

Tabelle 2. Die Entmischungspunkte (50:50 Vol.-%) von *M-Chlorex* und *Chlorex* mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

	Entmischungspunkte (°C)		4
	<i>M-Chlorex</i>	<i>Chlorex</i>	
n-Heptan	— 44,0	+ 14,7	— 58,7
n-Oktan	— 39,4	+ 19,9	— 59,3
n-Nonan	— 35,9	+ 23,2	— 59,1
i-Oktan	— 48,2	+ 18,4	— 66,6
α -Nonen	— 79,1	— 15,1	— 64,0
Cyclohexan	— 40,6	— 12,0	— 28,6
Methylcyclohexan	— 64,8	— 8,6	— 56,2
n-Propanol	— 46,2 ⁴	— 32,1	— 14,1
n-Butanol	— 46,5	— 24,9	— 21,6
n-Pentanol	— 41,2	— 14,7	— 26,5
i-Propanol	— 37,3	— 16,8	— 20,5
i-Butanol	— 30,5	— 12,3	— 18,2

Tabelle 2 zeigt, daß für alle Stoffe die Mischbarkeit mit *M-Chlorex* besser ist als die mit *Chlorex*, wobei die starke Verbesserung bei den Paraffinen und Olefinen (Kettenmoleküle) aber auch bei *Methylcyclohexan* gegenüber *Cyclohexan* besonders auffällt. Hierdurch wird das mit *Chlorex* schlechter mischbare *Methylcyclohexan* mit *M-Chlorex* sogar erheblich besser mischbar als *Cyclohexan*.

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1950.)

Aus einem umfangreichen Versuchsmaterial über den Zusammenhang zwischen Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung teilen wir im folgenden einige wichtige Ergebnisse am System o-Brombenzoylperoxyd—Styrol kurz mit.

⁴ Unterkühlt.

I. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des o-Brombenzoylperoxyds (ausgedrückt in umgesetzte Prozent pro Stunde) beträgt bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol bzw. Toluol:

bei 40° C in Styrol	3,8%/h (1),	in Toluol	1,4%/h (2)
„ 50° C „ „	13,5 „ (3),	„ „	5,4 „ (4)
„ 60° C „ „	40,8 „ (5),	„ „	18,8 „ (6)
„ 70° C „ „	113 „ (7),		

II. In Styrol werden dabei auf 1 Mol zersetztes Peroxyd polymerisiert:

bei (1) 158 Mol Styrol zu	0,63 Mol Polymeren,	
„ (3) 126 „ „ „	0,57 „ „	und 1,2 Gramm-Atom Brom im Polymeren gebunden,
„ (5) 101 „ „ „	0,52 Mol Polymeren,	
„ (7) 89 „ „ „	0,60 „ „	und 1,3 Gramm-Atom Brom im Polymeren gebunden.

III. Bei (3), also bei Zersetzung in Styrol, verringert ein Zusatz von $4,4 \cdot 10^{-4}$ Molen Benzochinon pro Mol Styrol die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung von 13,5 auf 8,2%/h, während der gleiche Chinonzusatz in Toluollösung unter den gleichen Bedingungen eine Erhöhung von 5,4 auf 7,2%/h bewirkt.

IV. Schon die unter I angeführten Ergebnisse sprechen dagegen, daß der Mechanismus der Peroxydzersetzung in Styrol und Toluol der gleiche ist. Die höhere Zersetzungsgeschwindigkeit in Styrol deutet vielmehr auf eine zusätzliche Reaktion im Styrol neben der allgemeinen Peroxyd-Kohlenwasserstoff-Reaktion.

Ein nicht einheitlicher Verlauf der Peroxydzersetzung in Styrol kommt auch in den unter II angeführten Ergebnissen zum Ausdruck. Es läßt sich allerdings noch nicht angeben, in welchem Ausmaß in Styrol neben der Polymerisation noch andere Peroxyd verbrauchende Reaktionen vorhanden sind. Diese können ja, etwa durch entsprechende Substitution im Phenylkern des Monomeren oder Polymeren, ebenfalls zu einem Bromgehalt des Polymeren führen.

Am eindeutigsten sind die Ergebnisse der Versuche mit Zusatz von Benzochinon (III). Die Geschwindigkeitserhöhung in Toluol zeigt, daß mit dem Chinon eine zusätzliche Reaktion des Peroxyds stattfindet. Im Styrol wird dieser Effekt aber weitaus übertroffen durch die rasche Abbruchsreaktion, die das Chinon mit der wachsenden Polystyrolkette eingeht. Diese findet ihren unmittelbarsten Ausdruck in einer sehr starken Herabsetzung des Polymerisationsumsatzes¹ und schaltet offenbar die sonst vorhandene Peroxydübertragungs- oder -abbruchsreaktion² weitgehend aus und verringert dadurch den Peroxydumsatz. Das heißt aber nichts anderes, als daß die reaktionsfähigen Zwischenprodukte

¹ Vgl. *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, *Mh. Chem.* **80**, 463 (1949).

² Vgl. *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, *Mh. Chem.* **80**, 107 (1949).

bei der Styrolpolymerisation doch von andersartiger chemischer Natur sind als die bei der Peroxydzersetzung in gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die übliche einheitliche Behandlung dieser Reaktionen dürfte daher eine zu weitgehende Vereinfachung sein.

Eine ausführliche Darstellung wird später erfolgen.

Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

I. Über den Einfluß von Diphtherietoxin auf die Gewebeatmung bei Meerschweinchen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**H. Eibl, W. Zischka, Ingeborg Dreher, O. F. Schwarz und
O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien, dem Pathologisch-anatomischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

*Dickhoff*¹ konnte 1939 beobachten, daß Gewebeschnitte verschiedener Organe von mit Diphtherie intoxifizierten Kaninchen (Leber, Gehirn, Niere, Milz und Herz) unter bestimmten Bedingungen eine deutliche Atmungshemmung aufweisen. Es wurde bisher noch nicht versucht, festzustellen, an welchem der an der Atmung beteiligten Fermentsysteme das Diphtherietoxin seine Hemmeffekte ausübt. In letzter Zeit haben hingegen *Kun* und Mitarbeiter² eingehende Studien über den Wirkungsmechanismus von Endotoxinen (*Meningococcus* Typ I, *Salmonella aertrycke*) durchgeführt, wobei unter anderem Hemmungen an dem den aeroben Abbau der Brenztraubensäure katalysierenden Fermentsystem des Tricarbonsäurezyklus (vgl. z. B. *Krebs*³) nachgewiesen werden konnten.

Ähnliche Untersuchungen am Diphtherietoxin erschienen uns aussichtsreich. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer ersten Versuchsreihe.

Methodik.

Wir arbeiteten mit Meerschweinchen, denen entweder 0,05 ml des nichtgereinigten Diphtherietoxins Nr. 28 intracerebral oder 1 ml des gleichen

¹ *J. Dickhoff*, Z. ges. exp. Med. 105, 640 (1939).

² Vgl. z. B. *E. Kun* und *L. G. Abood*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 71, 362 (1949).

³ *H. Krebs*, Adv. Enzymol. 3, 191 (1943); Enzymologia (Den Haag) 12, 88 (1947); Exp. ann. Biochim. méd. 10, 31 (1949).