

$$\text{mit } x_1 = \frac{(P_a m_{1a} + P_b m_{1b})RT}{P_a + P_b}; \quad x_2 = \frac{(P_a m_{2a} + P_b m_{2b})RT}{P_a + P_b}$$

$$y_1 = \frac{P_a x_{1a} + P_b x_{1b}}{P_a + P_b}; \quad y_2 = \frac{P_a x_{2a} + P_b x_{2b}}{P_a + P_b}$$

Weniger umständlich bestimmt man jedoch auch hier die Virialkoeffizienten unmittelbar aus den Messungen.

### III. Ergebnisse

#### 1) Rohrzucker-Lösungen

Die Neuberechnung der klassischen Messungen von *Frazer* und *Morse*<sup>3)</sup> ergab die in den Tabellen 1-3 zusammengestellten Ergebnisse. Die nach Gleichung (3) berechneten osmotischen Drucke (in Atm.) stimmen mit großer Genauigkeit mit den gemessenen überein. Tabelle 1 enthält außerdem die  $a_1$  der Serumweißkörper<sup>2)</sup>.

gelöster Stoff	Solvans	Temp.	$a_1$	$a_2$
Rohrzucker .....	Wasser	0° C	+0,0412	0,00845
Rohrzucker .....	Wasser	60° C	-0,0116	0,00746
Albumin .....	Sterofundin	21° C	-0,0384	0,00063
Globulin .....	Sterofundin	21° C	-0,1447	0,00132
A + G (P <sub>A</sub> /P <sub>G</sub> = 1,5)	Sterofundin	21° C	-0,0654	0,00083

Tabelle 1. Virialkoeffizienten

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. $\bar{m}$ (in Mol/kp H <sub>2</sub> O)	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für m	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für m	$\pi$ ber. n. Gl. (3) für m	$\pi$ beob.
0,098	0,1	2,20	2,24	2,36	2,40
0,192	0,2	4,31	4,49	4,72	4,72
0,370	0,4	8,30	8,97	9,44	9,44
0,533	0,6	12,00	13,50	14,35	14,38
0,686	0,8	15,4	17,9	19,41	19,48
0,827	1,0	18,6	22,4	24,83	24,83

Tabelle 2. Rohrzucker in Wasser bei 0° C

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. $\bar{m}$ (in Mol/kp H <sub>2</sub> O)	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für m	$\pi$ ber. n. Gl. (1) für m	$\pi$ ber. n. Gl. (3) für m	$\pi$ beob.
0,098	0,1	2,68	2,73	2,72	2,72
0,192	0,2	5,25	5,48	5,41	5,44
0,370	0,4	10,11	10,93	10,87	10,87
0,533	0,6	14,65	16,48	16,50	16,54
0,686	0,8	18,8	21,85	22,25	22,33
0,827	1,0	22,7	27,35	28,37	28,37

Tabelle 3. Rohrzucker in Wasser bei 60° C

#### 2) Protein-Lösungen

Gemessen wurden Rinderalbumin (*Behring* 15948 Ia) und Rinderglobulin (*Behring* 141149; Zusammensetzung: 87%  $\gamma$ , 9,5%  $\beta$ - und 3,5%  $\alpha$ -Globulin) in Sterofundin (*Braun Melsungen*; St. entspricht etwa dem Blutmilieu) sowie ein Albumin/Globulin-Gemisch ( $P_A/P_G = 1,5$ ) im gleichen Lösungsmittel. Alle Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 21° C. Die aus den Messungen ermittelten Virialkoeffizienten sind mit denen des Rohrzuckers in Tabelle 1 aufgeführt. Die in mm H<sub>2</sub>O berechneten  $\pi$ -Kurven (ausgezogen) sind mit den Meßpunkten (Kreise) in Bild 1 gegen die Konzentration (in Gewichtsprozent) aufgetragen. Für das A + G-Gemisch wurden die Kurven vollkommen übereinstimmend sowohl nach Gleichung (3) als auch nach der Mischungsregel (4) berechnet. Aus den bei kleinen Konzentrationen gemessenen osmotischen Drucken berechnet man für das Molekulargewicht von Albumin  $M_A = 68000$ , für das Globulin  $M_G = 153000$ . Damit bestätigt sich die Regel von *The Svedberg*<sup>8)</sup>, wonach die Molekulargewichte der Proteine häufig ganzzahlige Vielfache von 17000 sind.

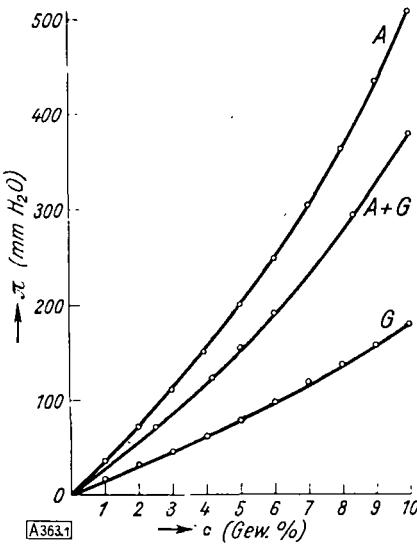


Bild 1.

Berechnete und gemessene osmotische Drucke von Protein-Lösungen

Kurve A: Albumine (Behring 15948 Ia)  
Kurve A + G: Albumine + Globuline (Quotient 1,5)  
Kurve G: Globuline (Behring 141149)  
berechneter Verlauf } 21° C  
Meßwerte }  
Lösungsmittel: Sterofundin (Braun Melsungen)

Eingeg. am 18. April 1951

[A 363]

<sup>8)</sup> Kolloid-Z. 85, 119 [1938].

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Bonn

Bonn, am 19. Juni 1951

*H. KREBS*, Bonn: Die Allotropie der Halbmetalle und die katalytische Darstellung schwarzen Phosphors.

Die Zweiwertigkeit der Elemente Schwefel, Selen und Tellur kann zu niedermolekularen Ringen — kristalliner Schwefel, rotes Selen — und zu hochmolekularen Ringen führen — unlöslicher Schwefel, geschmolzenes und glasiges Selen, geschmolzenes Tellur. Die Umwandlung der hochmolekularen amorphen Phasen zu den kristallinen verläuft notwendigerweise unter Aufkrackung der Ringe. Diese ist thermisch oder auch katalytisch möglich. Z. B. kristallisiert amorpher Schwefel und glasiges Selen schon bei Zimmertemperatur, wenn sie mit geringen Mengen von Tellur, Alkalimetall oder Thallium verschmolzen werden bzw. in Berührung kommen mit Schwefel- oder Selen-Ionen oder auch mit Ansolvobasen wie z. B. Aminen oder Aminoxyden.

Die Dreiwertigkeit der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut führt normalerweise zu einer unregelmäßigen Vernetzung der Atome: amorphe Phasen, oder einer regelmäßigen: kristalline Phasen. Bei hoher Temperatur werden diese Netzwerke aufgekrackt. So entstehen zwangsläufig instabilen niedermolekularen Gebilde P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub> und nur gasförmig beständig Sb<sub>4</sub> und Bi<sub>2</sub>. Die Umwandlung der metastabilen Formen in die thermodynamisch stabileren läuft wieder über Krackprozesse und lässt sich ebenso katalytisch beeinflussen. Mit Quecksilber als Katalysator ist sogar der schwarze Phosphor von *Bridgman* ohne Anwendung eines äußeren Druckes leicht darstellbar. In den unregelmäßig vernetzten Phasen können leicht Fremdatome eingebaut werden wie z. B. beim Schenckschen Phosphor, dem braunen Arsen und dem gelben und dem explosiven Antimon.

Die thermische Umwandlung der metastabilen Phasen geschieht bei um so höheren Temperaturen, je stärker die Bindungen sind, d. h. je kleiner der Atomradius ist, und je größer ihre Anzahl ist, d. h. je höher die Wertigkeit des betreffenden Elementes ist.

K. [VB 290]

### Chemisches Kolloquium Marburg-L.

am 5. Juni 1951

*H. GIES* und *E. PFEIL*, Marburg-L.: Über die Bildung von Diazoharzen bei der Verkochung verschiedener Diazoniumsalze. (Vorgetr. von *E. Pfeil*).

Unter „Diazoharzen“ wird eine Anzahl verschiedener Substanzen unbekannter Struktur und Bildungsweise zusammengefaßt, welche bei fast allen Umsetzungen der Diazoniumsalze auftreten. Sie sind außerordentlich löslich, da sie die Stabilität der Lösungen herabsetzen und die Ausbeuten an den gewünschten Endprodukten stark vermindern können.

Die Untersuchungen wurden mit dem Harz (I) ausgeführt, welches bei der Herstellung von Phenol aus Benzoldiazoniumsalz (II) auftritt, da dieses typisch auch für die aus positivierend substituierten Diazoniumsalzen entstehenden Harze ist. (I) bildet eine schwarze, unschmelzbare Masse, leicht löslich in Laugen und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Stickstoff-Gehalt zwischen 6 und 8%, je nach Herstellung. Nach der Analyse muß es Benzol-Ringe enthalten, von denen jeder Sauerstoff trägt. Die Reduktion führt zu einer schwach gefärbten Hydrostufe, welche leicht wieder in das ursprüngliche Harz zurückoxydiert werden kann. Die Benzoylierung erfaßt etwa 70% aller vorhandenen Sauerstoff-Atome, der Rest kann erst nach vorheriger Hydrierung acyliert werden.

(I) ist wahrscheinlich aus Phenol-Molekülen aufgebaut, welche durch Stickstoff-Atome miteinander verknüpft sind. Etwa 30% der Ringe besitzen chinoide Struktur, sie bewirken die tiefe Farbe der Substanz. (I) hat keine direkte Beziehung zu dem Diazoniumsalz, es entsteht aus p-Nitrosophenol und dem bei der Verkochung gebildeten Phenol. p-Nitrosophenol entsteht schon bei der Diazotierung des Anilins, fast alle untersuchten Lösungen von (II) enthielten Nitrosophenol. Reine Diazonium-Lösungen und solche, aus denen salpetrige Säure und Nitrosokörper entfernt wurden, geben beim Verkochen kein (I). Als Nebenprodukte findet man bei der Verkochung wäßriger Lösungen von (II) nur Spuren von

Diphenyläther, Oxydiphenyl, Oxyazobenzol und eine alkaliunlösliche rote Substanz. Mesitylendiazoniumbisulfat lieferte neben Mesitol in 6 proz. Ausbeute das bisher unbekannte Di-mesitolsulfat.

Die Bildung von Harzen bei der Umkochung von Lösungen von (I) und von positivierend substituierten Diazoniumsalzen kann verhindert werden, wenn man das harzbildende Nitrosophenol und überschüssige salpetrige Säure, die ebenfalls Nitrosophenol bildet, durch Oxydation mit Permanganat zerstört. Dann werden maximale Ausbeuten an Phenolen erhalten.

P. [VB 292]

## GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 6. Juni 1951

OTTO TH. SCHMIDT, Heidelberg: Neue Ergebnisse aus der Chemie der natürlichen Gerbstoffe.

Nach zusammenfassender Darstellung der bisherigen Ergebnisse an Chebulin- und Chebulagsäure wird über die Konstitution des Corilagins<sup>1</sup>) berichtet. In diesem Gerbstoff, der bei der totalen Hydrolyse je 1 Mol Glucose, Gallussäure und Ellagsäure liefert<sup>1</sup>), ist die Gallussäure glucosidisch gebunden. Bei längerem Erwärmen mit Wasser wird sie zuerst abgespalten. Das verbleibende Zweierstück besitzt im Gegensatz zum unveränderten Corilagin eine reduzierende Gruppe. Mit Diazomethan ergibt Corilagin Ennea-methyl-corilagin<sup>1</sup>). Wird dieses alkalisch hydrolysiert, so erhält man Trimethyl-gallussäure und Hexamethoxy-diphenäure. Das bedeutet, daß die Ellagsäure nicht als solche, sondern in der doppelt-lactongeöffneten Form vorliegt, und daß außer der Carboxyl-Gruppe der Gallussäure auch die beiden Carboxyl-Gruppen der Diphenäure mit Hydroxyl-Gruppen des Zuckers verknüpft sein müssen. „Beidarmige“ Ester von Dicarbonsäuren mit Zuckern waren bisher nicht bekannt. Auch in Chebulagsäure ist die Ellagsäure als Hexaoxy-diphenäure „beidarmig“ an die Glucose gebunden. In beiden Säuren ist die Hexaoxy-diphenäure infolge von Atropisomerie optisch aktiv<sup>2</sup>). Die papier-chromatographische Untersuchung der Hydrolyse von Chebulagsäure und Corilagin mit heißem Wasser weist darauf hin, daß den beiden Gerbstoffen die gleiche Hexaoxy-diphenoyl-glucose zugrunde liegt.

Sch. [VB 291]

## GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 10. Mai 1951

W. RIED und M. WILK, Frankfurt/M.: Lichtumlagerung von o-Nitroazomethinen als Funktion der Substitution. (Vorgetr. von W. Ried).

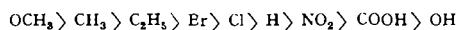
o-Nitro-benzalanilin wird im Licht sehr rasch dunkel und lagert sich zum o-Nitrosobenzanilid, o-Benzozo-benzanilid und anderen Verbindungen um, vergleichbar der Photoreaktion des o-Nitro-benzaldehydes, der in o-Nitroso-benzosäure umgelagert wird. Wir beobachteten, daß der zeitliche Verlauf der Verfärbung der o-Nitro-benzalazomethine weitgehend von der Substitution des Anil-Restes abhängt. Zahlreiche o-Nitroazomethine wurden synthetisiert und unter gleichen Bedingungen auf den zeitlichen Ablauf ihrer Verfärbung im Licht untersucht.

Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt:

1) Substituiert man o-Nitro-benzyliden-anilin mit Substituenten erster Ordnung, so tritt bei Substitution in 4-Stellung die stärkste Beschleunigung der Verfärbung ein, in 2-Stellung ist sie geringer, in 3-Stellung am geringsten.

2) Substituenten 2. Ordnung bringen eine starke Hemmung der Verfärbung gegenüber der Ausgangssubstanz. Die relativ größte Lichtempfindlichkeit besteht bei Substitution 2. Ordnung in 3-Stellung, in 4-Stellung ist sie geringer, in 2-Stellung am geringsten.

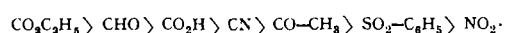
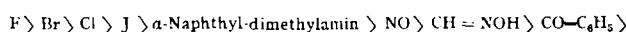
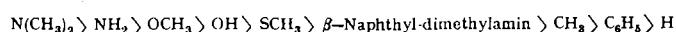
3) Die Substitution in 4-Stellung gibt folgende Reihenfolge hinsichtlich der Beeinflussung der Verfärbung:



Je positivierender also ein Substituent ist, um so leichter tritt Verfärbung ein und damit auch sicher seine Umlagerung. Treten mehrere Substituenten in die Molekel ein, dann überlagern sich die Effekte und es kommt zu einer Bremsung der Verfärbung. Auch diese Verbindungen gehorchen gut dem empirischen Zeitgesetz. An diesen Systemen läßt sich sehr schön die Überlagerung der einzelnen Effekte studieren. Die Hammettsche Regel wird nur schlecht erfüllt.

L. HORNER und K. SCHERF, Frankfurt/M.: Über den Einfluß funktioneller Gruppen auf die chemische Reaktivität.

Das Studium der Einwirkung von tertiären Aminen auf Dibenzoylperoxyd (POOP) hat zu der in Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950] niedergelegten Auffassung geführt. Nunmehr wurden p-subst. Dimethyl-anilin-Derivate untersucht und folgende Reaktivitätsreihen gefunden:



Links vom Wasserstoff stehen die bathochromen Substituenten (Elektronendonatoren), rechts vom Wasserstoff schließen sich die hypsochromen Substituenten (Elektronenacceptoren) an. Etwa 1/3 der geprüften

<sup>1</sup>) O. Th. Schmidt u. R. Lademann, A. Liebigs Ann. Chem. 571, 232 [1951].

<sup>2</sup>) O. Th. Schmidt u. Fr. Blinn, Naturwiss., 38, 72 [1951].

Amine gehorchen der 2. Reaktionsordnung, für die übrigen konnte keine R.G.K. ermittelt werden. Die Hammettsche Regel ist nicht erfüllt. Bei aliphatischen Aminen geht die Zersetzung beschleunigt – wie fast durchweg bei den p-substituierten Dimethylanilin-Derivaten der Fall –, nicht mit Basizität und Dipolmoment parallel.

Bor-Verbindungen blockieren die Umsetzung, da sie das einsame Elektronendoublett als primären Angriffspunkt des POOP in Anspruch nehmen. Äther beschleunigen den Zerfall des POOP nur wenig, dagegen stark Thioäther und Disulfide. Sulfoxide und Sulfone sind unwirksam. Befindet sich in der p-Stellung des Dimethylanilins ein Doppelbindungs-System, so wird die Zersetzung des POOP sehr stark beschleunigt, da das π-Elektronenpaar als „elektrokatiles System“ zur Verfügung steht.

Großen Einfluß auf den Geschwindigkeitsablauf haben Lösungspartner mit negativen Gruppen wie Nitrile und aliphatische bzw. aromatische Nitro-Verbindungen. Bereits äquivalente Mengen dieser Lösungsmittel setzen die Umsetzungsgeschwindigkeit herab. Dieses Verhalten wird mit einer Art Assoziation von Dimethylanilin mit z. B. Benzonitril in Zusammenhang gebracht. Schließlich wird noch gezeigt, daß für die Inaktivität des 2,4,6-Trichlordimethyl-anilins neben einer sterischen Behinderung auch polare Effekte verantwortlich sind. Es wird daraus der Schluß abgeleitet, daß viele Fälle von „sterischer Hinderung“ bei Substituenten, die in der Reaktivitätsreihe rechts vom Wasserstoff stehen, auch auf polare Einflüsse zurückzuführen sind.

[VB 289]

## Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach

Mikroskopische und chemische Organisation der Zelle

am 6./7. April 1951

LEHMANN, Bern: Mikroskopische und submikroskopische Bau-elemente der Zelle.

Die älteren, histologischen Methoden an der abgetöteten und fixierten Zelle sind durch neuere Untersuchungsmethoden mit Hilfe der UV-Fluoreszenz-, Phasenkontrast- und Elektronenmikroskopie sowie durch Differenzialfarbmethoden nach Fermentbehandlung wesentlich erweitert worden. Die substantielle Isolierung einzelner Zellbestandteile, der Zellkerne, der Mikrosomen und Mitochondrien aus dem Plasma, ermöglicht die chemische Untersuchung ihrer Bestandteile, wobei ältere und neuere Färbemethoden der lebenden oder fixierten Zelle ergänzend mithelfen. Die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung einheitlicher Zellfragmente sind noch nicht befriedigend gelöst. Im Verlauf der für die Beobachtung notwendigen Manipulationen kann es zur Ausbildung von „Strukturen“ kommen, die künstlich erzeugt wurden. Neben der vorherrschenden Desoxyribosenucleinsäure (DNA) und der, vielleicht im Nucleolus konzentrierten Ribosenucleinsäure (RNA) kommt ein Tyrosin-reiches Residualprotein und ein stark basisches mit den Nucleinsäuren vergesellschaftetes Histonprotein vor, dessen Menge nach Mirsky von der Aktivität der Zelle abhängt. Die photometrischen Bestimmungen des DNA-Gehaltes pro Zelle führen zu miteinander vergleichbaren Werten, sind aber für verschiedene Zellen und Tierarten verschieden, z. B. für den Frosch höher als für das Hühnchen. Die Untersuchungen der Plasmahäusteine und Inhaltsstoffe sind wegen der Schwierigkeiten einer einheitlichen Trennung noch nicht weit fortgeschritten.

Aussprache:

Die möglichst schonende Fixierung zur Vermeidung von Kunstprodukten für die Elektronenmikroskopie (Kausche) und die damit zusammenhängende Frage nach einer Membran der einzelnen Zellpartikel wurden behandelt. Wenn man auch meist den Caspessonschen Zusammenhang zwischen Proteinsynthese der Zellen und ihrem wahrscheinlich im Nucleolus liegenden Kern-Ribose-Nucleoprotein zustimmt und auch Bilder von Knochenmarkszellen, bei denen gesteigerte Proteinsynthese steigender Basophilie parallel geht (Hänel), ähnliches aussagen, so kann vielleicht auch schon eine Oberflächenvermehrung der Nucleoli zur Funktionserhöhung führen. Wenn auch die biogenetischen Beziehungen zwischen Mitochondrien mit viel RNA und den viel instabilen und Lipoid enthaltenden Mikrosomen nicht bekannt sind, so scheinen doch die Gesetze der Vermehrung dieser Plasmabestandteile keineswegs an ein so starres Schema geknüpft zu sein wie die der Kerne. Eine „wilde“ Vermehrung scheint möglich. Unklar ist die morphologische, funktionelle und chemische Stellung des Golgi-Apparates.

K. LANG, Mainz: Lokalisation der Fermente und Stoffwechselprozesse in den einzelnen Zellbestandteilen und deren Trennung.

Zunächst werden die im wesentlichen auf fraktionierter Zentrifugierung der sorgfältig zermahlenen Zellen beruhenden Isolierungsmethoden der Kerne und Plasmateilchen (wobei auf eine schonende Zerkleinerung unter Vermeidung von scharfkantigen Homogenisatoren und auf geeignete Suspensionsflüssigkeiten wie Rohrzuckerlösungen zu achten ist) behandelt. Sodann werden die den einzelnen Fraktionen anhaftenden Enzymsysteme besprochen. Zellkerne enthalten keine Dehydrasen (Test für Reinheit der Kernfraktion!), dagegen Peptidasen vom Katherpsin-Typus und Hydrolasen. Die Desoxyribosenucleinsäure findet sich fast zu 100% im Kern. Die Synthese der DNA wird als primäre Reaktion der Zelle gesehen, die nur im Zusammenhang mit der Mitose stattfindet. Sie wird reguliert durch Eindiffusion von Magnesium in das Kerninnere, wodurch erst das dort liegende inaktive Ferment seine Aktivität gewinnt. Für die Eiweiß-Synthese im Zellkern reichen, wie eine Überschlagsrechnung für 1 g Leber mit etwa 60 mg, während der Mitose zu verdoppelnder Kernsubstanz ergibt (unter der Annahme eines Verbrauches von rund 3000 cal pro Peptid-Bindung) bereits 0.9 cal aus. Rund 57 cal werden durch die Oxydationsreaktionen der Gesamtzelle in der gleichen Zeit der Mitose (2 h, 12 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>-Verbrauch) gebildet. Die Energie des keine Oxydase enthaltenden Kernes muß ihm für diese Synthesen