

gegeben, welche die Nacherhärtung günstig beeinflussen sollen. In erster Linie handelt es sich dabei um Puzzolanstoffe, z. B. gebrannten Ton. Bestimmte Brennstufen des Kaolins verhalten sich bezüglich der Umsetzungen mit freiem Kalk bei Hydratation des Zement-Puzzolan-Gemisches optimal. Diese Erscheinung ist durch die eigentümliche Dispersität der Zerfallsprodukte bedingt, die in den aus Kaolin beim Brennen entstehenden „Metakaolin“-Phasen vorliegen. Das Metakaolinproblem ist also für diesen Zweig der Zementforschung von besonderer Bedeutung, und auch bei ihm konnte die elektronenmikroskopische Methode einen tieferen Einblick vermitteln³²⁾. Kaolin bleibt beim Brennen bis auf 550° praktisch unverändert, gibt aber dann einen großen Teil seines Konstitutionswassers ab. Die Kristallform des Ausgangsstoffes bleibt dabei erhalten, scheinbar auch sein innerer Zusammenhang. Erst bei höheren Temperaturen als etwa 800° wird ein deutlich nachweisbarer Zerfall des Metakaolins unter Abscheidung von γ -Tonerde und freier Kieselsäure

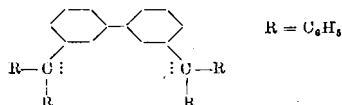
³²⁾ W. Eitel, H. O. Müller u. O. E. Rudzewski, Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 165 [1939].

Neue Biradikale*)

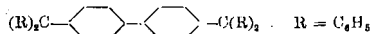
Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Chemisches Institut der Universität Jena

Freie Radikale sind wegen des Vorhandenseins eines freien Elektrons, das ein nicht abgesättigtes Spinnmoment besitzt, paramagnetisch. Liegt ein völlig monomeres Radikal vor, so erreicht die paramagnetische Suszeptibilität einen Wert, der einem Bohrschen Magneton entspricht. ($\mu_B = \sqrt{3} = 1,73$ und $\chi_p = 1270 \cdot 10^{-6}$ für $T = 293^\circ$.) Dieses Ergebnis ist als völlig gesichert anzusehen¹⁾.

Unsere weiteren Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage der Existenz solcher Stoffe, die in ihrem Molekül an zwei räumlich getrennten Stellen je eine freie Bindung besitzen. Zu diesen Biradikalen wurde neben dem Kohlenwasserstoff von Schlenk, einem meta-substituierten Diphenylderivat,



vor allem das von Tschitschibabin dargestellte para-substituierte Diphenylderivat



gerechnet.

Die magnetische Untersuchung ergab im ersten Fall in der Tat Paramagnetismus einer benzolischen Lösung, während im anderen Fall nur Diamagnetismus gefunden wurde. Dieser letzte Befund stand im Gegensatz zur chemischen Erfahrung, nach der man im Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff ein weitgehend freies Biradikal erblicken konnte.

Grundsätzlich erhebt sich nun die Frage, ob in solchen Molekülen wie dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff die Berechnung des Magnetismus zutreffend ist oder nicht. Der Berechnung des Magnetismus aus den gefundenen Suszeptibilitäten liegen zwei Voraussetzungen zugrunde:

1. Sind im Molekül an räumlich getrennten Stellen zwei freie Bindungen, also zwei freie Elektronen, vorhanden, so sollte das Gesamtspinnmoment $S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$ sein.

2. Auch für Biradikale sollen dieselben Assoziationserscheinungen gelten wie für Monoradikale vom Trityltypus.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde eine Reihe neuer Biradikale dargestellt und ihr chemisches Verhalten sowie ihr Magnetismus und ihre Parawasserstoff-Umwandlung untersucht.

Die erste, oben gestellte Frage läßt sich durch Untersuchung solcher Stoffe beantworten, in denen man mit Sicherheit das Vorliegen zweier unabhängiger Einzelelektronen erwarten kann. Es sind dies atrop-isomere Diphenylsysteme.

Die zweite Bedingung kann so erfüllt bzw. umgangen werden, daß man die beiden „radikalischen“ C-Atome mit sehr stark

offenbar. Stellt man sich den Metakaolin als eine Pseudomorphose nach Kaolin vor, die Tonerde und Kieselsäure in einer sehr instabilen, noch lockeren Bindung enthält³³⁾, so wird sein günstiges Reaktionsverhalten mit Kalkhydrat leicht verständlich. Es bildet sich alsdann nach Ströling besonders das Aluminosilicat $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, das röntgenographisch nachgewiesen werden konnte und dessen elektronenoptische Natur eine nächstliegende Forschungsaufgabe sein muß.

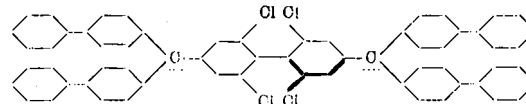
Zusammenfassend gewinnt man den Eindruck, wie sehr die Zementforschung in Deutschland heute angeregt und geleitet worden ist durch die großen Fortschritte der physikalisch-chemischen und mineralogischen Methoden, zu denen als die jüngsten neben der Röntgenstrukturforschung noch die Elektronenmikroskopie getreten ist. Wir dürfen in naher Zukunft bestimmt erwarten, daß diese miteinander verbundenen Verfahren der deutschen Zementforschung eine Fülle von neuen und grundlegenden Erkenntnissen bringen werden.

Eingeg. 14. Februar 1941. [A. 14.]

³³⁾ W. Rüssen u. L. Tschischwitz, Ber. dtsch. keram. Ges. **20**, 249 [1939].

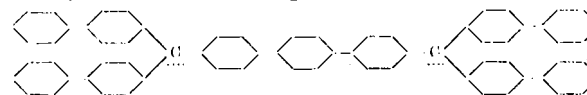
dissoziationsfördernden Gruppen, z. B. Biphenyl-(Xenyl-) Resten belastet.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde das folgende atrop-isomere Diphenylderivat dargestellt:



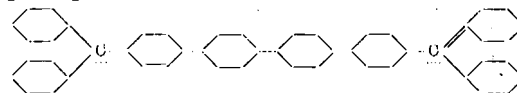
Es ist im festen Zustand farblos und diamagnetisch, liefert dagegen stark paramagnetische, tief dunkelbraune benzolische Lösungen, die einem Spaltungsgrad von rund 75% (1,9%ig. Lsg., 293°) entsprechen. Hier liegt ein echtes Biradikal mit paraständigen „freien Valenzen“ vor, das in seinem gesamten Verhalten ein doppeltes Di-xenyl-phenyl-methyl darstellt. Ganz entsprechend sind auch die an den beiden „radikalischen“ C-Atomen durch Xenyl-phenyl- bzw. -di-phenylreste substituierten atrop-isomeren Diphenylderivate echte Biradikale. Daraus folgt, das bei völliger Unabhängigkeit der beiden Einzelelektronen der für ein echtes Biradikal zu fordernde Wert von 2 Bohrschen Magnetonen ($2 \cdot \sqrt{3}$) entsprechend einer Parasuszeptibilität von $\chi_p = 2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6}$ ($T = 293^\circ$) erreicht wird.

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse wurden neue Biradikale hergestellt, die in ihrem Aufbau dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff entsprechen, aber die zweitgenannte obige Bedingung erfüllen. Das Terphenylderivat der Konstitution:



stellt einen im festen Zustand grünen Kohlenwasserstoff dar, der intensiv dunkelgrüne, luftempfindliche benzolische Lösungen liefert. Der Aufbau dieser Verbindung entspricht weitgehend einem doppelten Triphenylmethyl.

Die 1,8%ige benzol. Lösung liefert bei 20° und 80° einen gleichen Paramagnetismuswert, der etwa einem Bohrschen Magneton entspricht. Dementsprechend liefern die durch Xenyl-phenyl bzw. Di-phenyl an den „radikalischen“ C-Atomen substituierten Terphenylverbindungen wie auch das Tetraphenyl-quaterphenylderivat



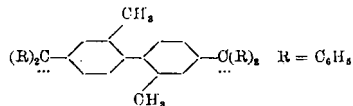
Suszeptibilitätswerte, die unter einem Bohrschen Magneton liegen. In diesen Fällen dürfte maximal eine gleichmäßig verteilte parallel- und antiparallel-Stellung der Spinnmomente der beiden Einzelelektronen vorliegen. Stoffe dieses Typus sind intensiv gefärbt, äußerst reaktionsfreudig und keine Analoga der doppelten Triarylmethyle. Verbindungen dieser Art könnte man entsprechend einem Vorschlag von E. Weiss für ähnliche Verbindungstypen als quasi-Radikale bezeichnen²⁾. Wir möch-

*) Nach Vorträgen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 15. Februar 1941 und im Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung in Heidelberg am 3. März 1941.

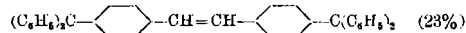
1) Weitere Ausführungen siehe Eugen Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 265, Verlag Springer 1940.

2) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 71 [1941].

ten für diese Verbindungen, zu denen letzten Endes auch der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff gehört, die Bezeichnung „Biradikaloid“ vorschlagen. Zu diesen Verbindungen gehören auch die von uns dargestellten Kohlenwasserstoffe: das 3,8- und das 3,10-Diphenyl-pyrenyl-methyl und möglicherweise auch das schwach paramagnetische Bis-p,p'-diphenylmethyl-ditolyl:



Die Para-Wasserstoff-Umwandlung durch freie Radikale vom Trityltypus läßt sich nach den Untersuchungen von G.-M. Schwab u. Mitarb. unter Zugrundelegung einer spezifischen Umwandlungskonstanten $a = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Std.}^{-1}$ (m Mol/Liter) $^{-1}$ als quantitative Bestimmungsmethode verwenden. Für Biradikale verdoppelt G.-M. Schwab die Konstante a . Die Ergebnisse von Schwab am *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff (10%) und an dem folgenden Kohlenwasserstoff:



liegen weit über den mittels der magnetischen Methode gefundenen Werten. Wir können dies sowohl am *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff als auch an den von uns neu dargestellten Biradikalen bzw. Biradikaloiden bestätigen. Ja sogar in den Fällen, wo wir 50%- oder 76% Biradikal auf magnetischem Wege finden, erhalten wir mittels der Para-Wasserstoff-Umwandlung 225 bzw. 350%. Rechnet man dagegen bei den Biradikalen mit einer viermal so großen spezifischen Umwandlungskonstanten a , so erhält man Ergebnisse, die mit denen der magnetischen Methode recht gut übereinstimmen. Hieraus folgt, daß man nicht, wie G.-M. Schwab es behauptet hat, die Para-Wasserstoff-Methode ohne weiteres als sicheres Kriterium für den Biradikalgehalt ansehen kann³⁾. Es bleibt daher bei der von mir für alle Radikale vorgeschlagenen Definition: ein Stoff ist dann ein Radikal oder Biradikal, wenn er Paramagnetismus aufweist.

Die Einzelheiten des Vortrages werden demnächst in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht. *Eingeg. 2. April 1941. [A. 22.]*

³⁾ Naturwiss. 28, 413 [1940].

Über nervöse und hormonale Regelung des tierischen Farbwechsels¹⁾

Von Prof. K. v. FRISCH

Aus dem Zoologischen Institut der Universität München

Viele Tiere können sich in ihrer Helligkeit und teilweise auch im Farbton ihrer Umgebung anpassen. Meist geschieht dies durch Ballung und Ausbreitung von schwarzem oder farbigem Pigment, das in den Chromatophoren der Haut eingelagert ist. Seit *Pouchet* (1876) wissen wir, daß die Melanophoren (schwarze Pigmentzellen) der Fischhaut unter dem Einfluß des sympathischen Nervensystems stehen. Beherrscht wird der Farbwechsel aber vom Gehirn, und vor allem sind es die Gesichtseindrücke der Fische, die für den jeweiligen Zustand ihres Farbkleides maßgebend sind. Auf welchen Bahnen die vom Hirn ausgehenden Erregungen den Pigmentzellen zugeleitet werden, um sie zur Ballung zu bringen, konnte 1911 durch Versuche an Elritzen (*Phoxinus laevis* Ag.) aufgeklärt werden. Am Vorderende des verlängerten Markes befindet sich ein Aufhellungszentrum. Von hier ziehen absteigende Rückenmarksbahnen bis zur Gegend des 15. Wirbels, wo sie in den Sympathicus übertreten; in diesem verlaufen sie kopfwärts und schwanzwärts und gesellen sich segmental durch die rami communicantes den Rückenmarksnerven bei, um mit diesen zu den Pigmentzellen der zugeordneten Hautbezirke zu gelangen. Die Fasern für den Kopf werden vom N. Trigeninus übernommen (vgl. Abb. 1). Durchtrennung die-

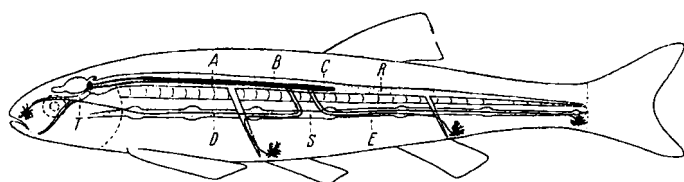


Abb. 1.

Schema des Verlaufes der Nervenbahnen für die Pigmentballung. R = Rückenmark. S = Sympathicus. T = N. trigeminus. Nach Durchtrennung des Rückenmarks bei A oder B wird der ganze Fisch tief dunkel. Durchtrennung des Rückenmarks bei C oder weiter schwanzwärts hat keinen Einfluß auf die Färbung. Durchtrennung des Sympathicus bei D bewirkt Dunkelfärbung vor der Schnittstelle. Durchtrennung des Sympathicus bei E Dunkelfärbung hinter dem Schnitt.

ser Bahnen an irgendeiner Stelle bewirkt Ausbreitung des Pigmentes (also Verdunkelung der Haut) im gesamten Bereich peripher von der Schnittstelle. Nach Rückenmarksdurchschneidung vor dem 15. Wirbel wird also der ganze Fisch tief dunkel, derselbe Eingriff hinter dem 15. Wirbel hat überhaupt keine Wirkung auf die Färbung. Nach Durchschneidung des Sympathicus vor dem 15. Wirbel wird der kopfwärts gelegene Hautbereich, nach demselben Eingriff hinter dem 15. Wirbel der Schwanzteil tief dunkel. Der verdunkelte Hautbereich bleibt in der ersten Zeit nach der Operation auch dann unverändert, wenn man den Fisch auf hellen Untergrund versetzt. Doch nahm bei Elritzen, deren Sympathicus in der Schwanz-

region oder deren N. trigeminus in der Augenhöhle zerstört war, einige Tage nach der Operation auch der „gelähmte“ Hautbezirk in beschränktem Maße wieder am Farbwechsel teil. Dies war nicht durch eine Wiederherstellung der nervösen Verbindungen zu erklären, denn eine neuerliche Operation an derselben Stelle blieb nunmehr ohne Wirkung. Für diese Tatsache gab es keine Deutung (v. Frisch 1911, S. 326); an eine hormonale Regelung des Farbwechsels hat damals niemand gedacht.

Eine solche wurde einige Jahre später an Fröschen entdeckt und hauptsächlich durch die Arbeiten *Hogbens* geklärt (vgl. *Hogben* 1924). Obwohl eine Helligkeitsanpassung bei Fröschen sehr deutlich besteht, bleiben Nervendurchschneidungen, im Gegensatz zu den Fischen, ohne deutliche Wirkung. Aber nach Einspritzung von Hypophysenextrakt färben sie sich tief dunkel. Nach Entfernung ihrer Hypophyse werden sie bleich und bleiben dauernd so. Diese innersekretorische Drüse beherrscht hier den Farbwechsel. Erst neuerdings gelang der Nachweis, daß daneben auch das sympathische Nervensystem am Farbwechsel der Frösche beteiligt ist (*Kropp* 1927, *Karasek* 1933).

Auch bei vielen Reptilien, z. B. bei der Echse *Phrynosoma*, spielt die Hypophyse dieselbe Rolle. Ihre Entfernung bewirkt dauernde Bleichung, ihr Sekret wirkt verdunkelnd. Bei der genannten Echse konnte *Redfield* (1918) nachweisen, daß die Nebenniere im entgegengesetzten Sinne tätig ist; sie kann also als Gegenspieler der Hypophyse aufgefaßt werden. Ihre elektrische Reizung hat Erbleichen der ganzen Echse, ihre Entfernung Dunkelfärbung zur Folge. Daß hierbei der wirksame Stoff durch das Blut an die Pigmentzellen herangetragen wird, ließ sich durch Blutübertragung nachweisen; diese Tiere erbleichen, wenn sie sich aufregen; entnimmt man einer solchen, erregungsbleichen Echse etwas Blut und spritzt es einer anderen, dunkel gefärbten, unter die Haut, so färbt sich dieser Hautbereich hell. Durch Einspritzen von Adrenalin kann man auch bei Amphibien und Fischen die Pigmentzellen zur Ballung bringen. Doch ist eine Beteiligung der Nebenniere am normalen Farbwechsel dieser Tiere nicht erwiesen. Neben der hormonalen kommt auch eine nervöse Regelung des Farbwechsels bei Reptilien vor; die Bahnen verlaufen ähnlich wie bei Fischen. Das quantitative Verhältnis der nervösen und hormonalen Regulierung wechselt bei den verschiedenen Arten. Extreme Gegensätze sind das Chamäleon, bei dem der Farbwechsel anscheinend rein nervös, und *Anolis carolinensis*, bei dem er nach *Kleinholtz* (1938) rein hormonal bedingt ist.

Unter den wirbellosen Tieren sind die Garneelen durch den Besitz besonders schön entwickelter Chromatophoren und durch ein gutes Anpassungsvermögen ausgezeichnet. Elektrische Reizung oder Durchschneidung der Nerven haben bei diesen Krebsen nicht den geringsten Erfolg. Der Farbwechsel

¹⁾ Aus den Sitzungsberichten der Gesellschaft f. Morphologie u. Physiologie in München, nach einem daselbst am 13. Februar 1940 gehaltenen Vortrag.