

„thermischen“ freien Enthalpie am Schmelzpunkt ist (Differenz der freien Enthalpien am Schmelzpunkt und am absoluten Nullpunkt: $G_{Ts}^{\circ} - G_{\infty}^{\circ}$), gilt auch für flüssige Legierungen, flüssige Edelgase und für Verbindungen, deren Moleküle annähernd kugelförmig und nicht stark polar sind. Der Proportionalitätsfaktor beträgt ca. 1,3.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D_{T_m} am Schmelzpunkt liegt bei den angegebenen Substanzen und bei niedrigen Drucken zwischen $1,5 \times 10^{-5}$ und $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Bereich ist nicht größer als die Fehlerbreite der meisten Messungen in der flüssigen Phase.

Unter Einführung von D_{T_m} und der Schmelztemperatur T_m in $^{\circ}\text{K}$ lässt sich die Arrhenius-Beziehung umschreiben in

$$D = D_{T_m} \cdot \exp[(A/R)(T_m^{-1} - T^{-1})].$$

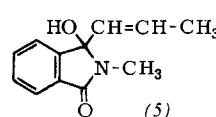
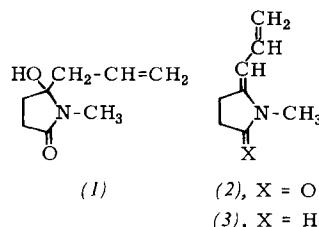
Mit dieser Gleichung lassen sich unbekannte Selbstdiffusionskoeffizienten der genannten Stoffklassen recht gut berechnen. Die theoretische Betrachtung dieser Regeln führt zu der Annahme, daß der Zustand der flüssigen Phase am Schmelzpunkt als übereinstimmender Zustand zu betrachten ist. Eine Reduzierung der Diffusionsdaten auf kritische Größen führt bei Flüssigkeiten nicht zu einer für verschiedene Stoffklassen gültigen Beziehung.

8

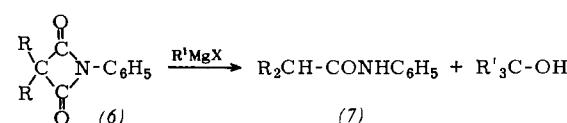
Anomale Reaktionen von Imiden mit Grignard-Verbindungen

W. Flitsch und R. Heidhues, Münster

Cyclische Imide bilden mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid basische Produkte, die bisher nicht rein erhalten wurden. Zur Aufklärung der Reaktion wurden äquimolare Mengen Imid und Grignard-Verbindung umgesetzt und definierte Primärprodukte der Reaktion erhalten. Von diesen spaltet das aus N-Methylsuccinimid entstandene 2-Allyl-2-hydroxy-1-methyl-5-pyrrolidon (1) beim Erhitzen Wasser ab, unter Bildung des 1-Methyl-2-propenyliden-5-pyrrolidons (2). Dieses kann mit LiAlH₄ zum Pyrrolidin (3) reduziert werden.



Das aus N-Methylphthalimid erhaltene 1-Allyl-1-hydroxy-2-methyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-isooindol (4) spaltet jedoch kein Wasser ab, sondern isomerisiert beim Erhitzen zu (5).



Malonimide reagieren mit Grignard-Verbindungen unter Bildung von Monocarbonsäureaniliden (7).

Untersuchungen über Tetrathio-perkohlensäure

G. Gattow und J. Wortmann, Göttingen

In eine auf etwa -78°C gekühlte Suspension von $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_4$ in Dimethyläther wird die stöchiometrische Menge von gasförmigem HCl langsam eingeleitet. Die flüssige Phase wird bei etwa -78°C filtriert und der Dimethyläther im Vakuum abdestilliert. Es kristallisiert eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung H_2CS_4 . Daß es sich hierbei nicht um eine Lösung von Schwefel in H_2CS_3 handelt, konnte durch Untersuchungen des Systems $\text{H}_2\text{CS}_3/\text{S}$, durch Vergleich der IR-Spektren bzw. der Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich sowie durch papierchromatographische Analyse bewiesen werden. H_2CS_4 schmilzt bei -36°C ; die Schmelzwärme beträgt $2,7 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$. Durch Ermittlung der H_2S -Drucke über H_2CS_4 (isotenskopisches Verfahren) wurde die Bildungsenthalpie der Tetrathio-perkohlsäure zu $\Delta H_f = +9,7 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt. In wäßriger Lösung zerfällt H_2CS_4 formal nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung; die Halbwertszeit des Zerfalls beträgt 14 sec bei 0°C . Mit Hilfe elektrochemischer Methoden konnten die Dissoziationskonstanten bei 0°C zu $K_1 = 2,89 \cdot 10^{-4}$ und $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$ bestimmt werden. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Tetrathio-perkohlsäure als $\text{SC}(\text{SSH})(\text{SH})$ zu formulieren ist.

10

Substratversorgung und Stoffwechselhemmung in situ perfundierter Kaninchenherzen

G. Gercken und P. Hürter, Hamburg

Wegen der Vielzahl von Stoffen, die das Herz aus dem strömenden Blut entnimmt, ist es schwierig, die Bedeutung einzelner Substrate für den Herzstoffwechsel zu bestimmen. Deshalb haben wir mit einem vereinfachten Blut, das aus gewaschenen und dialysierten Rindererythrocyten in Phosphat-Ringerlösung mit 3 % Haemaccel bestand, Kaninchenherzen im Herz-Lungen-Apparat durchströmt. Die Auswirkungen einzelner angebotener Substrate und von Stoffwechselinhibitoren auf Funktion und Stoffwechsel des Herzens wurden aus der Druck-Volumenarbeit und dem Gehalt der Muskulatur an ATP, ADP, AMP, Kreatinphosphat, anorganischem Phosphat, Glykogen, Glucose, Glucose-1-phosphat, Glucose-6-phosphat, Fructose-1,6-diphosphat, Dihydroxyacetonphosphat, Lactat und Pyruvat bestimmt. Glucose, Pyruvat und Fettsäuren erhielten im Gegensatz zu Mannose, Fructose und Metaboliten des Citronensäurecyclus das Herz funktionsfähig. Wurde kein Nährstoff angeboten, so trat nach starkem Absinken des Glykogenbestandes bei einem ATP-Gehalt von 75 % und einem Kreatinphosphatgehalt von weniger als 50 % der normalen Werte ein akutes Herzversagen ein. Eine gleichartige Abnahme des Glykogengehaltes mit Verminderung der energiereichen Phosphatverbindungen wurde bei Insuffizienzen nach Störung des oxydativen Stoffwechsels (CO- und KCN-Vergiftungen) gefunden. Hier kann Glykogen jedoch nur bis zur Milchsäure abgebaut werden. Nach Vergiftung mit NaF oder Monojodacetat versagten die Herzen bei normalem Glykogengehalt und einer wie bei den anderen Insuffizienzen gesunkenen Konzentration an energiereichen Phosphatverbindungen. Monojodacetat erhöhte die Konzentrationen von Dihydroxyacetonphosphat und Fructosediphosphat auf das 100- bzw. 50-fache des Normalwertes. Die Insuffizienz durch Hemmung der Glykogenolyse spricht dafür, daß die Substratkettenphosphorylierung im Cytoplasma für die Kontraktion von Bedeutung ist. Den verschiedenen Insuffizienzen infolge unzureichender Energiebereitstellung steht die Insuffizienz durch Hemmung der kontraktilen Proteine gegenüber, bei der die energiereichen Phosphatverbindungen und das Glykogen über den normalen Gehalt ansteigen.