

stammende Sauerstoff sofort Schwefeldioxyd oxydiert und als Trioxyd aus der Reaktionszone an die Quarzwand geführt wird. Infolgedessen findet hier auch keine Dissoziation des Schwefeltrioxyds statt.

Die obenerwähnten kristallinen Abscheidungen an dem aus dem Ofen ragenden Eintrittsende des Rohres

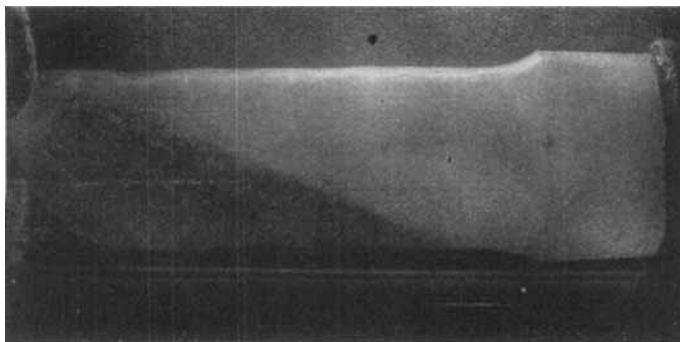


Abb. 6.

waren immer in zwei Zonen geteilt (Abb. 6). Die eine endigte stets bei einer Wandtemperatur von 93°; die quantitative Untersuchung des weißen Kristallpulvers ergab die Zusammensetzung: SO_3NO . Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wandelte es sich um in Nitrosylschwefelsäureanhydrid, die bekannten strahlig angeord-

neten Nadeln vom Schmp. 132°, die die zweite Zone im Reaktionsrohr bildeten. Wurde nämlich das aus dem Ofen ragende Rohrende kühl gehalten, so bildeten sich bei Temperaturen unterhalb 93° nur die weißen Kristalle von Nitrosisulfosäureanhydrid.

Der schlüssige Beweis für sein direktes Entstehen aus Schwefeltrioxyd und Stickoxyd konnte experimentell dadurch gegeben werden, daß beim Zusammenleiten eines langsamen NO -Stromes mit SO_3 -Dämpfen in einem Quarzrohr bei 90° der Körper SO_3NO entstand; desgleichen bildete er sich aus Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd.

Zusammenfassung.

Nach den vorliegenden Resultaten steht also fest, daß die Reaktion $\text{SO}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ reversibel ist, aber durch irreversible Reaktionen und durch die Dissoziation von Schwefeltrioxyd gestört wird. Außer dem thermischen Zerfall von Stickoxydul ist die Umsetzung mit Schwefeldioxyd nach $\text{N}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{N}_2$ nachgewiesen und das Ausmaß des Ablaufs beider Reaktionen bestimmt worden. Als Nebenerscheinung konnte die Bildung des Nitrosisulfosäureanhydrids festgestellt und seine reversible Umwandlung oberhalb seines Schmelzpunktes von 93° in das Nitrosylschwefelsäureanhydrid messend verfolgt werden. [A. 56.]

Über die Reaktionen zwischen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd in kondensierter Phase. (Auszug¹).

Von Prof. Dr. E. TERRES und Dr.-Ing. M. CONSTANTINESCU.

(Eingeg. 12. April 1934.)

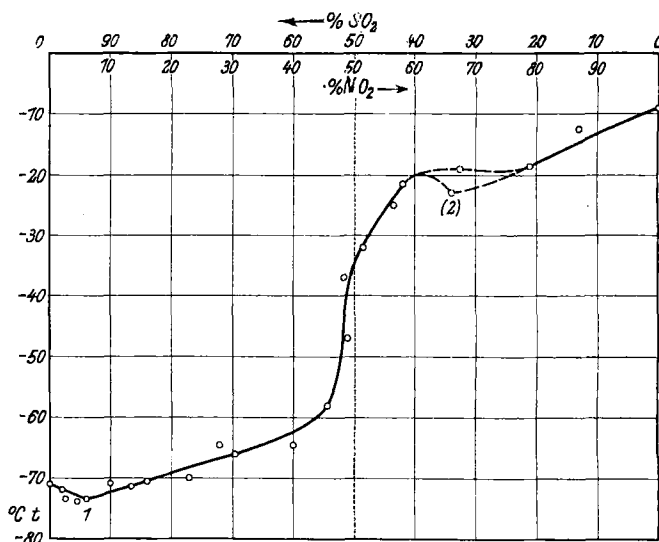
Nach den neuesten Forschungen von Berl und Mitarbeitern entsteht die Violetsäure unmittelbar aus Stickstoffdioxid, Schwefeldioxyd und Wasser; im weiteren Verlauf des Prozesses wird sie durch Stickstoffdioxid zu Nitrosylschwefelsäure oxydiert oder sie zerfällt unter direkter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd. Andererseits wird Nitrosylschwefelsäure durch Schwefeldioxyd zu Violetsäure reduziert.

In der voranstehenden Arbeit haben wir die Bildung von Violetsäureanhydrid (Nitrosisulfosäureanhydrid) in gasförmiger Phase und seine reversible Umwandlung in der Schmelze in Nitrosylschwefelsäureanhydrid gezeigt. Jetzt lag uns daran, den „Angriffsmechanismus“ zwischen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd in kondensierter Phase zu klären.

Leitet man in flüssiges Schwefeldioxyd bei ungefähr -70° Stickstoffdioxid ein, so wird es augenblicklich absorbiert; die Flüssigkeit ist erst farblos, wird dann grünblau und schließlich scheidet sich eine feste Substanz aus. Kühlt man mit flüssiger Luft, so erstarrt die ganze Flüssigkeit mit wachsendem NO_2 -Gehalt zu einer rosabis violettfarbigen Masse, die bei Erhöhung der Temperatur auf über -100° oberflächlich schmilzt, aber sofort wieder zu einer weißen Masse erstarrt. Diese weiße Masse zeigt in flüssiger Luft wieder die ursprüngliche Farbe, die Erscheinung ist also reversibel. Bei gewöhnlicher Temperatur und kleinen Konzentrationen an Stickstoffdioxid (bis 3%) bleibt die Flüssigkeit farblos, während bei höheren Konzentrationen alles in den weißen Bodenkörper übergeht und der Raum über der

Substanz sich leicht braun färbt. Mit Hilfe eines Pentanthermometers konnten so die Anfangsschmelzpunkte bei verschiedenen NO_2 -Konzentrationen durch regelmäßige Temperaturerhöhung bestimmt werden.

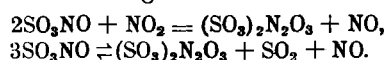
Der Verlauf der Kurve besagt, daß beim Mischen von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxyd kein einfacher Lösungsvorgang vorliegt, obwohl nur ein Eutektikum



(bei 6% NO_2) sicher vorhanden ist. Die Wölbung weist auf die Bildung einer unstabilen Verbindung hin. Der Lage nach käme mit je 50% SO_2 und NO_2 eine Additionsverbindung SO_2NO_2 in Frage, die sich bei geringer Temperatursteigerung erst in SO_3NO (Nitrosisulfosäureanhydrid) umwandelt, das seinerseits in Gegenwart von Stickstoffdioxid auch unbeständig ist, denn das beständige Endprodukt bei allen Versuchen war stets der weiße Bodenkörper.

¹) Die ausführliche Arbeit erscheint gemeinsam mit vier anderen Arbeiten unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der schwefeligen Säure“ als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 8 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 31. Juli 1934 zum Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Bestellschein im Anzeigenteil.

Die Analyse (*Briner, Lunge und Wijk*) hat unzweifelhaft das Vorliegen von $(\text{SO}_3)_2\text{N}_2\text{O}_3$, d. i. Nitrosylschwefelsäureanhydrid, erwiesen, dessen Bildung nach folgenden Gleichungen vor sich gehen kann:



VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg. 14. Mai 1934.

Vorsitz: O. Meyerhof.

Hermann Paal: „Schilddrüsen-Hormon und Gewebstoffwechsel.“

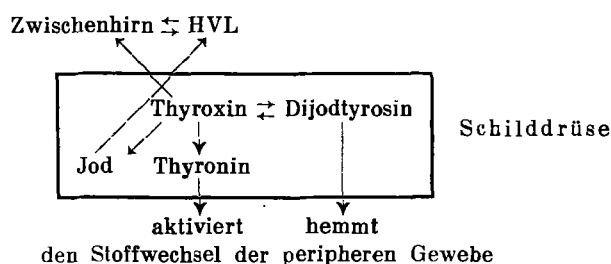
Schon lange Zeit ist die Schilddrüse als das Organ erkannt, das den Stoffwechsel des Gesamtorganismus reguliert. Bekannt als „das“ Hormon der Schilddrüse ist das Thyroxin¹⁾, obwohl im Tierversuch die getrocknete Gesamtdrüse eine wesentlich stärkere Wirkung entfaltet als ihrem Thyroxin-gehalt entspricht. Die Versuche zur Feststellung der nervösen Steuerung der Schilddrüse durch Durchtrennung der Schilddrüsenerven haben kein klares Ergebnis gezeigt. Man hat hingegen festgestellt, daß der Hypophysenvorderlappen (HVL) ein thyreotropes Hormon sezerniert, das die Schilddrüsen-tätigkeit beeinflusst. Der HVL ist nach einer neuen Arbeit von Collip²⁾ auch imstande, ein Antihormon, das stoffwechsellenkend wirkt, zu produzieren. Dieses Hormon wirkt aber im Tierversuch nicht antagonistisch gegenüber zugesetztem Thyroxin, nur gegenüber dem thyreotropen Hormon.

Vortr. untersuchte nach der Warburgschen manometrischen Methode den Stoffwechsel isolierter Gewebsschnitte in Serum und den Einfluß zugesetzten Thyroxins und thyreotropen Hormons. Leber- oder Nierenschnitte wurden auch nach 24stündiger Exposition in thyroxinhaltigem Serum nicht im Stoffwechsel beeinflusst (höchstens geringe Senkung durch Thyroxin-Zusatz), Schilddrüsen-schnitte dagegen zeigten unter diesen Bedingungen eine deutliche Zunahme der Atmung. Die Atmung stieg bis auf das rund Dreifache der normalen Atmung je nach der Länge der Expositionszeit. Auch an den Schnitten peripherer Organe gelang es Vortr. daraufhin, die Stoffwechselsteigerung zu erzielen, indem er außer Thyroxin noch ein Stück Schilddrüsen-gewebe während der Expositionszeit zusetzte. Ebenso wie Thyroxin wirkte thyreotropes Hormon des HVL: es steigerte die Atmung von Schilddrüsen-gewebe und von zusammen mit Schilddrüsen-gewebe exponiertem peripherem Gewebe. Eine Steigerung des Stoffwechsels von Leberschnitten wurde auch beobachtet, wenn der Schnitt mit einem Stückchen in lebhafter Tätigkeit (histologisch erkannt) befindlicher Schilddrüse ohne weitere Zusätze in Serum exponiert wurde. Ein Schnitt von Ruhe-Schilddrüse wirkte in gleicher Anordnung atmungssenkend. Nach Zerstörung der Struktur des Schilddrüsen-gewebes durch Einfrieren in flüssiger Luft wurde die steigernde Wirkung der aktiven Drüse nicht mehr beobachtet, die senkende Wirkung der Ruhedrüse war hingegen erhalten geblieben.

Stoffwechselsenkend wirkt am ganzen Tier bekanntlich das Dijodtyrosin, das nach Harington zusammen mit dem Thyroxin 40–60% des Gesamt-Schilddrüsen-Jods ausmacht. Der manometrische Versuch zeigte, daß in der Tat auch am Gewebe selbst, z. B. an Leberschnitten, Dijodtyrosin nach längerer Expositionszeit atmungssenkend wirkt. Nach den oben mitgeteilten Versuchen schien es, daß die Schilddrüsen-gewebe aus dem Thyroxin einen direkt die Gewerbs-atmung steigernden Stoff bildet. Thyroxin-Eiweißverbindungen sind von Harington, der einige Thyroxin-Peptide darstellte, am ganzen Tier nicht wirksamer als Thyroxin befunden worden. Vortr. prüfte daher ein Abbauprodukt des Thyroxins,

So zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eine Ähnlichkeit der Reaktionen in kondensierter Phase bei niedrigen Temperaturen mit unseren Untersuchungen in der Gas- und in der Schmelzphase und mit den eingangs erwähnten Arbeiten von *Berl* und Mitarbeitern in wäßriger Phase. [A. 57.]

das Thyronin (Desjodothyroxin). Erstaunlicherweise wirkte Thyronin schon nach zweistündiger Expositionszeit auf Leberschnitte und andere periphere Gewebe at-mungs-steigernd. Es wurden Steigerungen von 100% erzielt. Tyrosin, ein weiteres Abbauprodukt des Thyroxins, wirkt nicht auf den Stoffwechsel der Gewebsschnitte, es handelt sich also um eine spezifische Wirkung des dejodierten Thyroxins, das, wie man annehmen muß, aus dem Thyroxin in der Schilddrüse gebildet wird. Versuche, die Abspaltung von Jod durch Schilddrüsen-gewebe in Serum direkt nachzuweisen, ergaben eine Zunahme des alkohollöslichen Jods bei der Exposition (Bildung von KJ) und Abnahme von alkoholunlöslichem Jod (Abbau von Thyroxin). Vortr. stellte folgendes Schema für die Schilddrüsenwirkung und die übergeordneten Organe auf:



Für die Beziehungen zum Zwischenhirn sprechen die Beobachtungen von Schittenhelm über Jodanreicherung im Zwischenhirn bei Thyroxingabe, die am hypophysektomierten Tier ausbleibt. Die Stoffwechselbeeinflussung durch anorganisches Jod vollzieht sich über die Hypophyse, am hypophysektomierten Tier wirkt anorganisches Jod nicht.

In der Aussprache wies zunächst Meyerhof darauf hin, daß die manometrische Methode sich anfangs gegenüber den Hormonwirkungen refraktär verhalten habe. An den vorgetragenen Ergebnissen erkennt man aber, daß bei richtiger Anordnung Hormonwirkungen auch im Zellstoffwechsel sichtbar gemacht werden können. An der Aussprache beteiligten sich ferner Kuhn, Lohmann, Oehme, Reid, Wagner-Jauregg. Hervorgehoben wurde, daß Thyronin, das an der Zelle wirksame „neue Hormon“, im Versuch am ganzen Tier nicht wirkt. Dies kann am schnellen Abbau liegen. Es ist aber weiter zu beachten, daß Thyroxin auch am thyreidektomierten Tier wirkt. Hier müßte also ein anderes Organ die Umwandlung des stabilen Thyroxins in das zellwirksame Thyronin übernommen haben. Auffallend ist auch, daß Thyroxingabe die Schilddrüse jedenfalls nach dem histologischen Bilde ruhig stellt. — Die mit Thyroxin erhaltene zusätzliche Atmung scheint nach dem respiratorischen Quotienten eine durchaus „physiologische Atmung“ zu sein, es wird Zucker verbrannt. Die Beeinflussung durch Blausäure oder andere Komplexbildner wurde noch nicht geprüft.

Heidelberg, 28. Mai 1934.

Vorsitz: R. Kuhn.

Hermann O. L. Fischer, Basel: „Über einige biologisch wichtige Derivate von Oxy-säuren und Oxy-carbonylverbindungen.“

Es wird über Arbeiten mit B. Gohlke und L. Feldmann berichtet, die die Veresterung aliphatischer Oxy-carbonsäuren zum Ziele hatten. Vortr. streift die Untersuchungen E. Fischers über die Umsetzung von Phenolcarbon-säuren (z. B. Lecanorsäuresynthese) und die Azidmethode (Glykolsäureazid + p-Oxybenzoesäure = Glykolyoxybenzoesäure), die aber nicht zur Darstellung rein aliphatischer Verbindungen geeignet sind. Entscheidend für den Erfolg der weiteren Arbeiten war die Anwendung der „Benzylsperrung“,

¹⁾ Vgl. in „Fortschritte der physiolog. Chemie“ IV. „Hormone“ den demnächst erscheinenden Beitrag von Laquer.

²⁾ *Lancet* 226, 784 [1934].