende Menge Silicium elementar abscheidet. Verunreinigungen durch B lassen sich allerdings so nicht beseitigen. An Stelle von SiCl₄ können auch andere Cl-abgebende Gase verwendet werden, wie Cl₂, HCl, die mit Argon als Trägergas stark verdünnt werden müssen. Das Ar darf keinen Sauerstoff enthalten, dagegen schaden kleine Gehalte an Stickstoff nicht. Das gereinigte Silicium enthält 0,03–0,25 % SiO₂, möglicherweise entstanden durch Angriff des geschmolzenen Si auf die SiO₂-Wand unter Bildung von SiO, das z.T. gelöst, beim Abkühlen zu Si und SiO₂ disproportioniert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Si wurde mit 1423 °C bestimmt. (Z. anorg. allg. Chem. 283, 372 [1956]). —Bd. (Rd 134)

Organophosphor-isocyanate (I), eine neue Verbindungsklasse fand A. C. Haven jr. Kocht man Alkyl- oder Aryl-phosphinsäuredichlorid mehrere Stunden mit Silbercyanat in Benzol oder



Acetonitril, so erhält man II in Ausbeuten von 0 bis 50 %. Phenyl-dichlorphosphin geht bei dieser Reaktion in III über. Die Verbindungen I zeigen die bekannten Isocyanat-Reaktionen: Mit Wasser spalten sie CO_2 ab, mit Alkoholen und Aminen entstehen Urethane und Harnstoffe. (J. Amer. chem. Soc. 78, 842 [1956]). —Bm. (Rd 125)

Monojodo-monomethylsilan (I) wurde von H. Emeléus, M. Onyschuk und W. Kuchen durch Einwirkung von HJ auf Monomethylsilan bei Anwesenheit von Aluminiumjodid hergestellt. Dabei entsteht etwas Dijodo-monomethylsilan (II). Die Trennung beider Substanzen ist durch Vakuumdestillation möglich. Bei Zimmertemperatur setzt sich I mit Wasser beinahe quantitativ um nach:



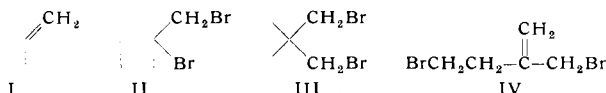
Das 1,1'-Dimethyl-disiloxan (III) wird auf diese Weise recht rein erhalten. Leitet man Dampf von I über trockenes HgS , so entsteht nach:



das 1,1'-Dimethyl-disilthian (IV), das nach wiederholter fraktionierter Destillation mit 90 % Ausbeute anfällt. Durch Umsetzung von I mit AgCN bildet sich Monomethyl-silyl-isocyanid $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{NC}$ (V), das an feuchter Luft unter HCN-Entwicklung hydrolysiert. Bei Anwesenheit von BF_3 polymerisiert sich V zu einer gelb-braunen festen Masse, die in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Alle angeführten Stoffe werden in ihren wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Bei I—IV werden Kochpunkt, Festpunkt, Verdampfungswärme, Troutonsche Konstante, Dichte und der Dampfdruck bei unterschiedlichen Temperaturen mitgeteilt. (Z. anorg. allg. Chem. 283, 74—78 [1956]). —Bd. (Rd 132)

Die Wasserstoffbrückenbindung in kristallisierten Hydroxyden untersuchten O. Glemser und E. Hartert mit Hilfe der IR-Absorptionsspektren im Bereich 2—13 μ , und zwar an Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Cd(OH)_2 , Y(OH)_3 , La(OH)_3 , Nd(OH)_3 , $\beta\text{-Be(OH)}_2$, $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$, B(OH)_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-AlOOH}$. Trägt man die Wellenlänge der OH-Valenzschwingung, die als Maß für den Grad der Lockerung der Bindung des Protons in einer OH-Gruppe durch den Einfluß des gegenüberliegenden Sauerstoffs gelten kann, gegen den effektiven Hydroxyl-Radius bzw. den O—O-Abstand auf, so erhält man eine stetig verlaufende Kurve. Aus dieser ist zu entnehmen, daß oberhalb eines O—O-Abstandes von 3,2 Å der Wasserstoff einer OH-Gruppe durch den gegenüberliegenden Sauerstoff nicht mehr merklich beeinflusst wird und daß ein kontinuierlicher Übergang von der ungestörten OH-Gruppe bei O—O-Abständen > 3,2 Å zur Wasserstoffbrückenbindung der Art O—H...O besteht. Als größtmögliche Annäherung zweier O-Atome durch Wasserstoffbrückenbindung kann aus den gefundenen Werten 2,4—2,6 Å abgeschätzt werden. Die Annahme einer besonderen „Hydroxylbindung“ ist nicht erforderlich, da der Begriff der Wasserstoffbrückenbindung zur Erklärung der bestehenden Verhältnisse ausreicht. (Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 [1956]). —Bd. (Rd 133)

Die Bromierung des Methylen-cyclobutans (I) haben D. E. Applequist und John D. Roberts erneut¹⁾ untersucht. Tatsächlich entsteht nicht nur ein Produkt, sondern ein Gemisch aus ca. 61 % II,



32 % III und 6 % IV. II und III sind gesättigt, während IV Kaliumpermanganat reduziert und im IR-Spektrum eine Bande bei 6,05 μ aufweist. Die Strukturen II und III wurden durch magnetische Kernresonanz-Spektren bekräftigt. (J. Amer. chem. Soc. 78, 874 [1956]). —Bm. (Rd 126)

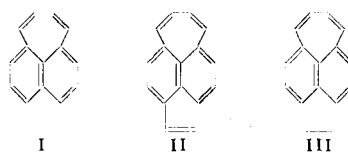
Die Copolymerisation von Vinylsilanen mit Chlorstyrol (I), Acrylnitril (II), und Vinylchlorid (III) untersuchte B. R. Thompson. Trialkoxy-vinylsilane (wie Trimethoxy-vinylsilan, Propenyl-triäthoxy-vinylsilan u. a.) wurden unter N_2 in zugeschmolzenen Glasröhren bei 50 °C jeweils mit (I), (II) oder (III) in Gegenwart von

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 48 [1956].

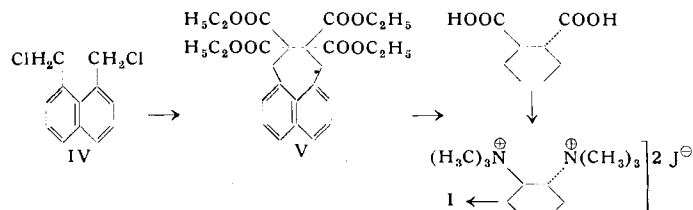
Peroxyd-Katalysator in Aceton polymerisiert. Anschließend wurde mit Isopropanol ausgefällt. Mit (I) findet man keine eindeutige Copolymerisation. Die angeführten Vinylsilane zeigten keine Tendenz selbst zu polymerisieren und setzten die Polymerisationsgeschwindigkeit von (II) und (III), mit größerem Molenbruch zunehmend, herab. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten mit den verschiedenen Silanen werden angegeben. Die meisten der Copolymeren mit (III) sind nach Trocknen in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich, obwohl sie vor der Ausfällung löslich waren. Die Copolymeren mit (II) sind größtenteils in Dimethylformamid löslich. Der Einbau von Vinylsilanen in Polymere von (II) oder (III) könnte vorteilhaft dazu verwandt werden, sie unlöslich zu machen. (J. Polymer Sci. 19, 373—377 [1956]). —Se. (Rd 183)

6- β -Indolyläthyl-aminopurin, das erste „Analogon“ des Kinetins (6-Furfurylaminopurin), wurde von H. Lettré und H. Endo aus 6-Methylmercaptapurin und Tryptamin (nach Hitchings¹⁾) synthetisiert. Es erschien verlockend, diesen von Strong und Mitarbeitern²⁾ isolierten und synthetisierten Pflanzenwuchsstoff, der — gebunden an die Gegenwart von β -Indolylessigsäure — die Zellteilung bei bestimmten pflanzlichen Geweben auslöst, in seiner Wirkung auf tierische Zellen zu untersuchen. Kinetin erwies sich jedoch in Gewebekulturen normaler und maligner menschlicher und tierischer Zellen als wirkungslos. Dies beweist allerdings noch nicht, daß Kinetin bei der Teilung tierischer Zellen keine Rolle spielt; es ist möglich, daß es in den Kulturen bereits in optimaler Konzentration vorkommt. Vorhandensein und Wirksamkeit von Kinetin müßten sich aber z. B. mit Hilfe eines geeigneten Antagonisten feststellen lassen, und zwar dadurch, daß die von ihm verursachte Hemmung durch Kinetin spezifisch wieder aufgehoben würde. Tatsächlich erwies sich 6- β -Indolyläthyl-aminopurin (10 γ/cm^3) als Hemmstoff der Zellteilung bei Fibroblasten und Tumoren — jedoch nicht als Antagonist des Kinetins. Das Kinetin-„Analogon“ ist vielmehr in der Art seiner Wirkung dem Adenin³⁾ ähnlich, in der Stärke seiner Wirkung ist es aber fast 100fach dem Adenin überlegen. Es ist sicherlich kein Zufall, daß dies in spezifischer Weise durch Substitution dieses Purins mit dem Indolyläthyl-Rest zustande kommt; denn bei Substitution mit vielen anderen Resten (z. B. Benzyl oder Phenyläthyl) tritt eine solche Wirksamkeitssteigerung des Adenins nicht ein. (Naturwissenschaften 43, 84 [1956]). —Mö. (Rd 140)

Zwei interessante Kohlenwasserstoffe, Pleiadien (I) und Acepleiadien (II) synthetisierten V. Boekelheide und G. K. Vieh. Beim 1,8-Bis-chlormethyl-naphthalin IV (aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid) wurde mit 1,1,2,2-Tetracarboäthoxy-äthan der 7-Ring hergestellt und dann auf dem skizzierten Weg V in I überge-



führt. II wurde durch Dehydrierung aus Acepleiadien (III) erhalten. Von den drei Kohlenwasserstoffen I, II und III ist bei II der aromatische Charakter am besten ausgeprägt, was wegen seiner



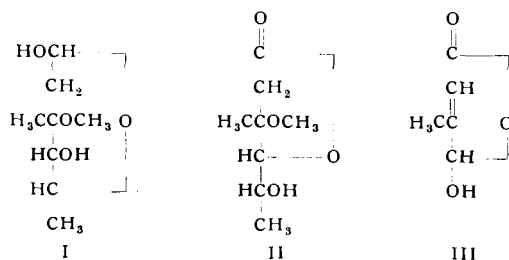
16 π -Elektronen überrascht. Anscheinend darf die Hückelsche Regel nicht auf polycyclische Molekeln mit perikondensierten Ringen ausgedehnt werden. (J. Amer. chem. Soc. 78, 653 [1956]). —Bm. (Rd 129)

Die Struktur der Cladinose (I), des Stickstoff-freien Zuckers aus Erythromycin, haben P. F. Wiley und O. Weaver aufgeklärt. I läßt sich mit Bromwasser zu Cladinonsäure-lacton (II) oxydieren, das nach Öffnung des Lacton-Ringes (durch NaOH) mit Perjodat

¹⁾ G. B. Elion, E. Burgi u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 74, 411 [1952].

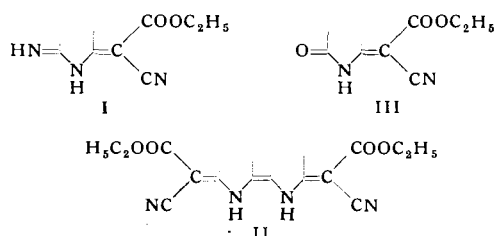
²⁾ S. z. B. diese Ztschr. 67, 536 [1955].

³⁾ A. Hughes, Exper. Cell. Res. 3, 108 [1952].



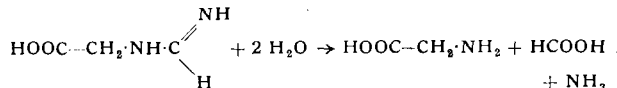
oxydiert wurde. Als Spaltprodukte wurden Acetaldehyd und β -Formyl-erotsäure (III), die in der Pseudosäure-Form vorliegt, isoliert. (J. Amer. chem. Soc. 78, 808 [1956]). —Bm. (Rd 127)

Einen neuartigen Pyrrol-farbstoff (II) haben J. A. Elwidge, J. S. Pitt und R. P. Linstead erhalten, als sie das Pyrrolidin-Derivat I mit Propionsäure kochten. II entsteht in einer Ausbeute von 1%,



bildet dunkelrote, messing-glänzende Kristalle und geht bei der sauren Permanganat-Oxydation in das bekannte Pyrrolidin-Derivat III über. (J. Chem. Soc. [London] 1956, 244). —Bm. (Rd 128)

„Tetrahydrofolsäure“ überträgt außer Formyl- auch Formimino-Gruppen. R. D. Sagers und J. V. Beck sowie W. Gruber und I. C. Gunsalus fanden, daß Zell-freie Extrakte aus *Clostridium acidurici* Formiminoglycin, das kürzlich¹⁾ als Zwischenprodukt des Purin-Abbaus durch *Cl. cylindrosporum* erkannt wurde, stöchiometrisch spalten:



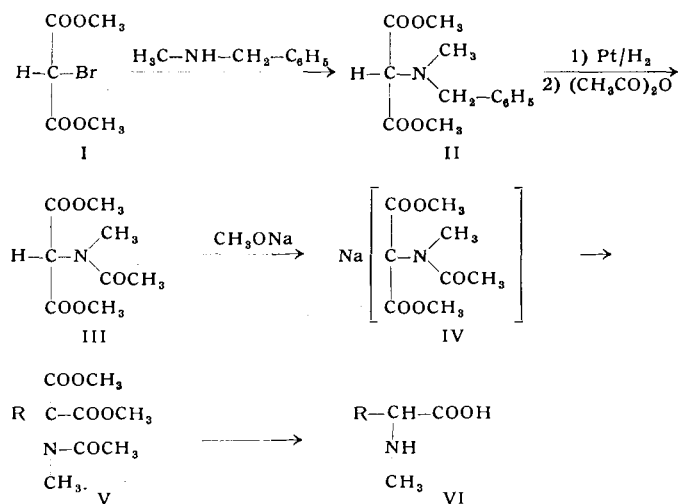
Die durch Behandeln mit Dowex-1-chlorid unwirksam gewordenen Extrakte werden durch Zugabe katalytischer Mengen von Tetrahydrofolsäure reaktiviert. Die Wirkung der Tetrahydrofolsäure, die bei dieser Reaktion also Coferment²⁾ ist, kann so erklärt werden, daß sich aus ihr zunächst — durch Übertragung der Formimino-Gruppe — die der Formyltetrahydrofolsäure³⁾ analoge Formiminotetrahydrofolsäure bildet, aus der dann unter hydrolytischer Abspaltung von Ammoniak und Ameisensäure das Coferment regeneriert wird. Diese Spaltung der Formimino-tetrahydrofolsäure dürfte im Stoffwechsel nicht wesentlich sein; nach vorläufigen Versuchen scheint ihre Bedeutung vielmehr in ihrer Fähigkeit zur weiteren Übertragung der Formimino-Gruppe zu bestehen, Reaktionen, die vielleicht Zwischenreaktionen bei vielen „Oxymethylierungen“ sind. Im besonderen scheint Formiminotetrahydrofolsäure (katalytisches) Zwischenprodukt (und Formiminoglycin weitere Vorstufe) der Purin-Synthese zu sein, und zwar beim Einbau des Formimino-C-Atoms als C₈ in das Purin-Ringsystem. (J. Amer. chem. Soc. 78, 694 [1956]). —Mö. (Rd 139)

Die ersten (halb)synthetischen Analoga von Vitamin B₁₂ konnten von E. Lester Smith, L. F. J. Parker und D. E. Gant aus den Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, die beim Abbau des Vitamins mit schwacher Säure entstehen, dargestellt werden. Wie schon früher gezeigt worden war⁴⁾, läßt sich aus diesen Carbonsäuren Vitamin B₁₂ zurücksynthetisieren, wenn man sie in Wasser-freiem Dimethylformamid zunächst mit Chlorameisensäureäthylester + Triäthylamin, dann mit Ammoniak zur Reaktion bringt. Ersetzt man dabei Ammoniak durch Amine oder Aminosäuren, dann entstehen B₁₂-Analoga mit substituierten Säureamid-Gruppen. Sie konnten in

¹⁾ J. C. Rabinowitz u. W. E. Pricer, Federation Proc. 14, 266 [1955].
²⁾ Vielleicht ist nicht Tetrahydrofolsäure, sondern ein Derivat (Konjugat) derselben das eigentliche Coferment.
³⁾ S. z. B. diese Ztschr. 67, 167 [1955].
⁴⁾ J. B. Armitage, J. R. Cannon, A. W. Johnson, L. F. J. Parker, E. Lester Smith, W. H. Stafford u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1953, 3849.

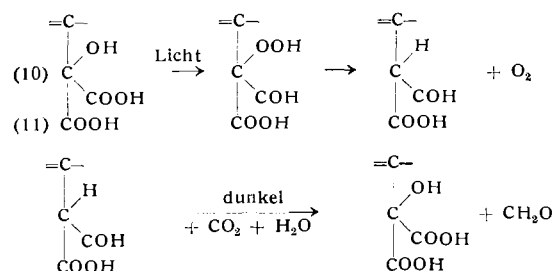
großer Zahl, teilweise kristallisiert, erhalten werden. Die mikrobiologische Prüfung durch W. F. J. Cuthbertson, J. Gregory, P. O'Sullivan und H. F. Pegler ergab, daß viele Monoamide der Monocarbonsäuren kompetitive Antagonisten von Vitamin B₁₂ bei *E. coli* (B₁₂-Mutante) sind. Ihre Aktivität ist allerdings nicht sehr groß; am wirksamsten erwies sich das aus der Monocarbonsäure mit Methylamin hervorgegangene Produkt (Hemmungsindex = 150). Derivate der Di- und Tricarbonsäuren waren fast alle völlig inert. Vorläufige Versuche an Ratten scheinen ebenfalls eine B₁₂-antagonistische Wirkung des bei *E. coli* aktivsten Analogs zu zeigen. (Biochemic. J. 62, 14 P u. 15 P [1956]). —Mö. (Rd 138)

Eine allgemeine Darstellungsmethode für α -Methylaminocarbonsäuren (VI) beschreiben F. C. Uhle und L. S. Harris. Der bei der Reaktion von Brommalonsäure-dimethylester (I) mit Methylbenzylamin erhältliche Methylbenzylamino-malonsäuredimethylester (II) liefert nach Hydrogenolyse in Eisessig und an-



schließendem Acetylieren den Acetyl-methylamino-malonester III. Dessen Na-Salz (IV), mit Na-methylat in Methanol erhältlich, stellt ein stabiles Salz dar, das mit Alkylierungsmittel (z. B. Gramin-methojodid, Benzylchlorid, 4(5)-Chlormethylimidazol) kondensiert werden kann. Die daraus durch Hydrolyse gebildeten Acetyl-methylaminosäuren V gehen beim Kochen mit Alkali oder Säure in VI über. (J. Amer. chem. Soc. 78, 381 [1956]). —Bm. (Rd 130)

Zusätzliche Carboxyl-Gruppe an der Chlorophyll-Molekel der lebenden grünen Zellen. O. Warburg und G. Krippahl konnten aus dem Chlorophyll lebender Chlorella mit NaF eine Carboxyl-Gruppe abspalten, ohne die Chlorella zu schädigen; sie erhielten pro Mol Chlorophyll 1 Mol CO₂. Wurde das Chlorophyll aus den Zellen durch Ausbleichen entfernt, so entwickelte Fluorid kein CO₂. Durch Variieren des Chlorophyll-Gehalts, das eine im gleichen Maße variierende Menge von ausgetriebenen CO₂ zur Folge hatte, bewiesen die Autoren, daß das CO₂ aus dem Chlorophyll stammt. Wäscht man nach der Austreibung des CO₂ das Fluorid aus, so wird bei Anwesenheit von O₂ das CO₂ wieder gebunden. Maßnahmen, die das Leben der Zellen hemmen, wie Behandlung mit HCN, Erhitzen der Chlorella-Suspensionen usw., hemmen auch die CO₂-Austreibung durch Fluorid. Bestimmungen des Chlors e, dessen Menge dem Carboxyl an C₁₁ des Chlorophylls proportional ist, ergaben vor und nach der CO₂-Austreibung keine Unterschiede. Chlorophyll enthält demnach in der lebenden Zelle eine weitere Carboxyl-Gruppe, die wahrscheinlich an C₁₀ gebunden ist. Der Mechanismus der CO₂-Assimilation wäre dann:



(Z. Naturforsch. 11b, 179 [1956]). —Wi.

(Rd 163)