

[γ] beträgt oberhalb 10 mg/ml 14,4 ml/g und unterhalb dieser Konzentration 8,7 ml/g. Die Ergebnisse zeigen, daß Glu-DH im assoziierten Zustand eine sehr unsymmetrische Form besitzt und beim Verdünnen in symmetrischer aufgebaute Teilchen dissoziert. Die Zahl der Bindungsstellen für DPNH, die mit Hilfe der Fluoreszenztechnik untersucht wurde, ist im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Enzymen nicht konstant. Entsprechend der Dissoziation des Enzymproteins in Untereinheiten nehmen die DPNH-Bindungsstellen zu. Zink-Ionen, die dieses Enzym sehr stark hemmen, erhöhen die Fluoreszenz des Enzym-DPNH-Komplexes. Die Komplexbildungskonstante für die relativ feste Enzym-Zink-Bindung liegt bei 10^6 l/Mol, das Äquivalentgewicht pro Zinkbindungsstelle bei 14000. Die pH-Abhängigkeit der K_m - und V_{max} -Werte für DPN^+ und Glutaminsäure zeigt, daß im pH-Bereich von 5,9–8,0 bei der enzymatisch katalysierten Glutamatoxidation Gruppen mit pk-Werten von 6,5 und 7,3 bis 7,5 beteiligt sind. Auf Grund der Aminosäureanalyse ist das kristallisierte Enzym durch einen relativ niedrigen Gehalt an Tryptophan (1,8 %) und Cystin/2 (1 %) charakterisiert. Der niedrige N-Gehalt des Proteins von 15,5 % ist bedingt durch einen Kohlenhydratanteil von etwa 10 %, der sich zu etwa 8 % aus einem Zuckeralkohol und zu etwa 2 % aus Glucose zusammensetzt.

Über die renale Manipulierung von Herzglykosiden als Ursache ihrer unterschiedlichen diuretischen Aktivität

G. Vogel, Köln

Zur Klärung der Frage, welche renalen und extrarenalen Faktoren für die unterschiedliche diuretische Wirksamkeit von Herzglykosiden verantwortlich sind, erhielten 15–20 kg schwere Bastardhunde während 2 h eine Infusion von $2,3 \times 10^{-8}$ Mol/min der Glykoside Convallatoxin, Digoxin und Digitoxin in eine A. renalis, die kontralaterale Niere diente als Kontrolle. Convallatoxin bewirkt die bekannte Natriurese und Diurese, Einschränkungen von glomerulärer Filtrationsrate und effektivem renalem Plasmafluß können eintreten. Isomolare Dosen von Digitoxin lassen diese Effekte vermissen. Vom infundierten Convallatoxin werden 16 % durch die Versuchsniere ausgeschieden. Digitoxin ist im Harn nicht nachweisbar, die Convallatoxin-Clearance ist – bezo-

gen auf die des Insulin – größer als die von Digoxin. Die Ursache der unterschiedlichen Wirksamkeit wird in der unterschiedlichen Filtrierbarkeit und Diffusibilität der Glykoside gesehen, diese wiederum ist Folge unterschiedlicher Bindungsraten an Plasmaproteine. So läßt sich an der isolierten Froschniere zeigen, daß Anwesenheit von 2 g/100 ml Serum-Albumin vom Rind den natriuretischen Digitoxineffekt aufhebt, die Convallatoxinwirkung dagegen nicht beeinflußt. Digitoxin diffundiert aus proteinhaltigen Medien (Dialyseversuche) kaum, während Convallatoxin frei diffundiert. Glykosidausscheidung und -clearance sowie die natriuretische Wirksamkeit sind der Bindungsrate an Plasmaprotein umgekehrt proportional. Die renale Manipulierung von Herzglykosiden weist demzufolge in Abhängigkeit vom Umfang der Plasmaproteinbindung beträchtliche Unterschiede auf, die sich daraus ergebenden Differenzen in Filtrierbarkeit und Diffusibilität – Penetrationsfähigkeit in die transportierenden Tubuluszellen – erklären die unterschiedlichen diuretischen und natriuretischen Aktivitäten.

Isolierung multipler Formen menschlicher Lactatdehydrogenasen

E. D. Wachsmuth und G. Pfeiderer, Frankfurt/M.

Es wurde erstmalig über Isolierung von Isozyumen der Lactatdehydrogenase, hier am Beispiel des Enzyms aus menschlichen Organen, berichtet, die kristallin gewonnen wurden. Aus Gehirn, Herzmuskel und Niere gelang eine Reindarstellung der drei am stärksten anodisch wandernden Isozyume. Bei der Isolierung folgen auf die Extraktion ein pH-Schritt, eine Calcium-Phosphat-Gel-Adsorption, eine Ammoniumsulfatfraktionierung, ein Hitzeschritt und schließlich die Rohkristallisation. Bei dieser Methode kann die prozentuale Aktivitätsverteilung der Isozyme weitgehend konstant gehalten werden. Das gewonnene Präparat wird auf einer DEAE-Sephadex-Säule durch einen NaCl-Gradienten in die einzelnen Isozyme getrennt. Die reinen Isozyme wurden kristallisiert und vier- bis fünfmal umkristallisiert. An diesen Präparaten wurden biochemische, chemische und physikalische Studien durchgeführt, die u. a. die Aussage zulassen, daß die Isozyme gleicher Ladung, aber verschiedener Organherkunft, bei Herz, Niere und Gehirn des Menschen identisch sind.

[VB 650]

R UNDSCHAU

Die Anfänge der indischen Alchemie lassen sich weiter zurückverfolgen als in anderen Kulturkreisen des Altertums. P. Ray wies nach, daß bereits in der Ayurveda-Periode die Verwendung gewisser pflanzlicher Drogen mit Vorstellungen von Zauberei, Dämonologie, Astrologie und Magie verknüpft war. Der Begriff „Ayusyani“ im Atharvaveda (etwa 1000 bis 800 v. Chr.) stellt das Sanskrit-Äquivalent des Wortes „Alchemie“ dar. Hymnen dieser Sammlung preisen die das Leben verlängernde und die Gesundheit erhaltende Wirkung bestimmter Stoffe. Bis zum Ende der Tantra-Epoche (etwa 1300 n. Chr.) wird damit die Alchemie Teil der Medizin, und nun tritt auch in Indien das Quecksilber als Panacee wie als Mittel zur Transmutation unedler Metalle in Gold in den Vordergrund. Etwa um die Zeitwende wird daher die Alchemie als „Rasayana“, als Wissenschaft vom Quecksilber, bezeichnet. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 6 L / –Ru. [Rd 363]

Zur Strahlengefährdung durch frische troposphärische Spaltprodukte stellte R. E. Lapp Überlegungen an. Die Zahlen wurden einem Beispiel entnommen, bei dem in Troy, N.Y., von einem Bombenversuch in Nevada am 26. 4. 1953 ein ungewöhnlich starker „Fallout“ auftrat. Auf Grund der Daten wird geschätzt, daß in diesem Falle 10^{-10} Curie Jod-131 je

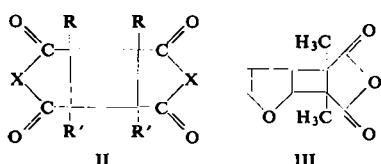
Quadratzentimeter Boden abgelagert wurde. Dem würde nach den Erfahrungen bei dem Windscale-Unfall eine Milch-Kontaminierung von 10^{-7} Curie pro Liter Milch entsprechen. Bei Kindern zwischen 6–18 Monaten ist eine Retention von 30 % des Jod-131 in der Schilddrüse zu erwarten. In dem untersuchten Fall wird die gesamte vom Jod-131 herrührende Bestrahlungsdosis für ein Individuum auf etwa 10 bis maximal 30 rad geschätzt. Die Untersuchung der damals in dem genannten Alter befindlichen Individuen auf eine etwaige statistisch signifikante Erhöhung der Schilddrüsenkrebs-Rate würde eine Grundlage liefern für die Beurteilung solcher Dosen, die nach der heutigen Kenntnis in der Gegend der Gefährdungsgrenze liegen. / Science (Washington) 137, 756 (1962) / –Sn [Rd 369]

Disauerstoff-chlortrifluorid, O_2ClF_3 , haben A. V. Grosse und A. G. Streng durch Addition von ClF an O_2F_2 bei 110 bis 140 °K dargestellt. Die feste Verbindung ist tief violett und in reiner Form bis etwa 195 °K stabil. Bei höheren Temperaturen zerfällt sie quantitativ in O_2 und ClF_3 . Diese beiden Produkte entstehen direkt, wenn man die Reaktionsbedingungen nicht sorgfältig einhält. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 11N / –Ko. [Rd 391]

Das Einfrieren von Dämpfen hochsiedender Stoffe in einer inerten Matrix gelang W. Weltner jr. und J. R. W. Warn beim Bortrioxyd. Das Prinzip der Methode ähnelt der Matrix-Isolierung freier Radikale. Im Falle hochsiedender Dämpfe mischt man den aus einer Heizkammer austretenden Dampfstrahl mit einem großen Überschuß an Argon oder Xenon und kondensiert unmittelbar anschließend auf ein auf 20°K gekühltes Fenster. Wie das IR-Spektrum des in der Matrix isolierten B_2O_3 zeigt, liegt dieses tatsächlich als eingefrorener Dampf (B_2O_3 -Moleküle) vor. Das Verfahren eignet sich zur genauen spektroskopischen Untersuchung der eingefrorenen Spezies, da Hochtemperaturstörungen (wie man sie in den Spektren heißer Dämpfe häufig beobachtet) ausgeschaltet sind. So wurden für B_2O_3 mehrere neue Banden in der Gegend von 500 cm^{-1} gefunden und zugleich gezeigt, daß die im B_2O_3 -Dampf bei ca. 1300 und ca. 1420 cm^{-1} beobachteten Emissionsbanden in Wahrheit einer festen Suspension zuzuschreiben sind. Dies führte zu einer Neuzuordnung der Banden und einer Änderung der spektroskopisch bestimmten thermodynamischen Funktionen des gasförmigen B_2O_3 . / J. chem. Physics 37, 292 (1962) / -Ko. [Rd 392]

Die Eigenschaften eines neuartigen Aluminiumhydroxyd-Pulvers vom Böhmit-Typ mit fibrillärer Kolloidstruktur („Baymal colloid alumina“) beschreiben J. Bogosh, R. J. Sippel et al. Die Einzelsysteme aus kristallinem Böhmit (Länge über 1000 \AA , Durchmesser ca. 50 \AA) sind durch Adsorption an der Oberfläche fast vollständig mit Essigsäure (3,5 Acetatgruppen/ μm^2) beladen. Beim Einbringen des Pulvers in Wasser tritt eine kolloidale Auflösung der Fibrillen ein. Das Sol zeigt hohe Viscosität und Thixotropie, besonders bei niedriger Konzentration und im pH-Bereich von 6 bis 10. Das fibrillär-disperse System bildet beim Trocknen zusammenhängende, halbdurchsichtige Filme, die in Wasser nicht mehr redispersieren und bis 1000°C temperaturfest sind. Oberhalb 350 – 450°C erfolgt die Umwandlung des Böhmits in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Erhaltung der Fibrillärstruktur. Selbstbindende Formkörper aus trockenverpreßtem Baymal-Pulver zeigen Reißfestigkeiten von 700 – 1400 kp/cm^2 und beim Überführen in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trotz 25 %igem Gewichtsverlust an Wasser und Essigsäure nur 3 % Längsschrumpfung. Die hohe spezif. Oberfläche mit $275\text{ m}^2/\text{g}$ wird von Adsorptions- und Austauschereigenschaften begleitet. Weitere für die Praxis interessante Eigenschaften sind: Positive Ionenladung unterhalb pH 5, geringe Toxizität, chemische Beständigkeit und Flammfestigkeit. / Ind. Engng. Chem., Product Res. and Development 1, 157 (1962) / -Ho. [Rd 381]

Cyclodimere des Maleinsäureanhydrids und seiner Derivate synthetisierten G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-V. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch durch benzophenon-sensibilisierte Photoreaktionen (Hg-Hochdruckbrenner, Glasapparatur, Argon; Solvens:Dioxan oder Benzol). Die photochemische Cycloaddition dieser Philodiene, die in Abwesenheit von Benzophenon (I) nicht oder nur langsam abläuft, führt zu symmetrischen Cyclobutan-Derivaten des Typs II (a: $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{O}$; b: $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{H}$ und v.v., $X=\text{O}$; c: $R=R'=\text{H}$, $X=\text{O}$; d: $R=R'=\text{CH}_3$, $X=\text{NH}$; e: $R=R'=\text{H}$, $X=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$; f: $R=R'=\text{H}$, $X=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$). Mit besonders guter Quantenausbeute (0,9 bez. auf Benzpinakon-Bildung

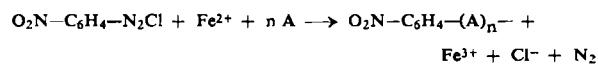


in Isopropanol) wurde das photodimere Inden, Cyclobutadien (Fp = 113°C , Ausb. 98,5 %), erhalten. Die photosensibilisierte Addition des Dimethylmaleinsäureanhydrids an Furan findet überraschenderweise in α,β -Stellung statt und führt zum 6,7-Dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]-hepten-(2)-dicarbonsäure-(6,7)-anhydrid (III) (Fp = 153°C). Analog ent-

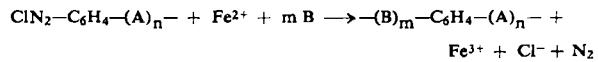
standen die Addukte von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Äthylvinyläther und von Inden an Cumarin. Die dehydrierende Wirkung des angeregten I, die sonst z. B. zur Bildung des Dioxan-Addukts von I führt, wird in Gegenwart der genannten Philodiene unterdrückt. / Chem. Ber. 95, 1642 (1962) / -Ku. [Rd 368]

Die papierchromatographische Identifizierung von Substanzen mit fast gleichen R_f -Werten gelang F. Vester und W. Reiter. ^{14}C -markierte Testsubstanzen, deren Mengen unter der chemischen Nachweisgrenze liegen, deren spezifische Aktivitäten (etwa 5 bis 10 mCi/mM) jedoch zur Autoradiographie ausreichen, werden simultan mit dem zu trennenden Gemisch auf dem gleichen Startpunkt aufgetragen. Dadurch werden alle Fehlerquellen beseitigt, die durch das Parallel-lauflassen der Vergleichssubstanzen entstehen können. Bei dem Vergleichen des angefärbten Chromatogrammes mit seinem Autoradiogramme schließen daher schon geringste Abweichungen von Form oder Lage der Flecken die Identität aus. Zur Autoradiographie wird die Verwendung des Gevaert-Filmes Structurix D 10 empfohlen. / Experientia (Basel) 18 385 (1962) / -Re. [340]

Eine interessante Synthese von Block-copolymeren haben russische Chemiker ausgearbeitet. Als Initiator dient ein aromatisches Diazonium-Salz in Gegenwart eines Reduktionsmittels. Das Diazonium-Salz enthält außerdem eine Amino-Gruppe oder einen in $-\text{NH}_2$ überführbaren Substituenten, z. B. $-\text{NO}_2$:

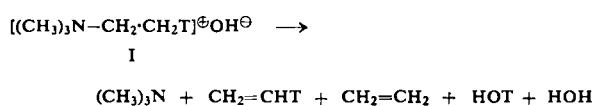


(A = Monomereinheit). Das entstandene Blockpolymere besitzt an einem Ende eine Nitrophenyl-Gruppe, die zu $-\text{NH}_2$ reduziert und anschließend diazotiert werden kann. Das polymere Diazonium-Salz wird als Initiator für ein zweites Monomeres B verwendet; es entsteht das Block-copolymeren:

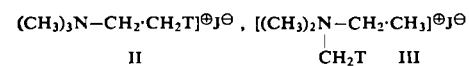


Die Polymerisation kann in wässriger Lösung, Emulsion oder in organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden. Die Werte von n und m lassen sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen oder durch Zugabe von Kettenwachstumsregulatoren kontrollieren. / Yu. G. Kryazhev u. Z. A. Rogovin, Vysokomolekulyarnyye soyedineniya 4, 783 (1962) / -Ko. [Rd 341]

Den Hofmann-Abbau Tritium-markierter quartärer Ammonium-Salze studierten F. Weygand, H. Daniel und H. Simon. Die Zersetzung des Trimethyl-äthyl[2-T]-ammoniumhydroxyds (II) ergab sowohl im Vakuum bei 40°C als auch in Glykol bei 180°C oder mit Heißdampf nicht-radioaktives Trimethylamin, was reine β -Eliminierung beweist.

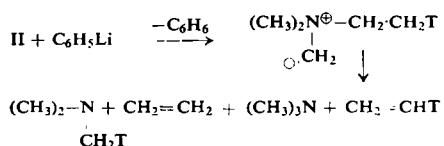


Trimethyl-äthyl[2-T]-ammoniumjodid (II) und Trimethyl-[T]-äthylammoniumjodid (III) wurden ferner dem modifizierten Hofmann-Abbau mit Phenyl-lithium (2 Mol) in Äther unterworfen. Die Versuche mit II führten zu praktisch tritiumfreiem Benzol und zu Trimethylamin, das ca. 80 % der mög-



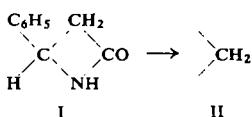
lichen Tritium-Aktivität enthält. Daraus folgt, daß primär das Proton von einer Methylgruppe abgespalten wird und

der Abbau sich als α',β -Eliminierung vollzieht. Das Olefin enthält relativ wenig Tritium, was auf einen auffallend gerin-



gen Isotopeneffekt hinweist. Das gleiche Verhalten zeigt auch das homologe Trimethyl-n-propyl[2-T]-ammoniumjodid beim Behandeln mit Phenyl-lithium. Die Versuche mit III lieferten Äthylen, das nicht radioaktiv markiert ist. / Liebigs Ann. Chem. 654, 111 (1962) / -Sk. [Rd 301]

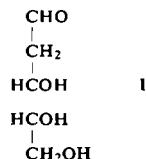
2-Phenylazetidin und dessen N-Derivate synthetisierten *E. Testa, L. Fontanella und V. Aresi* für pharmakologische Untersuchungen. LiAlH₄-Reduktion von 2-Phenylazetidinon-(4) (I), erhalten aus β -Amino- β -phenylpropionsäureäthylester und CH₃MgJ (23 % Ausbeute), gab mit 61 % Ausbeute 2-Phenylazetidin (II), ferner als Nebenprodukt 3-Amino-3-



phenylpropanol (5%). II, C₉H₁₁N, Kp_{2,5} 76–78°C, eine Base mit pk 9,5, ist mit Säureanhydriden acylierbar. Die N-Acyl-Derivate sind ohne Ringspaltung glatt mit LiAlH₄ zu

N-Alkyl-2-phenylazetidinen reduzierbar. N-Alkyl-Derivate lassen sich auch durch Einwirkung von Alkychlорid auf die benzolische II-Lösung in Gegenwart von $(C_2H_5)_3N$ herstellen. In salzsaurer Lösung bildet II mit NaO CN leicht 2-Phenyl-1-carbamoylazetidin. II und Formaldehyd-NaHSO₃ geben die 1-Methansulfonsäure (Na-Salz). Phenylisocyanat führt zu 2-Phenyl-1-phenylcarbamoylazetidin. Im ganzen gesehen sind II und seine Derivate bei chemischen Umsetzungen etwas weniger beständig als die 3-mono- bzw. 3,3-disubstituierten Azetidine. / Liebigs Ann. Chem. 656, 114 (1962) / - Ma. [Rd 358]

Den Abbau von α -Desoxy-D-hexosen zu α -Desoxy-D-pentosen mit Pb-Tetraacetat untersuchte G. Rembarz. 3-Desoxy-D-mannose verbraucht in Methanol rasch 1 Mol Pb-Tetraacetat unter Bildung von 2-Desoxy-D-ribose (I) als Sirup mit 60 % Ausbeute (chromatographisch einheitlich); Anilid,



Fp 174°C. Die primär entstehende 4-Formyl-2-desoxy-D-ribose wird bei der Aufarbeitung verseift. 3-Desoxy-D-galaktose liefert nach dem gleichen Verfahren 2-Desoxy-D-xylose; α -Benzylphenylhydrazone, Fp 115–117°C, $[\alpha]_D = +13,1^\circ$ (c = 1,1, Pyridin). / Chem. Ber. 95, 1565 (1962) / –Ma.

LITERATUR

Liquid-Liquid Extraction, Theory and Laboratory Practice,
von L. Alders. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-Lon-
don-New York-Princeton 1959. 2. Aufl. [1], XII, 209 S.,
112 Abb., 26 Tab., geb. £ 2.2.6d.

Das Werk beginnt mit einer Behandlung der graphischen Darstellung der Löslichkeitsbeziehungen in binären und ternären Gemischen. Dabei werden kurz die experimentellen Methoden zur Ermittlung der grundlegenden Daten erwähnt. Den Hauptteil des Buches bildet dann eine Besprechung folgender Extraktionsschemata: Mehrfaches, schubweises Ausschütteln („cross-current extraction“), Gegenstrom-Extraktion eines flüssigen Gemisches mit einem oder mit zwei Lösungsmitteln, Extraktion mit Rückfluß. Dabei liegt das Hauptgewicht auf der Berechnung der erzielbaren Trenneffekte und den daraus zu ziehenden Folgerungen. Nicht behandelt werden die apparativen Fragen, die Theorie des Stoffübergangs, spezielle Prozesse. Überdies beschränkt sich das Buch auf die Probleme, die dem Autor bei seinen langjährigen Forschungsarbeiten in der Erdölindustrie begegnet sind. So dienen nur die Trennungen von Gemischen organischer Nichtelektrolyte als Beispiele; über die chemischen Einflüsse auf die Spezifität eines Extraktionsvorgangs wird allgemein gar nichts und selbst mit Bezug auf jene Stoffgruppe nur wenig gesagt. Der Titel des Buches müßte also eigentlich etwas eingeschränkt werden.

Der Text ist mit Sorgfalt und großem Bemühen um Klarheit verfaßt. Die Rechnungen sind leicht verständlich. Das Werk wird also auch in der Hand des Studenten Nutzen bringen.

Der Verfasser verwendet begreiflicherweise die in der angelsächsischen Erdölindustrie entstandene, z.T. recht willkürliche und mißverständliche Nomenclatur (z. B. *extract/raffinate*, *extraction/washing*), die bei anderen Stoffsystmen oft gar nicht paßt. Das zeigt erneut, wie dringlich hier eine Vereinheitlichung auf internationaler Basis ist.

The Pyrimidines, von D. J. Brown; Bd. XVI der Reihe „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, a Series of Monographs, herausgeg. von A. Weissberger. Interscience Publishers, New York-London 1962. 1. Aufl., XXV, 774 S., geb. £15.00 d.

In dem Werk von *D. J. Brown* aus der Schule von *Adrien Albert*, Canberra, liegt die bisher umfassendste Monographie über Pyrimidine vor. Es beschreibt deren Chemie und die ihrer Derivate, unter weisem Verzicht auf die Einbeziehung biochemischer und pharmakologischer Aspekte; es werden bewußt die praktischen vor den theoretischen Gesichtspunkten berücksichtigt.

Aufbau und Gliederung sind vorzüglich; bewundernswert hat es der Autor verstanden, eine glückliche Kombination von Lehr- und – vor allem – Nachschlagebuch zu schaffen. Die übersichtliche Anordnung und die vielen Rückverweisungen in den einzelnen Kapiteln bewirken einen festen Zusammenhalt des Ganzen, so daß man sich leicht zurechtfindet. So gelangt man schnell und ohne Schwierigkeit zu einem Überblick etwa über die Verwendung von Malonamiden zu Pyrimidin-Synthesen und über beliebige andere Fragen, was bisher sehr mühsam war.

Meisterhaft bereitet das I. Kapitel „Introduction to the Pyrimidines“ auf die folgenden vor. Zwei weitere schildern die synthetischen Methoden, die ja auf diesem Gebiet besonders übersichtlich sind. In den Kapiteln IV–XII werden die Derivate, ihre Gewinnung und ihre Eigenschaften beschrieben. Das besonders begrüßenswerte XIII. Kapitel behandelt Ionisation und Absorptionsspektren der Pyrimidine. – Pyrimidiniumsalze werden nur streifend erwähnt (S. 18/19, 117 und 359), offenbar ist so gut wie nichts über sie bekannt. Das könnte sich in naher Zukunft ändern, seit das Pyrimidin selbst nun durch *H. Bredereck* so viel leichter zugänglich geworden ist.

Es folgen als Anhang eine systematische Übersichtstabelle über Pyrimidine (122 Seiten) und die zugehörigen fast 2200

[1] Vgl. Angew. Chem. 32, 634 (1960).