

scheinlichkeit  $W(X)dX$  ermitteln, mit welcher die Abmessung eines herausgegriffenen Knäuels in einer beliebig gewählten Richtung, etwa der  $x$ -Richtung, einen Wert annimmt, der zwischen  $X$  und  $X+dX$  liegt (Fig. 1). Es ergibt sich:

$$W(X)dX = \frac{16}{\pi^2} \frac{B}{X^3} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{B}{X^2}(2n+1)^2} \left( \frac{2B}{X^2}(2n+1)^2 - 1 \right) dX$$

wobei für  $B = \frac{\pi^2}{6} \bar{h}^2 = \frac{\pi^2}{6} NA^2$  zu setzen ist.

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Fig. 2 als punktierter Linienzug angegeben. Für den Mittelwert  $\bar{X}$  folgt:  $\bar{X} = \bar{h} = 0,92 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,92 \sqrt{NA^2}$ . Die mittlere Dicke  $\bar{X}$  gelöster Fadenknäuel ist also gerade so groß wie der mittlere Betrag  $\bar{h}$  des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens (Fig. 1).

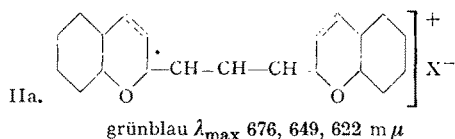
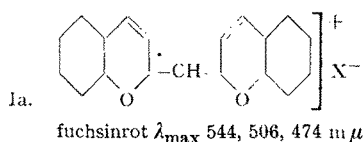
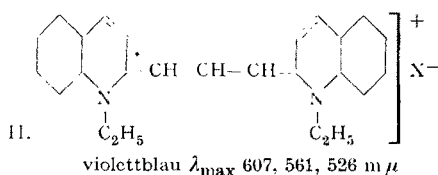
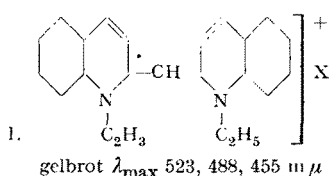
HANS KUHN.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Basel, den 17. März 1945.

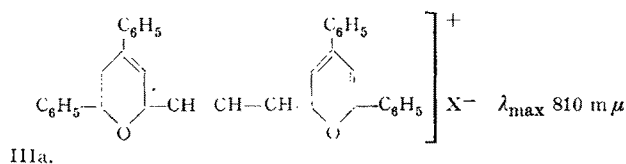
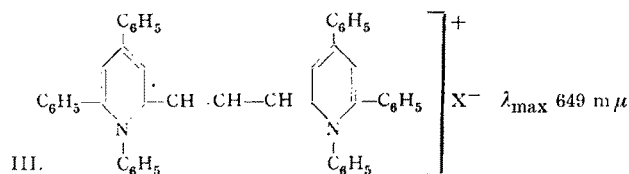
## Über Pyrylocyanine und Thiopyrylocyanine

Obwohl schon länger bekannt ist, daß  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständige Methylgruppen in Pyryliumsalzen ähnlich wie in Pyridiniumsalzen reaktionsfähig sind, ist das Gebiet der Pyrylocyanine erst verhältnismäßig spät erschlossen worden (seit 1930 von R. WIZINGER mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern). Da das Material hauptsächlich in Dissertationen niedergelegt, aber noch nicht in extenso veröffentlicht ist, sei hier ein kurzer Überblick gegeben.

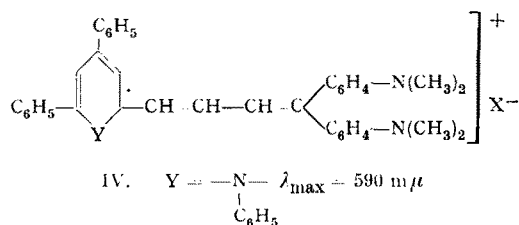
Die Pyrylocyanine werden im wesentlichen nach den gleichen Methoden dargestellt wie die Pyridinocyanine. Sie absorbieren aber bei wesentlich längeren Wellen als diese z. B.:



Bei den Monomethinen I und Ia beträgt die bathochrome Wirkung des —O-Ringschlusses rund 20 m $\mu$ , bei den Trimethinen II und IIa bereits rund 70—80 m $\mu$ . Noch wesentlich größer ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen beim Trimethin IIIa gegenüber III, nämlich rund 160 m $\mu$ :

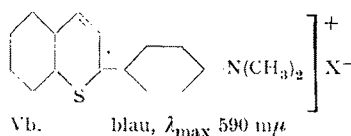
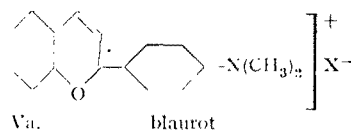
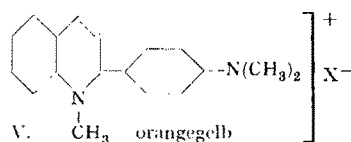


Noch erheblich stärkere Effekte — rund 260 m $\mu$  — sind in der Reihe der unsymmetrischen Methin-Farbstoffe zu beobachten, z. B. bei IV und IVa.

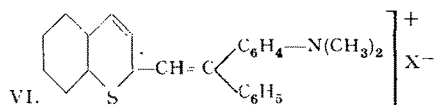


Absorptionen im langwelligen Ultrarot sind im Gebiet der Pyrylocyanine sehr häufig.

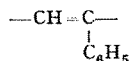
Einen noch stärkeren bathochromen Effekt als der —O-Ringschluß bewirkt der —S-Ringschluß in den Thiopyryliumsalzen bzw. Thiopyrylocyaninen. Dies zeigt sich schon in der Gegenüberstellung der einfach gebauten Farbsalze:



Noch auffallender ist die farbvertiefende Wirkung des —S-Ringschlusses bei den Thiopyryliumsalzen mit ungesättigter Seitenkette, z. B. bei

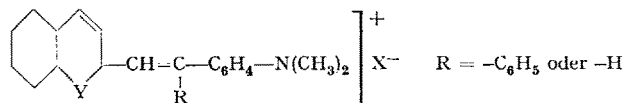


Das Maximum liegt bereits im Ultrarot bei 832  $m\mu$ . Es ist gegenüber demjenigen des gleichgebauten Pyrilyumsalzes um rund 110  $m\mu$  nach längeren Wellen verschoben und gegenüber demjenigen des N-Methylchinoliniumfarbsalzes sogar um rund 300  $m\mu$ . Der Vergleich von VI mit Vb zeigt, daß die Einfügung der Styrylgruppe



eine Farbverschiebung um rund 240  $m\mu$  hervorgebracht hat. Eine so starke optische Wirkung einer Doppelbindung ist bisher noch nie beobachtet worden. Bei den Diphenylpolyenen bewirkt eine Doppelbindung eine bathochrome Verschiebung von rund 20  $m\mu$ , bei den Pyridino- und Pyrlocyaninen eine solche von 100 oder maximal 160  $m\mu$ .

Vergleicht man die auxochromfreien Grundkörper mit den auxochromhaltigen Farbsalzen, so ergibt sich, daß die Thiopyrilyumsalze sehr viel stärker auf Auxochrome ansprechen als die Pyrilyum- oder gar die Pyridiniumsalze. So beträgt bei Verbindungen des Typus:



die optische Wirkung der Dimethylaminogruppe für

Y = ---NCH <sub>3</sub> ---	rund 100 $m\mu$
Y = ---O---	rund 250 $m\mu$
Y = ---S---	rund 360 $m\mu$

Die Untersuchung wird fortgesetzt (bisherige Mitarbeiter: A. BELLEFONTAINE, O. BURGER, Frl. A. GRÜNE, E. JACOBI, H. LORENZ, A. LUTHIGER, O. RIESTER, W. STEVENS).

R. WIZINGER

Chemisches Institut der Universität, Zürich, den 23. März 1945.

### Über den enzymatischen Abbau von Monoamino-dicarbonsäure-Derivaten

In mehreren Schlangengiften findet sich ein als Ophio-*l*-aminosäure-oxydase (Ophio-oxydase) bezeichnetes Ferment<sup>1</sup>, das alle bisher untersuchten optisch aktiven

<sup>1</sup> E. A. ZELLER, Helv. physiol. Acta 2, C 33 (1944).

E. A. ZELLER und A. MARITZ, Helv. chim. Acta 27, 1888 (1944).

*l*- $\alpha$ -Monoamino-monocarbonsäuren oxydativ desaminiert. Die Gegenwart einer zweiten Amino- oder Carboxylgruppe verhindert die Angreifbarkeit der Aminosäure durch die Schlangengifte. Der störende Einfluß der zweiten Aminogruppe kann durch deren Umwandlung in ein Säureamid beseitigt werden. So werden wohl *l*-Citrullin und Benzoyl-*l*-Lysin, aber nicht *l*-Ornithin und *l*-Lysin in Gegenwart der Ophio-oxydase abgebaut<sup>1</sup>.

Ähnliches gilt für die Monoamino-dicarbonsäure. Nehmen wir statt *l*-Asparaginsäure und *l*-Glutaminsäure, die bisher in keinem der vielen Versuche eine meßbare Oxydation erfuhren, *l*-Asparagin und *l*-Glutamin<sup>2</sup>, so kann im Warburg-Manometer ein deutlicher Sauerstoffverbrauch festgestellt werden, der im Vergleich mit den meisten andern Aminosäuren verhältnismäßig gering ist (20–80 Kubikmillimeter Sauerstoff pro Stunde und pro 1 Milligramm trockenes Kobra- oder Aspisgift). Da im Glutathion die  $\gamma$ -ständige Carboxylgruppe der Glutaminsäure als Peptidgruppe vorliegt, so ist auch bei diesem die Voraussetzung für eine Reaktion mit der Ophio-oxydase erfüllt ( $Q_{O_2} = 120$  für Kobragift).

Durch Fütterungsversuche mit N<sub>15</sub> wurde gezeigt<sup>3</sup>, daß der Umsatz von Glutathion (turnover) in der Leber innerhalb 2 Stunden 22,3% erreichen kann. Da überdies die Ophio-oxydase nicht nur im Schlangengift vorkommt, sondern auch in Leber und Lunge von Ringelnattern<sup>4</sup>, und ein sehr nahe verwandtes Ferment in Leber und Niere der Ratte<sup>5</sup>, muß inskünftig mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der Stoffwechsel der Glutaminsäure zum Teil über das Glutathion und eine *l*-Monoamino-monocarbonsäure-oxydase geht.

E. A. ZELLER und A. MARITZ

Aligena, Aktiengesellschaft, Wissenschaftliche Laboratorien, Basel, den 23. März 1945.

<sup>1</sup> E. A. ZELLER und A. MARITZ, Helv. chim. Acta 28, 365 (1945).

<sup>2</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Leuthardt (Genf) für die Überlassung von *l*-Glutamin.

<sup>3</sup> H. WAELECH und D. RITTENBERG, Science 90, 423 (1939).

<sup>4</sup> E. A. ZELLER und A. MARITZ, Verhandl. Schweiz. Verein. Physiol.- u. Pharmakolog. 29. 1. 45; Helv. physiol. Acta 3 C (1945) im Druck.

<sup>5</sup> M. BLANCHARD, D. E. GREEN, V. NOCITO und S. RATNER, J. Biol. Chem. 155, 421 (1944).

## Bücherbesprechungen - Comptes-rendu des publications Resoconti delle pubblicazioni - Reviews

### «The Life of Sir J. J. Thomson»

by Lord RAYLEIGH, Cambridge University Press 1942

An der Entwicklung der Physik im letzten halben Jahrhundert, die vor allem durch die ungeheuren Erfolge der Atomtheorie und deren Begründung auf eine Fülle von empirischen Ergebnissen gekennzeichnet ist, hat das Cavendish Laboratory in Cambridge den entscheidenden Anteil. In dieser Forschungsstätte sind die uns heute geläufigen Vorstellungen vom Wesen der Elektrizität und der Materie, vom Elektron und den

Atomkernen entstanden, und aus ihr sind viele, darunter allererste Forscher hervorgegangen, die, über die ganze Welt verteilt, zur Errichtung dieses stolzen Gebäudes beigetragen haben. Es ist deshalb von ganz besonderem Reize, von Lord RAYLEIGH, selber einem «Cambridge man», in seiner 1942 erschienenen Biographie J. J. THOMSONS zu erfahren, wie es zugeht, und was das Geheimnis dieser Persönlichkeit ausmachte, die die Cambridger Schule begründet und die während eines langen Lebens (1856–1940) ihr Mittelpunkt und ihr Herz gebildet hat. RAYLEIGH schöpft aus eigener Erfahrung, aus dem Miterleben, aus vielen Briefen und