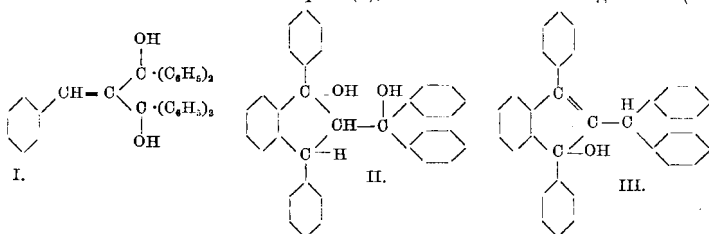


Ketonen vorwiegend in 1,4-Stellung addiert, die Li-organischen Verbindungen in 1,2-Stellung. Dieses Verhalten wurde am Benzal-malonester näher untersucht. Er reagiert nur mit einem Molekül C_6H_5MgBr unter 1,4-Addition an das konjugierte System und Bildung von Benzhydrylmalonester²⁾. Dagegen reagiert er mit 4 Molekülen Lithiumphenyl. Es entsteht aber nicht der bei 1,2-Addition zu erwartende Körper (I), sondern unter Ringschluß (II).



Durch oxydativen Abbau mit CrO_3 wurde nämlich 1,2-Dibenzoylbenzol erhalten. Außerdem entstanden durch reduzierende Spaltung mit HJ in Eisessig quantitativ 1,3-Diphenylhydrinden und Diphenylmethan. Die Lage der beiden OH-Gruppen konnte durch 2 verschiedene H_2O -Abspaltungsprodukte bewiesen werden. Das Reaktionsprodukt ist tatsächlich durch 1,2-Addition und nicht durch 1,4-Addition entstanden, denn bei unmittelbarem Weiterbehandeln des primären Einwirkungsproduktes von C_6H_5MgBr auf Benzal-malonester mit Li-Phenyl entstand ein anderer Körper als bei reiner Li-Phenyl-Einwirkung. Es bildete sich ein weiteres Wasserabspaltungsprodukt (III). Dieses ließ sich mit HJ in Eisessig auch in 1,3-Diphenylhydrinden und Diphenylmethan spalten. Vortr. ging ferner auf die Ursache des Ringschlusses näher ein.

Bei der Addition von Li-Phenyl an Benzalacetophenon (l. c.) findet in Äther wie in Propyläther neben rd. 90% 1,2-Addition etwa 10% 1,4-Addition statt. Dieses Verhältnis ist nach neuen in Greifswald ausgeführten Versuchen zwischen $+90^\circ$ und -15° entgegen der Erwartung praktisch temperaturunabhängig.

Gilman u. Kirby³⁾ haben, unsere alte Beobachtung aufgreifend, noch weitere Metall-Phenyl-Verbindungen geprüft und gefunden, daß allgemein die besonders aktiven Verbindungen der elektropositiveren Metalle (K, Na, Ca) wie die des Lithiums 1,2-Addition, diejenigen von Be, Zn, Mn, Al und auch von Mg fast reine 1,4-Addition bevorzugen.

1. Physikalisches Institut der Universität Berlin. Colloquium am 27. Januar 1943.

W. Maurer u. W. Ramm, Berlin: Künstlich radioaktive Isotope bei Blei und seinen Nachbar-Elementen unter Verwendung von Uran und Thorblei⁴⁾.

Durch Bestrahlung von Blei mit Deuteronen, Neutronen und harten Röntgenstrahlen und von Thallium mit Deuteronen waren von verschiedenen Autoren Blei-Aktivitäten mit Halbwertszeiten von 1,6 min, 80 min, 3 h und 52 h gefunden worden. Bei keiner dieser Aktivitäten war bisher eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Massenzahl möglich. Für die vorliegende Untersuchung waren von Prof. Hönigschmid freundlicherweise Proben von Uran- und Thorblei zur Verfügung gestellt worden, die sich ja in ihrer Isotopenzusammensetzung vom gewöhnlichen Blei und untereinander wesentlich unterscheiden. Durch vergleichende Bestrahlungen von diesen Proben und von gewöhnlichem Blei mit Neutronen aus den Prozessen $(Li + d)$, $(Be + d)$, $(C + d)$, $(d + d)$ und durch Heranziehung der bei den schweren Elementen bisher kaum angewandten (n, p) - und (n, α) -Prozesse neben den (n, γ) - und $(n, 2n)$ -Prozessen war es möglich, einige Aktivitäten streng zuzuordnen und bei anderen die möglichen Massenzahlen einzuschränken. Auch die Anregungsbedingungen und Wirkungsquerschnitte bei der Erzeugung der Aktivitäten und Art und Zusammensetzung der ausgesandten β - und γ -Strahlung wurde nach Möglichkeit gemessen und diskutiert.

Die wichtigsten Ergebnisse sind die folgenden:

Die Aktivität von 3,3 h Halbwertszeit wurde eindeutig dem Blei-Isotop 209 zugeordnet, da sie sich aus dem Reinelement Wismut durch einen (n, p) -Prozeß herstellen läßt. Das 3,3 h Pb^{209} läßt sich auch aus dem häufigsten Blei-Isotop 208 durch Anlagerung langsamer Neutronen gewinnen, doch ist der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß außerordentlich klein (ungefähr 10^{-27} cm^2). Daneben werden auch schnelle Neutronen angelagert.

Das Blei-Isotop von 52 h Halbwertszeit kann nur mit schnellen Neutronen der Reaktion $(Li + d)$ und nur aus gewöhnlichem Blei, nicht aus U- und Th-Blei erhalten werden. Damit ist nur Zuordnung zur Masse 203 möglich. Pb^{203} ist ein K-Strahler; Röntgenstrahlung, γ -Strahlen und Umwandlungselektronen wurden gefunden und untersucht.

Die früher mit 80 min angegebene Halbwertszeit der 3. Blei-aktivität wurde genauer zu 68 min festgelegt. Das 68 min-Blei ist entweder als K-Strahler der Masse 205 oder als Isomer zum stabilen Blei-Isotop 204 zu deuten, die anderen Möglichkeiten wurden aus-

geschlossen. Eine eindeutige Zuordnung war nicht möglich. Das Isotop sendet starke γ -Strahlung und daneben Elektronen und Röntgenstrahlung aus, deren Eigenschaften untersucht wurden.

Eine Blei-Aktivität von 1,6 min Halbwertszeit wurde nicht gefunden.

Auch bei einigen Nachbar-Elementen von Blei: Wismut, Thallium, Quecksilber und Gold wurden verschiedene Aktivitäten untersucht und die Möglichkeit ihrer Zuordnung eingengt.

Colloquium am 10. Februar 1943.

E. Bagge: Die Bedeutung der Ionendiffusion für den Aufbau der Ionosphäre.

In der Chapmannschen Theorie der Ionosphäre und in ihrer Verbesserung durch Berücksichtigung des Ionisationsgleichgewichts nach der Sahaschen Theorie (von Pannekoek, Woltjer und Bhar) wird wesentlich angenommen, daß die Rekombination der Ionen praktisch wieder am Ort ihres Entstehens stattfindet. Der Vortragende zeigt, daß in der hohen Atmosphäre wegen der großen freien Weglänge die Diffusion der Ionen wesentlich wird. Bei Berücksichtigung der Diffusion herrscht Ionisationsgleichgewicht, wenn die Änderung des Ionengehalts eines Volumenelements durch Diffusion und freien Fall gerade durch den Unterschied der Ionenbildung und Rekombination in diesem Volumenelement kompensiert wird. Die Durchführung der Rechnung ergibt unterhalb des Chapmannschen Dichtemaximums praktisch keine Änderung. Oberhalb sorgt die Diffusion dafür, daß der Anteil der Ionen höchstens 1% des neutralen Gases beträgt. Den Zustand vollständiger oder fast vollständiger Ionisation, den die früheren Theorien lieferten, gibt es also in Wirklichkeit nicht. Das bedeutet z. B., wenn man dieselbe Überlegung auf die Dissoziation der Moleküle anwendet, daß sich molekularer Sauerstoff gegen die frühere Annahme und in Übereinstimmung mit der Nordlichterfahrung noch in größten Höhen findet.

Bayerische Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Abteilung.

Sitzung vom 14. November 1942.

F. Boas: Über einige Selenwirkungen auf Blütenpflanzen (gemeinsam mit E. Lipp).

Natriumselenit bewirkt in Konzentrationen von 1:75000 bis etwa 1:10⁶ im Blatt z. B. der Buschbohne starke bis erkennbare Förderung des Blattgrüns (a und b), des Xanthophylls und ganz besonders des Carotins.

Der Gehalt an Vitamin C ist im Primärblatt der Gartenbohne (Phaseolus vulgaris) in den Konzentrationen von 1:75000 bis 1:250000 deutlich erhöht.

Der Biotin-Gehalt der Primärblätter der Gartenbohne ist durch Natriumselenit 1:250000 in Wasserkultur noch deutlich erhöht.

Die Förderung der Chlorophyll-Komponente gilt für Linum, Phaseolus vulgaris und Triticum sativum. Bei diesen Pflanzen tritt somit eine biologische Werterhöhung ein.

Weiter wirkt Selen stark auf die Bildung von Seitenwurzeln ein. Bei Salix purpurea erfolgt Seitenwurzelbildung erst in einer Konzentration von 1:900000. Hier handelt es sich um Stecklinge, also um Adventivwurzeln. Beim Weizen beginnt die Bildung von Seitenwurzeln bei der Konzentration 1:75000. Hier liegt also ein ganz anderer Wurzeltypus vor. Neben Wurzelwachstum (Weizen) kann durch die Selen-Konzentration 1:10⁵ bis 1:10⁶ auch Sproßwachstum deutlich gefördert sein. (Weizen.)

Sitzung vom 9. Dezember 1942.

G. Scheibe u. St. Hartwig: Über die Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption von Chromophoren.

Während bei der Lichtabsorption von Atomen von einer Richtungsabhängigkeit ohne äußeres Feld nicht gesprochen werden kann, ist eine solche bei Molekülen denkbar. Von M. Born⁵⁾ wurde angenommen, daß chromophore Gruppen stets isotrope Resonatoren seien. Dagegen hat W. Kuhn⁶⁾ angenommen, daß chromophore Gruppen, die ein permanentes Dipolmoment tragen, anisotrope Resonatoren sind. W. Kuhn hat auch bereits am p-Nitrosodimethylanilin durch Ausrichtung der Moleküle in einem elektrischen Feld festgestellt, daß Anisotropie in diesem Fall tatsächlich besteht. Für ein völlig dipolfreies Molekül stand dieser Nachweis noch aus, wenn auch von K. S. Krishan u. P. K. Seshan⁷⁾ an Einkristallen von Anthracen und Chrysen, die Spuren von Naphthacenen als Verunreinigungen enthielten, gezeigt wurde, daß die Absorptionsbanden dieses letzteren Stoffes stark polarisiert waren. Es traten jedoch die Absorptionsbanden des Naphthacens noch in beider zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen auf. Da über den Einbau des Moleküls nichts Näheres bekannt ist, entschieden diese Versuche nicht darüber, ob in einem derartigen Molekül eine völlige Anisotropie auftritt, die nur durch eine unvollständige Parallellagerung der Moleküle verwischt wird, oder ob schon das Einzelmolekül keine vollständige Anisotropie der Lichtabsorption zeigt.

²⁾ E. P. Kohler, Amer. chem. J. **34**, 182 [1905].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 2046 [1941].

⁴⁾ W. Maurer u. W. Ramm, Z. Physik **119**, 602 [1942].

⁵⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **150**, 84 [1935].

⁶⁾ Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 124 [1940].

⁷⁾ Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **89**, 538 [1934].

Wir haben daher versucht, eine Entscheidung im Benzol als einem der einfachsten dipollosen Chromophore herbeizuführen. Eine vollkommene Ausrichtung der Moleküle durch elektrische oder magnetische Felder ist, wie die Rechnungen und Versuche von W. Kuhn zeigen, bei weitem nicht möglich. In Kristallen ist beim Benzol eine parallele Orientierung ebenfalls nicht gegeben. Dagegen ist im Kristall eine solche beim Hexamethylbenzol auf röntgenographischem Wege vollkommen sichergestellt⁸⁾.

Es konnte nun nachgewiesen werden, daß das Absorptionsspektrum des Benzols im Hexamethylbenzol mit geringfügigen Änderungen erhalten bleibt. Ferner konnte gezeigt werden, daß das Absorptionsspektrum in Lösung mit dem im Kristall ebenfalls weitgehend übereinstimmt. Daher sind Schlüsse vom Kristall auf die Lösung möglich.

Es gelang nun, Einkristalle des Hexamethylbenzols mit bekannter Orientierung der Molekülebenen und einer Schichtdicke von nur wenigen μ auf ihr Absorptionsspektrum im Ultraviolett zu untersuchen. Das Ergebnis war, daß die Lichtabsorption, wenn der Extinktionskoeffizient des Lichts parallel der Molekülebene schwingt, etwa zehnmal so groß ist, als wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Molekülebene schwingt.

⁸⁾ K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **123**, 494 [1929].

Weiterhin ist die Feinstruktur in diesen beiden Richtungen verschieden. Man kann also feststellen, daß beim Hexamethylbenzol und damit wohl auch beim Benzol eine völlige Anisotropie der Lichtabsorption vorliegt. Es ist möglich, daß die schwache Absorption senkrecht zur Ringebene beim freien Molekül fehlt und nur bei der dichten Packung im Kristall auftritt. Es wäre damit eine Analogie gegeben zum Auftreten der neuen Absorptionsbande bei den reversiblen Farbstoffpolymerisaten⁹⁾, die auch nur bei der Packung der Moleküle in Erscheinung tritt. Über die letztere Frage müssen weitere Untersuchungen noch angestellt werden.

Diese Anisotropie der Lichtabsorption von Chromophoren gibt die Möglichkeit, über die räumliche Lagerung solcher Gruppen in komplizierteren Molekülen experimentelle Anhaltspunkte zu gewinnen. Das erstmal wurde hiervon Gebrauch gemacht in einer Arbeit von A. Butenandt, H. Friedrich-Freksa, St. Hartwig u. G. Scheibe¹⁰⁾ über die Feinstruktur des Tabakmosaikvirus. Es wurde hier nachgewiesen, daß die aromatischen Ringe des Tryptophans und auch die Ringe der Ribonucleinsäure mit ihren Ebenen senkrecht zur Längsachse des stäbchenförmigen Moleküls liegen.

⁹⁾ G. Scheibe, diese Ztschr. **50**, 212 [1937]; Naturwiss. **25**, 75, 474, 795 [1937]; **26**, 413 [1938]; **27**, 499 [1939]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 73 [1941].

¹⁰⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 276 [1942].

RUNDSCHAU

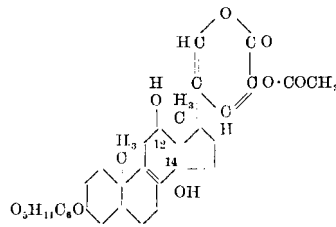
Neu aufgedundene Liebig-Briefe. In der letzten Zeit sind in Familienbesitz Briefe Liebigs aufgefunden worden, welche an die Frau und an die Tochter des 1836 in Heidelberg verstorbenen Extraordinarius für Pharmazie, Dr. phil. et med. Philipp Lorenz Geiger, gerichtet waren, der bekanntlich mit Liebig die „Annalen der Pharmazie“ (später „Liebigs Annalen der Chemie“) herausgegeben hatte. Die Briefe stammen aus den Jahren 1836 und 1845 aus Gießen, 1855 und 1859 aus München und betreffen im wesentlichen Familienverhältnisse. Sie zeigen, daß Liebig nach dem Tode Geigers mit besonderer Herzlichkeit die Witwe und ihre Kinder betreut hat. Interessanterweise empfiehlt er dem Sohne Geigers, in Gießen zu studieren und nicht in München, über dessen Hochschulverhältnisse er sich durchaus unzufrieden äußert. Die augenblicklichen Raumverhältnisse verbieten die Veröffentlichung der Briefe. Die Photokopien sind der chemie-geschichtlichen Zentralkartei des „Gmelin“, Berlin W 35, Tiergartenstraße 10, zugeleitet worden. Wir verdanken sie dem Besitzer der Originale, Herrn Dr.-Ing. Riehm, Institut für Acker- und Pflanzenbau, Bromberg, Fichteplatz 11, einem Urenkel Geigers. — (Arbeitsgruppe für Geschichte der Chemie beim VDCh.) (44)

Neudefinition der Wertigkeit? W. Hückel verneint diese Frage. Die klassische Definition lautet: Wertigkeit = Atomgewicht/Äquivalentgewicht. Die Wertigkeit ist also ein rein stöchiometrischer Begriff; doch stehen stöchiometrische Wertigkeit und Strukturformel nicht immer in sinnvoller Beziehung zu einander, das Prinzip der konstanten Wertigkeit ließ sich nicht aufrechterhalten. Führt man den Begriff auf die Valenzelektronen zurück, so muß man positive und negative Wertigkeiten annehmen und gelangt mitunter zu unlösbaren Widersprüchen, insbes. bei Verbindungen, die gleichzeitig H und O enthalten, wie z. B. H_3PO_2 . In neuester Zeit wurde die Wertigkeit als Ladungszustand eines Atoms definiert (Eistert, E. Müller, Arndt); Schwarzenbach gründet auf diese Vorstellung eine ganze Systematik und benutzt bei unpolaren und wenig polaren Verbindungen den Begriff der „Bindigkeit“, d. i. die Anzahl der zwischen zwei Atomen anteiligen Elektronenpaare; wegen der wechselnden Bindigkeit der Elemente ist es aber (mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe) nicht möglich, aus ihnen die Strukturformeln abzuleiten, vielmehr wird die Bindigkeit stets aus der fertigen Strukturformel herausgelesen. Keiner der Begriffe ist somit zwanglos allgemein anwendbar, und Diskussionen über irgendein unzulängliches Valenzschema, das sich auf diesen Vorstellungen aufbaut, müssen unfruchtbar bleiben. Anregung für Experimente ergäben sich nur aus der Frage, wie die Valenzelektronen an den chemischen Bindungen beteiligt sind. — (J. prakt. Chem. [N. F.] **161**, 241 [1943].) (42)

Isolierung und Kristallisation von Ichthyopterin, einem blau fluoreszierenden Stoff aus der Haut von Weißfischen (Leuciscus rutilus, Scardinius erythrophthalmus, Blicca björkna), gelang R. Hüttel u. G. Sprengling. Die Anreicherung war 26000fach, die Ausbeute 24%. Der Stoff liegt in der Zellflüssigkeit gelöst vor; intakte Haut fluoresziert nicht, weil die Substanz in den dunklen Pigmentzellen lokalisiert ist. Die Fluoreszenz wird vom Wellenbereich 265–390 m μ erregt. Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine breite Bande von ~450–475 m μ und eine schwache bei ~690 m μ . Die pK -Abhängigkeit der Fluoreszenz ist z. T. ähnlich, z. T. identisch mit der von Lactoflavin. Das UV-Absorptionsspektrum ähnelt dem des Leukopecterins und stimmt fast völlig überein mit dem von 8-Desoxy-leukopecterin, mit dem der Stoff aber nicht identisch ist (abweichende Analysenwerte, entspr. $C_7H_8O_3N_4$), obwohl er ebenfalls die charakteristische Redoxreaktion mit rauchender HJ gibt. Wahrscheinlich ist Ichthyopterin ein Derivat des 9-Oxypteridins. — (Liebigs Ann. Chem. **554**, 69 [1943].) (35)

Die Konstitution des Scillirosids, des Rattengiftes der roten Meerzwiebel, entspricht nach Stoll, Renz u. Helfenstein der nebenstehenden Formel.

Zweifelhaft waren die Stellung der sek. OH-Gruppe und die Lage der isolierten Kerndoppelbindung. Diese Fragen wurden im wesentlichen durch folgende Reaktionen (bzw. Kombinationen davon) gelöst: Oxydation der OH-Gruppe am C_{13} zum Keton, Abspaltung des Hydroxyls an C_{14} unter Bildung einer Doppelbindung, Öffnung des Lacton-Ringes durch Alkali und Bildung eines Oxyd-Ringes mit dem Hydroxyl an C_{13} bzw. C_{14} , Hydrierungen, Oxyd-Bildung an der isolierten Kerndoppelbindung. — (Helv. chim. Acta **26**, 648 [1943].) (51)



Die biologische Wirksamkeit der essentiellen ungesättigten Fettsäuren bei Ratten-Akrodynie untersuchen Karrer u. Koenig, u. zw. von $\Delta^9,11$ -Oktadekadiensäure (I), Δ^8 -Phytensäure (II), $\Delta^2,6$ -Phytadiensäure (III), $\Delta^{10,12}$ -Nonadekadiensäure (IV) und von $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure (V). Die Säuren IV und V wurden erstmals hergestellt, IV aus Linolsäure über das Säurechlorid und das Diazoketon nach der Aufbaumethode von Arndt u. Eistert, V analog aus IV. Im Tierversuch ergab sich, daß keiner der Stoffe die Linolsäure im Heilungsversuch ersetzen kann. Da $\Delta^{11,14}$ -Eikosadiensäure unwirksam ist, kann man schließen, daß sie im Organismus der Ratte nicht oder nicht in erheblichem Umfang durch β -Oxydation zu Linolsäure abgebaut wird. — (Helv. chim. Acta **26**, 619 [1943].) (52)

Unsere Erkenntnisse über die Struktur der Chromosomen und die wesentlichsten Probleme der Chromosomenforschung faßt J. Straub zusammen, um so insbes. das Wesen des Zellkerns zu beleuchten. Berichtet wird über die Spiralstruktur der Chromosomen, die während der Kernteilung bei den Chromosomen aller Organismen auftritt, weiter über die Physiologie (äußere und innere Bedingungen) und den Sinn der Spiralstruktur, über den für jedes Chromosom charakteristischen Aufbau im Pachytän-Stadium und über den Zusammenhang zwischen Genetik und Zytologie, der durch das Studium von Speicheldrüsenchromosomen besonders eng gestaltet werden konnte. Erforschung der chemischen Struktur der Chromosomen und ihres Wachstums ergab, welche Stoffe (bas. Histon-Eiweiß, höheres Eiweiß vom Albumin-Globulin-Typ, Thyminucleinsäure) in den Chromomeren bzw. Bändern des Euchromatins, in den Zwischenscheiben bzw. Fibrillen und den Heterochromatin-Teilen vorkommen und gestatten uns Vorstellungen über die Rolle, die z. B. den heterochromatischen Chromonema-Anteilen in der Zelle zukommt (Steuerung des Eiweißumsatzes) sowie über die identische Reproduktion des Chromonemas (Hypothese von Jordan) und über die Rolle, die die Thyminucleinsäure dabei spielt (Hypothese von Friedrich-Freksa), also über den Eiweißaufbau in den Teilen, die Sitz der Gene sind. Die Verdopplung des Chromomeren-Stranges und damit auch des Genstranges ist nicht allein das tiefste Problem der Physiologie des Chromosoms, sondern auch ein zentrales Problem der Eiweißstrukturforschung. Weiter werden die Unterschiede von Plasma- und Chromosomenstruktur gezeigt, mit denen es zusammenhängt, daß wir vieles von den Veränderungen des Genoms kennen, sehr wenig aber von solchen des Plasmons. — (Naturwiss. **31**, 97 [1943].) (49)