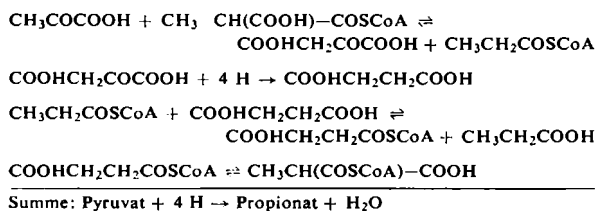


Enzym-Biotin- $^{14}\text{CO}_2$ wurde nach Reaktion 3b dargestellt. Das enzymgebundene $^{14}\text{CO}_2$ war labil, konnte jedoch durch Veresterung mit Diazomethan stabilisiert werden. Proteolytischer Abbau des Methylierungsprodukts mit Pronase lieferte radioaktives N-Carbomethoxy-Biotin, welches durch Biotinidase zu radioaktivem 1'-N-Carbomethoxy-biotin und Lysin hydrolysiert wurde. Mit diesen Versuchen wurde nachgewiesen, daß das Biotin in der Transcarboxylase mit Lysin verbunden ist und durch Bindung der Kohlensäure am 1'-N als Carboxyl transferierendes Agens dient (und nicht durch Übertragung der Carboxylgruppe C-2' im Harnstoffring wie *Wakil* angenommen hat). Das Gleichgewicht der Reaktion 3b begünstigt die Bildung des carboxylierten Biotinenzym.

Ein drittes Enzym der Propionsäure-Gärung: die Methylmalonyl-CoA Isomerase, das Reaktion 4 katalysiert, wurde



isoliert und der Mechanismus der Isomerisierungsreaktion durch massenspektroskopische Analyse des aus gleichen Teilen $^{13}\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})^{13}\text{COSCoA}$ und $^{12}\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})^{12}\text{COSCoA}$ entstandenen Succinyl-CoA untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß die Übertragung der COSCoA-Gruppe auf *intramolekularem* Weg erfolgt. Die Rolle dieser Reaktionen in der Propionsäure-Gärung sind:



Die Fixierung von CO_2 durch Reaktion 1 führt zusätzlich zur Bildung von Bernsteinsäure. [VB 678]

RUNDSCHAU

Gläser variabler Lichtdurchlässigkeit, die im Sonnenlicht sofort dunkel, im Schatten aber rasch wieder durchlässig werden, haben *A. J. Cohen* und *H. L. Smith* entwickelt. Solche Gläser können sehr verschiedenartige Grundzusammensetzungen (auch handelsübliche Formulierungen) aufweisen; sie müssen etwa 100 ppm Cer(III) oder Europium(II) enthalten und unter reduzierenden Bedingungen dargestellt werden. Im Spektrum zeigen sich Absorptionsbanden mit $\lambda_{\text{max}} = 3150 \text{ \AA}$ (für Ce(III)) bzw. 3325 \AA (für Eu(II)), während das unbelichtete Glas im Sichtbaren nur wenig absorbiert. Beim Belichten mit Sonnenlicht wird der UV-Anteil absorbiert, wobei zugleich Photoelektronen auf benachbarte Farbzentren übertragen werden. Diese absorbieren im Sichtbaren (λ_{max} bei etwa 5700 \AA) und bewirken die Dunkelfärbung des Glases. Die Farbzentren sind metastabil und zerfallen in wenigen Sekunden; bei Dauerbestrahlung bildet sich jedoch eine Gleichgewichtskonzentration an Farbzentren aus, und die Farbe des Glases verblaßt erst beim Abschalten des aktivierenden Lichtes. Nach längerem Gebrauch nimmt die Intensität der UV-Absorption und damit auch die des optischen Pumpeffektes ab, offenbar bedingt durch eine Oxydation des Ce(III) zu Ce(IV) bzw. des Eu(II) zu Eu(III). Durch Belichten mit Licht der Wellenlänge 2537 \AA läßt sich jedoch der ursprüngliche Zustand wieder herstellen. / *Science* (Washington) 137, 981 (1962) / -Ko. [Rd 406]

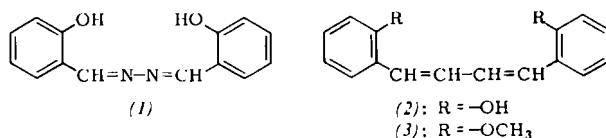
Als Behältermaterial für höchste Temperaturen können nach *A. v. Grosse*, *H. W. Leutner*, *W. J. Murphy* und *C. S. Stokes* geschmolzene Metalloxyde dienen. Die „Behälterform“ wird durch rasche Rotation erzielt. Zur Beheizung eignet sich eine mit Helium oder Argon betriebene Plasmadüse. Ein auf diesem Prinzip beruhender Zentrifugalofen besteht aus einem Stahlzylinder von etwa 12 cm Durchmesser, der von einem Wassermantel umgeben ist. Das Stahlrohr ist mit Isoliermaterial (Aluminiumoxyd, Kohlenstoff o. ä.) gefüllt; der Reaktionsteil besteht aus mehreren coaxialen Rohren aus dem betr. Metalloxyd oder auch Graphit. Der Ofen rotiert mit 500 bis 1500 U/min. Der Plasmastrahl erreicht Temperaturen von 10000 bis 17000°K. Ein Al_2O_3 -Rohr schmolz in dem Ofen in 5 min. Ein Aluminium-Draht verdampfte in wenigen sec. Außer Al_2O_3 (Flüssigkeitsbereich etwa 2288–3800°K) können z. B. ZrO_2 (—3000–4600°K) und ThO_2 (—3300 bis 4700°K) geschmolzen werden. Voraussetzung für das Verfahren ist, daß das zu untersuchende Material spezifisch leichter als das Behältermaterial ist. / *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3209 (1962) / -Ko. [Rd 407]

Übergangsmetallkomplexe des Perfluorbutin-(2) stellten *J. L. Boston*, *D. W. A. Sharp* und *G. Wilkinson* dar. Perfluorbutin-(2) (1) reagiert bei 100–200°C mit Eisenpentacarbonyl zu

Tetrakis-(trifluormethyl)-cyclopentadienon-eisentricarbonyl (2) (orange-gelbe Kristalle; sublimiert im Vakuum bei 60°C, löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln; ist unter Luftausschluß stabil). Dikobaltoctacarbonyl und Di- π -cyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl geben mit (1) die kristallinen Verbindungen $\text{C}_4\text{F}_6\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{C}_4\text{F}_6$, in denen die Perfluorbutin-(2)-Gruppe unverändert vorhanden ist. Mit π -Cyclopentadienyl-kobaltdicarbonyl liefert (1) π -Cyclopentadienyl-tetrakis-(trifluormethyl)-cyclobutadien-kobalt (3) (rote Kristalle, die in polaren organischen Lösungsmitteln mäßig löslich sind). (3) sublimiert oberhalb 100°C im Vakuum und ist gegen Sauerstoff unempfindlich. Manche Metallkomplexe polymerisieren (1) zu Hexakis-trifluormethyl-benzol oder zu hochpolymerem $(\text{C}_4\text{F}_6)_n$. Beispielsweise gibt Bis-acrylnitril-nickel bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck beide Polymerisationsprodukte nebeneinander. / *J. chem. Soc. (London)* 1962, 3488 / -Ko. [Rd 408]

Stellenweise Unordnung in Polymer-Kristallen untersuchte *D. H. Reneker*. Bei Polyäthylen ist es möglich, eine verhältnismäßig einfache Störung zu beschreiben, die durch das Drehen eines gestreckten Segmentes des Moleküls um 180° um die Molekülachse und das Einpressen einer weiteren $-\text{CH}_2$ -Einheit in den gestörten Bereich nahe der Drehung entsteht. Diese begrenzte, bewegliche und gestörte Stelle wird „stellenweise Unordnung“ (*point dislocation*) genannt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 5U / -Do. [Rd 412]

Über fluoreszierende aromatische Azine. Aromatische Azine vom Typ des Salicylaldazins (1) fluoreszieren im sichtbaren Spektralbereich bei UV-Bestrahlung der festen Substanzen oder der Lösungen in Toluol. Die Fluoreszenz wird auf die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken zurückgeführt.



O. Westphal et al. haben die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Azine und einiger Butadien-Derivate (2,3) untersucht. Die Fluoreszenzfähigkeit der aromatischen Azine hängt vom Grade der Protonierung der Azingruppe ab; die ungewöhnlich große *Stokes*sche Verschiebung bei den in o-Stellung zur Azingruppe hydroxylsubstituierten Verbindungen ist auf einen innermolekularen Protonenübergang im angeregten Elektronenzustand zurückzuführen. Zur Gewinnung der symmetrischen Azine sind die üblichen Verfahren

geeignet. Unsymmetrische Azine erhält man durch Umsetzung der Hydrazone mit Aldehydanilen in absoluten Lösungsmitteln oder - soweit die verwendeten Hydrazone beständig sind, wie z. B. das 2,2'-Dihydroxy-benzophenonhydrazon oder das Salicyl-dihydrazon - direkt durch Umsetzung mit entspr. Aldehyden und Ketonen. Die Darstellung von 1,4-Di-(o-hydroxy-phenyl)-butadien-(1,3) (2) gelingt durch Überführung von 2-Hydroxy-phenyl-acetylen in das Diacetylen-Derivat und dessen partielle Hydrierung. Das 1,4-(o-Methoxyphenyl)-butadien-(1,3) (3) kann durch Umsetzung von 2-Methoxy-benzaldehyd mit Acetylen-dimagnesiumbromid, partielle Hydrierung des entstandenen Acetylen-glykols und anschließende Eliminierung der Hydroxylgruppen mit P_2J_4 /Äther erhalten werden. / Liebig's Ann. Chem. 657, 39, 52, 64 (1962) / -Wf. [Rd 414]

1.1'-Bis(5-phenyltetrazol), das erste N,N'-verknüpfte Bis-tetrazol, synthetisierten H. Behringer und H. J. Fischer. Dibenzhydraziddichlorid (1) liefert mit Metallaziden das von Stolle et al. beschriebene Dibenzhydraziddiazid (2), das aber keine Neigung zur Cyclisierung zeigt. Mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform bei Raumtemperatur gibt (1) das bisher unbekannte N(5-Phenyltetrazolyl-(1))-benzimidchlorid (3) (85 % Ausb.; Fp = 74–75°C). 3 Stunden mit 5 n KOH unter Rückfluß erhitzt gibt (3) 1-Benzylamino-5-phenyltetrazol, das nach weiteren 30 h Kochen zur Hälfte in Benzoesäure und 5-Phenyltetrazol verseift wird. Der zweite Tetrazolring kann in (3) nicht durch weiteres Azid aufgebaut werden. In zwei Stufen wird (3) deshalb mit Hydrazinhydrat zum N-(5-Phenyltetrazolyl-(1))-benzimidhydrazid umgesetzt (90 % Ausb.; Fp = 118–120°C) und mit Natriumnitrit in 98 % Ausbeute zum 1.1'-Bis-(5-phenyltetrazol) überführt (Zers. 120 bis 121°C). Lösungen des Bis-tetrazols zersetzen sich während 30 min bei 50°C merklich. IR-spektroskopisch wurde intermediär die Azidbande beobachtet. Einer der Tetrazolringe bleibt erhalten. Das Diazid (2) ist unter diesen Bedingungen stabil und kann selbst nach 2½ h Erwärmen auf 79°C zu 88 % zurückgewonnen werden. / Chem. Ber. 95, 2546 (1962) / -W. [Rd 415]

2-Benzyl-5,7-dinitro-thiazolo(5,4-b)chinolon(9), das erste in 9-Stellung substituierte Thiazolochinolin, synthetisierten J. Dénes, M. Fărcășan und G. Ciurdu. 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure wird mit 2-Benzyl-5-aminothiazol in warmem Äthanol zur 3,5-Dinitro-N-(2-benzyl-thiazolyl-(5))-anthranilsäure kondensiert (Ausb. 62%; Fp = 204°C). Im Sinne einer klassischen Acridon-Synthese wird mit Phosphoroxychlorid der Ring zum Thiazolochinolon geschlossen (Ausb. 58%; Fp = 238 bis 239°C). Die Substanz bildet ein Hydrochlorid, aber auch Silber-, Kalium- und Piperidiniumsalze (Fp = 216 bis 217°C; Zers.). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid das N-Methylderivat des Chinolons (Ausb. 28%; Fp = 233–235°C). / Chem. Ber. 95, 2511 (1962) / -W. [Rd 416]

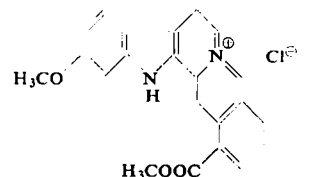
Die Photolyse von o-Dijodbenzol untersuchten J. A. Kampmeier und E. Hoffmeister. Während in Cyclohexan-Lösung Jodbenzol als Hauptprodukt anfiel, lieferte die Photolyse in benzolischer Lösung 2-Jodbiphenyl. In Gegenwart von Tetracyclon erhielten die Autoren etwa 10 % 1,2,3,4-Tetra-phenylnaphthalin, dessen Bildung das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol demonstriert. (J. Amer. chem. Soc. 84, 3787 (1962)). Zu einem entsprechenden Ergebnis war bereits H. Günther (Dissertation Heidelberg 1961) gekommen. / -G. [Rd 432]

Erste Möglichkeiten einer Virus-Chemotherapie zeichnen sich ab. R. Thiel und A. Wacker gelang es, eine durch Viren verursachte Erkrankung der Augen-Hornhaut nach einem Verfahren zu heilen, das zuerst von H. E. Kaufman angewendet worden war. In das erkrankte Auge wird mehrmals täglich eine 0,1-proz. wäßrige Lösung von Joduracil-desoxyribosid geträufelt. Das Virus baut das „falsche“ Nucleosid an Stelle des natürlichen Thymins in seine Nucleinsäure ein. Dadurch

wird seine Vermehrungsfähigkeit gestört, und das Virus wird lichtempfindlich, so daß es sich durch mehrmaliges Bestrahlen des Auges mit einer speziellen Tageslichtlampe töten läßt. / Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild., Heft 11 (1962) / -Hg. [Rd 413]

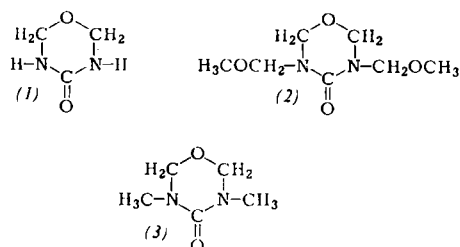
Über weitere Insektenabwehrstoffe der Carabiden haben H. Schildknecht und K. H. Weis berichtet. Bei allen untersuchten 19 Laufkäferarten der Unterfamilie Carabinae und bei 6 untersuchten Arten der Unterfamilie Harpalinae wurde der Wehrstoff als ein Gemisch von Methacrylsäure (87 bis 94 %) und dessen nächsthöherem Homologen, der Tiglinsäure (6 bis 13 %) identifiziert. Im Pygidialdrüsen-Sekret des Gelbrandkäfers (*Dytiscus marginalis* L.) wurden neben Benzoesäure p-Hydroxybenzaldehyd und p-Hydroxybenzoesäure-methylester gefunden, die der Schwimmkäfer bei seiner Winterruhe im Schlamm schmutziger Gewässer zur Abwehr von Mikroorganismen benötigt. Im Abwehrsekret von *Oceoptoma thorica* L., *Silpha obscura* L. und *Phosphuga atrata* konnte als einziger flüchtiger Bestandteil Ammoniak nachgewiesen werden. Der zur Abwehr aus dem Pygidium ausgestoßene Tropfen des zuletzt genannten Aaskäfers ist in der Hauptsache eine 4,5-proz. wäßrige Ammoniaklösung. / Z. Naturforsch. 17b, 439, 448 und 452 (1962) / -Ho. [Rd 417]

Die Totalsynthese von Alstonilin, einem leuchtend roten Alkaloid aus *Alstonia constricta* F. Muell, gelang Y. Ban und M. Seo. 3-Keto-4-cyano-5-methyl-5,6,7,8-tetrahydro-2H-isochinolin wurde unter N_2 mit 75 % H_2SO_4 bei 175–180°C hydrolysiert und decarboxyliert zur 3-Keto-5-methyl-Verbindung (farbl. Nadeln, Fp = 126–127°C), die mit $POBr_3$ im geschlossenen Rohr bei 160–170°C in 3-Brom-5-brom-methylisochinolin (hellgelbe Nadeln, Fp = 157–158°C)



überführbar ist. Die 5-Brommethyl-Gruppe ist mit SeO_2 zur Carboxyl-Gruppe oxydierbar und die Säure in den Methylester $C_{11}H_8NO_2Br$ (farbl. Nadeln, Fp = 123°C) überführbar, der mit 3-(2-Bromäthyl)-6-methoxyindol beim Erhitzen in Toluol unter N_2 auf 90–95°C zu Alstonilin, I, reagiert. I gibt ein Picrat (rote Platten, Fp = 291°C (Zers.)) das mit dem des Naturproduktes übereinstimmt. / J. org. Chem. 27, 3380 (1962) / -De. [Rd 370]

Uron, Tetrahydro-4H-1,3,5-oxadiazinon-(4), einen cyclischen Harnstoff, synthetisierten M. T. Beachem, J. C. Oppelt, F. M. Cowen, P. D. Schickedantz und D. V. Maier. Uron (1), der Grundkörper einer als Urone bezeichneten Klasse cyclischer Harnstoffe, wurde durch Hydrolyse von N,N'-Bis-(methoxymethyl)-uron (2) in verd., wäßriger, Dimedon enthaltender



Lösung erhalten (Fp = 170–171°C, Nadeln). N,N'-Dimethyluron (3) entstand durch Hydrogenolyse von (2) in Gegenwart von Raney-Ni. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 98Q / -Ma. [Rd 396]