

Chemisches Kolloquium der Universität Marburg

6. Dezember 1947.

H. MEERWEIN: Über die katalytische Zersetzung des Diazomethans und das Polymethylen.

Das Diazomethan zerfällt unter dem katalytischen Einfluß von Bor-Verbindungen (Borsäureester, Borhaloide, Pyroboracetat und Boralkyle) unter praktisch quantitativer Bildung von Stickstoff und Polymethylen (CH_2)_n.

Die katalytische Wirksamkeit der Borsäureester nimmt in folgender Reihenfolge stark zu:

Iospropylester < n-Propylester < Äthylester < Methylester < Allylest < Benzylester < Methylglykolester < Monochloräthylester < Trichloräthylester.

Die Reihenfolge entspricht der Fähigkeit der Borsäureester zur Komplexbildung, die durch ihre Neigung zur Anlagerung von Alkalikoholaten bestimmt wurde. Mit 1,2 Molproc. Borsäure-trichloräthylester wird eine 1,4 proc. Lösung von Diazomethan in Anisol bei 17° innerhalb 30 sek. zersetzt.

Noch erheblich wirksamer sind das Pyroboracetat, die Borhaloide und die Boralkyle. Bei Verwendung von 0,03 Molproc. Bortriäthyl beträgt die Zerfallszeit einer 1,4 proc. Diazomethan-Anisollösung bei 17° etwa 30 sek.

Die Diazomethan-Zersetzung unter Mitwirkung von Bor-Verbindungen stellt eine Kettenreaktion dar, deren Geschwindigkeit durch negative Katalysatoren stark herabgesetzt wird. Stoffe mit starker antikatalytischer Wirksamkeit entstehen bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans. Es nimmt daher die Geschwindigkeit des Diazomethan-Zerfalls mit Hilfe der Borsäureester mit der Zeit stark ab. Die Natur dieser, nur in minimaler Menge entstehenden Stoffe konnte nicht aufgeklärt werden, dagegen wurde festgestellt, daß das Tetrazin in einer Menge von 2 Molproc. die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazomethan-Anisollösung auf den hundersten Teil herabgesetzt.

Das bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester entstehende Polymethylen, hat je nach dem angewandten Lösungsmittel ein etwas verschiedenes Aussehen. Aus ätherischer Lösung gewonnenes Polymethylen bildet eine weiße, filterpapierähnliche Masse, während das aus benzolischer Lösung gewonnene Produkt ein mehr pergamentähnliches Aussehen hat. Es fühlt sich fettig an, ähnlich wie Talcum. In organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Mit Chinolin und Chlornaphthalin quillt es stark zu einer durchscheinenden Masse. Die Elementaranalyse führt zu der Zusammensetzung (CH_2)_n. Stickstoff konnte trotz sorgfältiger Prüfung nicht nachgewiesen werden. Gegenüber rauchender Salpetersäure, konz. Schwefelsäure und Chromsäure-Schwefelsäure ist es äußerst widerstandsfähig.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer CO_2 -Atmosphäre schmilzt es bei etwa 370° zu einer grauen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. Die gleichzeitig auftretende Gasentwicklung ist sehr gering und beträgt etwa 0,5 cm³ für 2 g Polymethylen.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff hat die Eigenschaften eines normalen Paraffins mit etwa 140 C-Atomen. Er löst sich, wenn auch ziemlich schwer, in Eisessig, Chlorbenzol, Amylacetat und Pyridin, leicht in heißem Menthon und Fenchon. Aus Menthon umkristallisiert, schmilzt er zwischen 126 und 130°, hat das spez. Gew. d₄²⁰ = 0,774 oder umgerechnet d₄²⁰ = 0,838

Die Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Campher ergab ein Molekulargewicht von 1800—2000.

Während der Crackkohlenwasserstoff in jeder Beziehung die Eigenschaften eines normalen Paraffins zeigt, deuten die Eigenschaften des Polymethylens auf eine Vernetzung hin. Bisher ist es nicht möglich gewesen festzustellen, durch welche Atome diese Vernetzung bewirkt wird und wie sie zustande kommt.

—Me. —VB 29—

Gesellschaft Deutscher Chemiker in der brit. Zone Ortsverband Kiel

Gründungssitzung am 25. Juni 1947.

Chemisches Institut der Universität Kiel. Leiter: Prof. Dr. *Bode*. Teilnehmerzahl: 38 Mitglieder und 20 Gäste.

Zunächst wurde die Gründung des OV. Kiel beschlossen und der Vertrauensmann und seine Stellvertreter gewählt.

KLEINFELLER, Kiel: *Die Transurane.*

Ausgehend von der ersten künstlich ausgelösten Kernreaktion wurde der historische Ablauf der kernchemischen Forschung bis zur neuesten Zeit behandelt¹⁾.

2. Sitzung am 7. November 1947.

Leiter: Prof. Dr. *Bode*. Teilnehmerzahl: etwa 60 Mitglieder und Gäste.

J. GOUBEAU, Göttingen: *Die Struktur von Bor-Verbindungen.*

¹⁾ Vgl. auch *O. Hahn*, „Künstliche neue Elemente“, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.-Berlin.

Aus dem Raman-Spektrum von $\text{K}(\text{BF}_4)$, $\text{K}(\text{BF}_3\text{OH})$, $\text{K}(\text{BF}_3\text{OCH}_3)$, $\text{BF}_3\text{·NH}_3$, $\text{BF}_3\text{·O}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{BF}_3\text{·O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ergibt sich für alle Verbindungen eine tetraedrische Anordnung der vier Substituenten um das Bor. Daraus lassen sich die Bindekräfte errechnen zu $f_{\text{B-F}} = 3.9 - 5.1 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}$, $f_{\text{B-O}} = 3.2 - 3.5$, $f_{\text{B-N}} = 3.5$. Diese Bindekräfte sind in bester Übereinstimmung mit den aus Abständen sich ergebenden. Demnach handelt es sich um Bindekräfte, die von der Größenordnung von Einfachbindungen sind. Dagegen liegen sie wesentlich niedriger als in Borfluorid, Borsäure, also wie in Bor-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3, auch deutlich niedriger, als für den Übergang von der Koordinationszahl 4 zu 3 zu erwarten ist. Ein Vergleich mit entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoff-Verbindungen (Carbonat → Alkohol, bzw. Nitrat → Hydroxylammonium-Ion) zeigt genau gleiche Verhältnisse, so daß geschlossen werden darf, daß auch in den Verbindungen des Bors mit der Koordinationszahl 3 eine Doppelbindung vorliegt, die sich bei drei gleichen Atomen gleichmäßig auf die drei Bindungen verteilt, so daß $1\frac{1}{2}$ -Bindungen resultieren. Liegen nun ungleiche Atome vor, so ist zu erwarten, daß sich die Bindungen ungleich verteilen und Bindungen auftreten, die sich weitgehend Doppelbindungen nähern. Untersucht wurden BF_3OCH_3 und $\text{BCl}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die erste Substanz erwies sich als dimer. Die Ausdeutung des Raman-Spektrums der zweiten führt zu B-N-Bindefkräften, die über den oben angegebenen Werten liegen und für das Vorliegen einer Doppelbindung sprechen. Als weiteren Hinweis dafür darf die Tatsache angesehen werden, daß beide Substanzen polymerisieren. Ein stark abweichendes Verhalten gegenüber den übrigen Bor-Verbindungen liefern die Spektren von Bortrimethyl und Bortrimethylammin. Sie ergeben kaum eine Veränderung der Bindefkräfte beim Übergang von der Koordinationszahl 4 zu 3. Weiterhin läßt sich das Spektrum von Bortrimethyl nicht mit einer vollständig symmetrischen Form der Moleköl ausdeuten. Eine der CH_3 -Gruppen ist besonders gebunden.

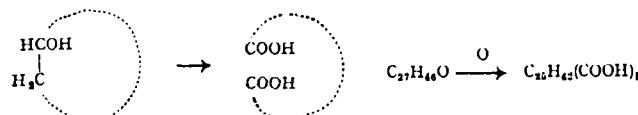
—VB 20

8. Sitzung am 20. Januar 1948.

O. DIELS: Mein Beitrag zur Aufklärung des „Sterinproblems“.

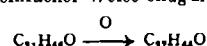
Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts waren unsere Kenntnisse von den „Sterinen“ nur bescheiden. Obwohl das wichtige Cholesterin bereits im Jahre 1775 entdeckt worden ist, wußte man außer seiner annähernden Zusammensetzung nur, daß es eine — vermutlich sekundäre — Alkoholgruppe und eine Doppelbindung enthält. Über seine Struktur hatte man wohl Vermutungen, aber keine begründete Vorstellung. Immerhin wiesen die Zusammensetzung und das Vorhandensein nur einer Doppelbindung darauf hin, daß man im Cholesterin mit dem Vorhandensein mehrerer Ringe zu rechnen habe.

Einen Beweis dafür konnte der Vortragende im Jahre 1903 dadurch erbringen, daß er das Cholesterin durch vorsichtige Behandlung mit NaOBr in eine zweibasische Säure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen, wie das Cholesterin, überführte, wobei es sich nur um die oxydative Aufspaltung eines Ringes handeln konnte:

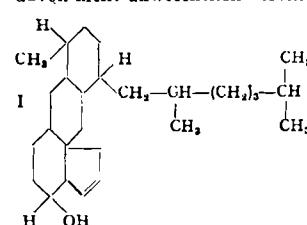


Die auf diese Weise leicht zugängliche Dicarbonsäure hat bei der weiteren Erforschung der Cholesterin-Moleköl eine sehr wichtige Rolle gespielt.

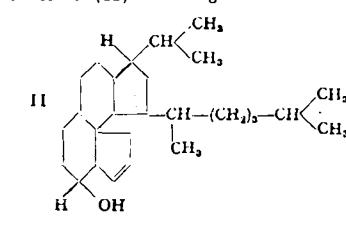
Ihre glatte Entstehung hatte den Beweis erbracht, daß die OH-Gruppe des Cholesterins an ein Ringsystem gebunden ist. Ihr sekundärer Charakter wurde zu derselben Zeit durch Überführung des Cholesterins in das zugehörige Keton „Cholestenon“ in einfacher Weise endgültig festgestellt:



Auch dieses Keton hat bei der weiteren Forschung wertvolle Dienste geleistet. Die eingehende Erforschung des Cholesterins und der damit in nahem Zusammenhang stehenden Gallensäuren verdanken wir vor allem *A. Windaus* und *H. Wieland*, die das Problem mit einer Reihe von Mitarbeitern so rasch fördern konnten, daß *A. Windaus* bereits im Jahre 1919 eine vorläufige Strukturformel (I), die Herren *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi* im Jahre 1926 eine davon nicht un wesentlich verschiedene Formel (II) vorschlagen konnten.



Windaus 1919



Wieland, Schlichting und Jacobi 1926

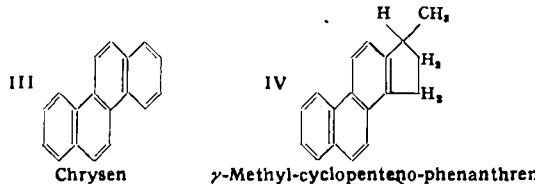
Aber bei dem weiteren eingehenden Studium zeigte sich dann, daß sich keine der beiden Formeln mit der Summe aller Beobachtungen in Einklang bringen ließ, daß sie also offenbar nicht richtig sein konnten.

So fügte der Vortr. den Entschluß, das offenbar in eine Sackgasse geratene Cholesterin-Problem durch eine totale Dehydrierung des komplizierten,

hydroaromatischen Ringsystems zu seinem aromatischen Grundskelett radikal zu lösen.

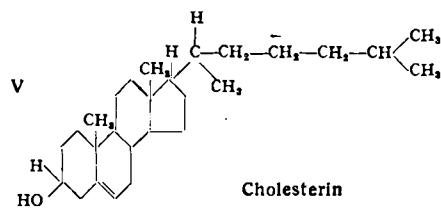
Als erstes Dehydrierungsmittel wurde bei diesen Versuchen die Einwirkung von Palladiumkohle auf siedendes Cholesterin versucht, wobei unter Abspaltung von Methan, Wasser und Isooctan in beträchtlicher Menge ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ gewonnen wurde, der sich durch seine Zusammensetzung, durch sein Verhalten im UV-Licht, durch seine Nitrierung, Bromierung und durch seine glatte Überführbarkeit in ein carminrotes Chinon als Chrysen (III) identifizieren ließ. Da indessen die Chrysen-Formel mit keiner der oben angeführten Cholesterin-Formeln in Übereinstimmung zu bringen war und da außerdem die angewandte Dehydrierungsmethode molekulare Verschiebungen möglich erscheinen ließ, wurde nach einem milderem Dehydrierungsmittel gesucht und ein solches schließlich — zum ersten Mal — im Selen entdeckt.

Beim längeren Erhitzen von Cholesterin mit Selen auf 280—300° werden, wie bei der Dehydrierung mit Palladium-Kohle, die Seitenketten abgestoßen, aber kein Chrysen, sondern in erheblicher Ausbeute ein schön krystallisierender Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ gebildet, der sich sowohl



durch seine Zusammensetzung, wie auch durch die starke hellviolettblaue Fluoreszenz im ultravioletten Licht als aromatisch erwies und später als γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren (IV) erkannt worden ist.

Unter Verwendung dieses für die Cholesterin-Chemie besonders wichtigen Ergebnisses haben dann Rosenheim und Wieland jene Cholesterin-Formel (V) entwickelt, die nach unseren heutigen Anschauungen allen experimentellen Beobachtungen gerecht wird und daher wohl als die richtige anzusehen ist.



Es hat sich weiter herausgestellt, daß sämtliche Sterine, die Gallensäuren, Sexualhormone, ferner die Herzgifte und die Saponine sich von dem Grundskelett des γ -Methyl-cyclopentenophenanthrens ableiten. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Natur für eine Reihe ihrer wichtigsten Funktionen Stoffe verwendet, bei denen das eigenartige Ringsystem als Aufbauprinzip Verwendung gefunden hat.

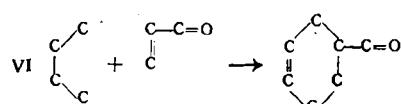
Mit der Schilderung eines letzten Falles, wo der Vortr. im Stande war, der Sterinchemie einen wertvollen Dienst zu leisten, seien die Darlegungen abgeschlossen.

Bekanntlich war es vor etwa 20 Jahren A. Windaus gelungen, durch Bestrahlung des Ergosterins das antirachitische Vitamin D₂ zu gewinnen. Der chemische Vorgang, der zu diesem Ergebnis führt, ist sehr verwickelt. Denn bevor das reine Vitamin D₂ entsteht, bilden sich als Zwischenglieder bei dem Bestrahlungsvorgang mehrere Produkte:

Ergosterin $\xrightarrow{\text{bestraht}}$ Lumisterin — Tachysterin — Vitamin D₂ (Calciferol).

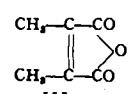
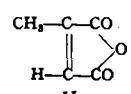
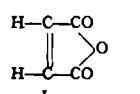
Für die Trennung dieses Gemisches und damit zur Reindarstellung des Vitamins D₂ bediente sich A. Windaus der fraktionierten Anwendung eines Verfahrens, das von O. Diels und K. Alder in der „Dien-Synthese“ entwickelt worden war.

Das Prinzip dieser Synthese besteht in folgendem Vorgang (VI):



also in der glatten, meistens freiwilligen Bildung partiell hydrierter aromatischer Systeme aus „Dienen“ und aus „philodienen“ Reaktionspartnern.

Den Umstand nun, daß es sowohl „starke“, wie „schwache“ „Diene“ und „philodiene“ Komponenten gibt, hat A. Windaus zur Reindarstellung des Vitamins D₂ ausnutzen können, denn in der Reihe:



erweist sich das Maleinsäureanhydrid (I) als das weitaus stärkste, Pyrocinchonsäureanhydrid (III) dagegen als das schwächste philodiene System.

Citrakonsäureanhydrid steht etwa in der Mitte. Windaus brachte nun das Gemenge der bei der Bestrahlung des Ergosterins entstehenden Produkte zunächst mit Citrakonsäureanhydrid zusammen, das mit dem „starken“ Dien Tachysterin sofort unter Bildung eines schwerlöslichen Adduktes reagiert. Nach seiner Abtrennung durch Filtration läßt sich im Filtrat das „schwächere“ Dien Vitamin D₂ durch das „starke“ Maleinsäureanhydrid zur Dien-Synthese zwingen und aus dem Addukte das reine Vitamin D₂ gewinnen.

Man ersieht aus dem vorgetragenen, wie es immer wieder der Eingriff mit neuen Arbeitsmethoden gewesen ist, der dazu beigetragen hat, in ein früher vollkommen ungeklärtes Gebiet komplizierter Naturstoffe Licht und Klarheit zu bringen.

—VB 33—

Ortsverband Münster

gemeinsam mit der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Gesellschaft (Naturwiss. Abteilung) Münster (Westf.).

Sitzungen am 17., 18. und 19. November 1947 (im Rahmen der Vorträge ausländischer Wissenschaftler an der Universität Münster).

D. J. BELL, Cambridge:

1. Einige neuere Anwendungsgebiete der Verteilungschromatographie.

Die von Syng, einem Schüler des Vortr., 1939 entdeckte Verteilungschromatographie gestattet die quantitative Trennung geringer Mengen von Aminosäuren, Fettsäuren, methylierter Kohlenhydrate und anderer Verbindungen. Die durch Acetylierung von Eiweißstoffen und anschließende Hydrolyse gewonnenen N-Acetylaminosäuren werden, in organischen Lösungsmitteln gelöst, durch eine mit Wasser gesättigte Säule von Silicagel (statische Phase) gegeben und durch weitere Zugabe von organischen Lösungsmitteln (wandernde Phase) in der Säule „entwickelt“. Durch Anfärben der Säule mit geeigneten Indikatoren lassen sich die einzelnen N-Acetylaminosäuren erkennen, die dann bei Weiterbehandlung der Säule mit Lösungsmitteln in dem Maße abwärts wandern, wie sie in dem betreffenden Lösungsmittel löslich sind. Sie werden dann nacheinander titrimetrisch bestimmt. Nur Leucin und iso-Leucin sind auf diese Weise nicht voneinander zu trennen. Ihre Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie.

Die freien Aminosäuren lassen sich an wässriger Kartoffelstärke und Butanol (als wandernde Phase) trennen (Tüpfelreaktion mit Ninhydrin).

Bei den Fettsäuren erfolgt nach Elsden (1946) eine quantitative Trennung an Wasser-Silicagel mit Chloroform-Butanol. Essigsäure bleibt in der Säule zurück, während die höheren Carbonsäuren rasch abwärts wandern (die höheren rascher, die niederen langsamer, zuletzt Propion-Säure und Buttersäure). Eine Verbesserung dieser Trennungsmethode gelingt bei Verwendung von Phosphat-Gemischen anstelle des Wassers. Eine Lösung von gleichen Teilen primären und sekundären K-Phosphats läßt eine Trennung der C₄- bis C₆-Säuren zu, die Lösung von 2,5-Teilen sekundären und 3,5 Teilen primären K-Phosphat eine Trennung der C₆- bis C₈-Säuren und eine Lösung von tertiärem K-Phosphat, die Fraktionierung der C₈- bis C₁₀-Säuren (Isomere Säuren sind nicht abtrennbar).

Die quantitative Trennung von Fruchtsäuren wird nach Isherwood an der statischen Phase 0,5 n Schwefelsäure-SiO₂ vorgenommen; dieses hat eine Unterdrückung der Ionisation der organischen Säuren zur Folge, so daß sich diese im organischen Lösungsmittel (Chloroform-tert.Amylalkohol) verteilen. Wenige Milligramm von Fumar-, Bernstein-, Oxal-, Wein-, Citronen- und Äpfelsäure sind erfassbar.

Zur Endgruppenbestimmung bei Proteinen läßt man zuerst die Eiweißstoffe mit 1-F-2,4-Dinitrobenzol reagieren, wobei die freien NH₂-Gruppen N-Dinitrobenzol-Derivate liefern. Die nach der Hydrolyse gewonnenen Dinitro-Derivate der Aminosäuren werden dann mittels der Verteilungschromatographie getrennt und colorimetrisch bestimmt.

Di-, Tri- und Tetramethylglukosen werden, in Chloroform gelöst, in die statische Phase SiO₂-Wasser gegeben. Aus der Säule lassen sich die einzelnen Komponenten mit verschiedenen Lösungsmitteln herauswaschen, und zwar Tetramethylglukose mit CHCl₃, Trimethylglukose mit CHCl₃ + 10% Butanol und Dimethylglukose mit Aceton. Die Eluate werden am Ende der Säule im Vakuum kontinuierlich abgedampft und gravimetrisch bestimmt.

Mit Hilfe der von Syng entwickelten „zweidimensionalen Verteilungschromatographie“ ist es möglich, kleinste Mengen von Substanzen zu trennen. Als statische Phase dient Filtrierpapier-Wasser, als wandernde Phase ein organisches Lösungsmittel. Dreht man nach der ersten „Entwicklung“ das Filtrierpapier um 90° und behandelt es mit einem anderen Lösungsmittel, dann erreicht man eine Verteilung der Komponenten auf einer größeren Fläche des Filtrierpapiers und kann sie einzeln, nachdem sie mit einem geeigneten Indikator behandelt sind, erkennen und ausschneiden; so lassen sich Bruchteile von Milligrammen Substanz ermitteln.

2. Über das Glykogen.

Die Schwierigkeit der völligen Methylierung des Glykogens hängt wahrscheinlich davon ab, in welchem Maße OH-Gruppen im Inneren der Moleköl durch Wasserstoff-Brücken fixiert sind. Eine vollständige Methylierung des Glykogens müßte nach der Hydrolyse Tetramethylglucose (aus der Endgruppe) und Dimethylglucose (aus der Verzweigungsstelle) im Molverhältnis

1:1 ergeben. Die Untersuchungen des Vortragenden führten aber in jedem Falle zu mehr als einem Mol. Dimethylglucose auf 1 Mol. Tetramethylglucose.

Die methylierten Glucosen wurden nach Bell mit Hilfe der Verteilungschromatographie fraktioniert und gravimetrisch bestimmt (vgl. den 1. Vortrag). Diese Methode führt schon mit 1–2 g Glykogen zum Erfolg und ist dem Verfahren von Haworth und Machemer (größere Substanzmengen, fraktionierte Destillation der Methylglucosen) deutlich überlegen. Bell findet bei allen bisher untersuchten Glykogenarten Einheitsketten von 12–18 Glucose-Resten im Durchschnitt. Diese Befunde decken sich mit der Endgruppenbestimmung von Hirst und Mitarbeitern (Oxydation der Polysaccharide mit HJO_4 und Bestimmung der aus der Endgruppe stammenden Ameisensäure). Als durchschnittliche Molgewichte wurden von Bell für die sehr heterogenen Glykogene nach Diffusions- und Sedimentationsmethode folgende Durchschnitts-Molgewichte gefunden:

Glykogen aus Kaninchenleber (mit Wasser oder mit KOH extrahiert)	$4,4 \times 10^6$
Pferdemuskel } Kaninchen-Muskel } Menschen-Muskel } Ascaris } Myc. tuberculosis	$4,0 \times 10^6$ (Bridge) $2,6-2,8 \times 10^6$ $0,77 \times 10^6$ $12-13 \times 10^6$

Abbauversuche von Glykogen (12 Einheitsketten) mittels maltogenetischer Amylase liefern nach Meyer und Fuld ca. 50% Maltose. Danach müßte die Verzweigungsstelle mehr als 6 Glucose-Reste vom Ende der Kette entfernt sein.

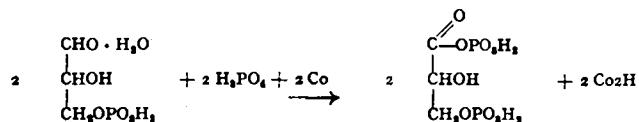
Nach Bell lassen sich 2,3-, 2,6- und 3,6-Dimethylglucose, die aus den Verzweigungsstellen des Glykogens stammen, bestimmen: 2,3-Dimethylglucose durch Oxydation mit HJO_4 und quantitative Analyse der gebildeten Ameisensäure, 2,6-Dimethylglucose läßt sich erfassen, wenn man zuvor das Gemisch der Methylglucosen in die Äthylglucoside überführt und dann mit HJO_4 oxydiert. Aus dem durch die 3,4-Glykol-Gruppe resultierenden JO_4 -Verbrauch ergibt sich der Gehalt an 2,6-Dimethylglucose, während die 3,6-Dimethylglucose aus der Differenz ermittelt wird:

	Molekeln Dimethylglucose	Dimethylglucose		
		2,3-	2,6-	3,6-
Kaninchenleber	1,3	0,22	0,91	0,17
Kaninchenmuskel	3,2	0,9	1,9	0,4

Der Hauptbestandteil besteht also aus 2,6-Dimethylglucose, die Zweipunktsbindung greift in 3-Stellung an. Insgesamt ist die Menge der Dimethylglucosen größer als die der Tetramethylglucose.

3. Oxydativer Stoffwechsel.

In den Jahren 1938–1940 konnten Cori für das Leber- und Muskelglykogen, Hanes für die Stärke und Kiesling für die Hefeglykogene zeigen, daß der erste Schritt beim Abbau der Reservekohlenhydrate ein phosphorylierter Prozeß ist: anorg. Phosphat wird unter Bildung von Glucose-1-phosphat aufgenommen. Die Energie dieser Reaktion stammt aus der Energie der glycosidischen Bindung. Eine ähnliche Reaktion fand Meyerhof und unabhängig von ihm Needham bei der Glycerinaldehyd-3-phosphorsäure:



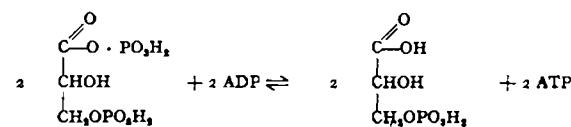
Es entsteht das gemischte Anhydrid aus 3-Phosphoglycerinsäure und Phosphorsäure und reduzierte Co-Zymase.

Thermodynamische Gesichtspunkte Lipmanns führten zu einer Einteilung in energiereiche und energiearme organische Phosphorsäure-Verbindungen. Energiearm sind die Ester und Acetate (ca. 3000 cal.), energiereich sind gemischte Anhydride, Enolester und Pyrophosphat (ca. 12000 cal.). Die energiereichen Phosphorsäure-Verbindungen lassen zwei Reaktionsmöglichkeiten zu:

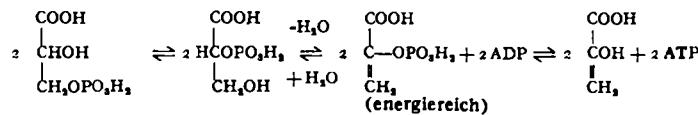
es kann sich einmal durch Reaktion mit einer alkoholischen OH-Gruppe ein energieärmerer Ester bilden unter Freiwerden von Energie (nicht umkehrbare Reaktion). Im anderen Falle bildet sich aus der energiereichen Verbindung eine andere, ebenfalls energiereiche Phosphorsäure-Verbindung (umkehrbare Reaktion).

Bei der Oxydation von Glycerinaldehyd-3-Phosphorsäure durch Co-Zymase wird energiereiches Phosphat gebildet, wobei die Energie aus der Oxydations-Reaktion von nicht resonanten Aldehydhydrat-Gruppen zu resonantem Carboxyl geliefert wird.

Mit energiereichen Phosphorsäure-Verbindungen reagiert Adenosindiphosphorsäure (ADP) zu Adenosintriphosphorsäure (ATP), so z. B.



Darauf wird dann der noch verbliebene Phosphorsäure-Anteil der 3-Phosphoglycerinsäure in folgender Reaktion abgeführt:



Insgesamt wird also bei der Glykolyse anorg. Phosphat zu ATP verwandelt. Die Energie, die beim Abbau der C_6 - und C_3 -Verbindungen frei wird, wird als energiereiches Phosphat fixiert.

Für den aeroben Abbau gilt der sogenannte Tricarbonsäure-Zyklus von Krebs. In diesem Schema tritt ein „Zweikohlenstoffradikal“ auf, das entweder aus der oxydativen Decarboxylierung der Brenztraubensäure oder aus Essigsäure stammen kann. Verwendet man Verbindungen mit isotopem Kohlenstoff, so zeigt sich, daß Brenztraubensäure beim Kohlehydratabbau, Essigsäure beim Abbau von Fettsäuren entsteht. Damit ist der Reaktionsweg in vitro festgelegt. Ähnliches gilt auch für die Oxydation in vivo, wobei Mg^{2+} und Co-Carboxylase wesentlich sind. (Anhäufung von Brenztraubensäure in Blut und Harn, wenn Vit. B₁-Mangel.).

Die Schlüsselstellung nimmt im Krebschen Schema die Oxalessigsäure ein, die ihrerseits aus Brenztraubensäure (aus Kohlehydrat) oder aus Alanin (aus Eiweißstoffen) stammt. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß die Oxalessigsäure aus Asparaginsäure oder α -Ketoglutarsäure gebildet wird.

Glucose reagiert bei Gegenwart von Hexokinase mit ATP unter Bildung von Glucose-6-phosphat unter Freiwerden von Energie. Die Hexokinase kann nach Versuchen von Cori und Mitarbeitern und Frau Needham durch eine aus der Hypophyse stammende unbekannte Substanz gehemmt werden. Diese Hemmung läßt sich durch Zugabe von Insulin aufheben. Es ist wahrscheinlich, daß der hohe Blutzucker-Spiegel bei Diabetikern in einer unbehinderten Wirkung des Hypophysenhormons besteht.

Die Umkehrung der Glykolyse (ohne Mitwirkung der Hexokinase) führt von C_6 - und C_3 -Verbindungen zu Glykogen. Eine Anregung des Fettstoffwechsels bedingt eine größere Acetat-Bildung, gleiches gilt für die oxydative Decarboxylierung der Brenztraubensäure. Essigsäure kondensiert sich dann mit Oxalessigsäure. Ist diese nicht im hinreichenden Maße vorhanden, dann bildet sich aus Essigsäure Acetessigsäure (nachgewiesen mit Kohlenstoffisotopen).

Zu geringe Belieferung des Zyklus mit Kohlenhydraten oder Eiweißstoffen führt daher zur Ansammlung von Acetat und zur Bildung von Ketokörpern, wie man sie bei Diabetikern und im Hungerstadium findet.

Möglichlicherweise besteht beim Tricarbonsäurezyklus die Fähigkeit, energiereiches Phosphat zu bilden. Ob dieses über ATP erfolgt, ist noch unbekannt.

Joseph Needham fand, daß Myosin sofort mit ATP reagiert unter Spaltung der ATP durch das im Myosin vorkommende Ferment Adenosintriphosphatase. Mit der Phosphorsäure-Abspaltung geht eine Formänderung der Proteinmolekül einher (Viskositätsmessung).

—Em.

—VB 30—

Rundschau

Schall- und Ultraschall-Untersuchungen in Wasser und wässrigen Lösungen vermögen nach Deutungen von H. O. Kneser Aufschluß über die Struktur der Flüssigkeiten zu geben. So besitzen z. B. Mischungen mit erheblich positiver Mischungswärme ein Maximum in der Absorption des Schalles. Verzögerte Einstellung der Energie molekularer Schwingungen lassen Schlüsse auf den Bau und die Art der beteiligten Moleküle zu, insbesondere weisen assoziierende Flüssigkeiten manche Besonderheiten auf. Verf. konnte die kürzlich von A. Eucken¹⁾ geschilderten Verhältnisse beim flüssigen Wasser, die quantitative Deutung von Lösungsscheinungen gestatten, insbesondere den Assoziationsvorgang $(H_2O)_n \rightarrow (H_2O)_n$ durch seine Versuche stützen. — (Naturwiss. 34, 53/55 [1947]).

178 —W.

¹⁾ A. Eucken, Nachr. d. Akad. d. Wiss. in Göttingen, Math.-Phys. Klasse 1946 S. 38.

Polarisierte Ultrarot-Strahlung zur Krystalluntersuchung benutzte D. A. Crooks. Seit die Frequenzen bestimmter Molekellgruppen oder ganzer Moleküle bekannt sind, gibt die Untersuchung des ultravioletten Dichroismus Aufschluß über die Molekellage im Krystall. So ist die Adsorption polarisierter UR-Strahlung am geringsten, wenn die Polarisationsebene gleich der Richtung des Wechsels der elektrischen Momente ist, die durch die Molekell-Schwingung hervorgerufen werden. Enthält der Krystall zwei Arten gegeneinander geneigter Moleküle, so ist die Absorption am größten, wenn der einfallende polarisierte Strahl den stumpfen Winkel zwischen den Richtungen der elektrischen Momente halbiert. Aus dem Verhältnis von Maximum zum Minimum der optischen Dichte kann umgekehrt auf den Neigungswinkel geschlossen werden. Bei der Untersuchungsanordnung fallen parallele UR-Strahlen im Polarisationswinkel auf einen Selen-Spiegel, und ein Konkavspiegel konzen-