

und einige Tropfen Eisessig zur Beseitigung der Trübung zugesetzt) befand. Die Lösung ließen wir bis zum oberen Zylinderrand aufsickern, wonach das Cu^{2+} , mit Rubeanwasserstoff oder Diäthyl-dithio-carbamat sichtbar gemacht, etwa 5 cm h in Bild 1) im Papier aufgestiegen war. In den Aminosäure-haltigen Bezirken erreichte die Cu-Front hingegen nur die geringeren Höhen y_1 , y_2 usw., so daß sich ein kurvenförmiger Frontverlauf ergab, der die Cu-haltige, im Bild schraffierte Fläche nach oben hin abgrenzt. Die darüber gezeichnete Konzentrationskurve ergab sich durch Konstruktion aus der unteren, wobei für markante beliebig gewählte Punkte als neue Ordinate der aus den abgemessenen Strecken gebildete Ausdruck ($\frac{h}{y}-1$) eingesetzt wurde. Die planimetrische Auswertung der so erhaltenen, den Konzentrationen an Aminosäuren proportionalen Flächen ergab (in willkürlichen Maß) für Glutaminsäure 340, Histidin 240 und Alanin 380, während 336, 241 und 380 berechnet waren.

Bei dieser Berechnung ist die Kupfer-Äquivalenz der verschiedenen Aminosäuren berücksichtigt, die wir nunmehr für alle exakt bestimmt haben. Dabei hat sich gezeigt, daß außer 3 der untersuchten alle Aminosäuren pro Mol bei der Retentiometrie gleich viel Kupfer-Ionen, sicherlich 2 Äquivalente binden. Die sauren Asparagin- und Glutaminsäure verbrauchen zusätzlich 1 Äquivalent, wohl unter Bildung eines normalen Cu-Salzes an der zweiten Carboxyl-Gruppe, also im ganzen 3, und dasselbe gilt für das Histidin, dessen Imidazol-Ring sich anscheinend ebenfalls an der Cu-Bindung beteiligt. Wie man hier nebenbei sieht, läßt sich die Retentionsanalyse auch zur Ermittlung des Schwermetallbindevermögens heranziehen.

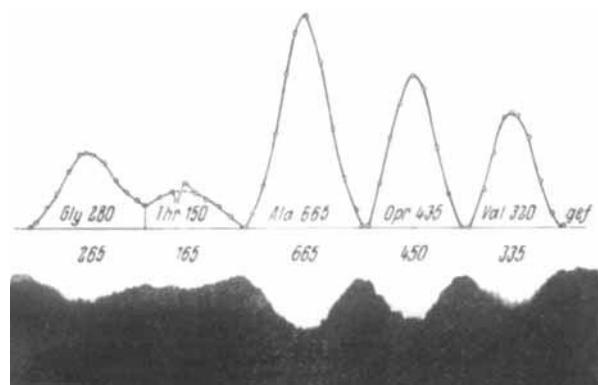


Bild 2. Retentiographie eines Gemisches von Glycin, Threonin, Alanin, Oxyprolin und Valin

Bild 2 zeigt die Retentiographie eines Gemisches von Glycin, Threonin, Alanin, Oxyprolin und Valin (0,3–2 proz. wäßrige Lösung), das mit Phenol chromatographiert war. Die Flächen der im gleichen Bild mitphotographierten verzerrten Kurve verhalten sich wie 280:150:665:435:320, während auf Grund der Einwaagen 265:165:665:450:335 zu erwarten war.

Bild 3 zeigt die gleiche Auswertung bei einem Ionopherogramm eines Gemisches von je 0,6% Glutaminsäure, Alanin und Arginin, das längs der Linie S auf den pufferfeuchten Streifen, nicht ganz bis zu den Rändern, aufgetragen war. Eine gute Trennung und ein sauberes Retentiogramm gab sehr verdünnte Elektrolytlösungen. Vorteilhaft benutzt man eine $\frac{m}{50}$ Na-Acetat-Lösung, die nach der Ionophorese (1–2 h mit 150 V Spannung an den Elektroden) und dem Trocknen des Streifens den Retentionsvorgang in keiner Weise stört. Änderungen des p_H können durch Zusatz weniger Tropfen HCl oder NaOH erzielt werden.

In Bild 4 ist die quantitative Bestimmung von Alanin neben Threonin dargestellt, die bei p_H 11 auf Grund der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten der Anionen voneinander getrennt werden können.

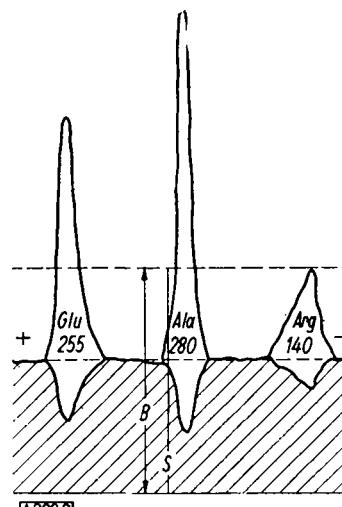


Bild 3. Retentiographie eines Ionopherogramms gleicher Mengen (je 0,6%) Glutaminsäure, Alanin und Arginin. S = Starmlinie, B = Breite des Papierstreifens.
Ber.: Glutaminsre. 255, Alanin 280, Arginin 145

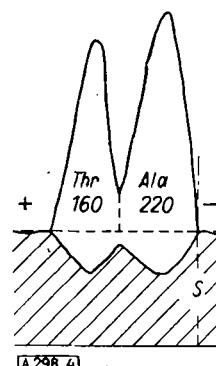


Bild 4. Retentiographie eines Ionopherogramms gleicher Mengen (0,5%), Alanin und Threonin.
Ber.: Ala. 220, Thr. 160

Eingeg. am 14. August 1950 [A 298]

Zuschriften

Holzaufschluß mit Peressigsäure

Zu dem gleichnamigen Aufsatz von Herrn Dipl.-Chem. A. Poljak¹⁾.

In der oben erwähnten Arbeit gibt der Autor an, die Aufschließbarkeit von Holz mit Peressigsäure entdeckt zu haben. Ich möchte darauf hinweisen, daß die Reaktion 1944 in unserem Laboratorium in Pirna von mir zusammen mit Frl. Helene Hopp gefunden wurde, als wir die Ergebnisse von Fuchs²⁾ nachprüften. Da beim Arbeiten mit Benzopersäure störende Nebenreaktionen auftraten, benutzten wir Peressigsäure und fanden, daß dabei das Holz aufgeschlossen wird. (Eisessig und hochproz. Wasserstoffsuperoxyd wirken analog).

Herr Poljak wurde zu den Arbeiten mit herangezogen. Anfang 1945 lagen etwa die in der oben genannten Arbeit veröffentlichten Ergebnisse vor, die Herr Poljak offenbar nach einigen ergänzenden Versuchen veröffentlichte. Gegen die selbständige Weiterbearbeitung des Themas durch Herrn Poljak hatten wir nichts einzuwenden, jedoch zur Bedingung gemacht, den wahren Sachverhalt nicht zu verschweigen. Unsere eigenen Untersuchungsergebnisse sind leider durch Kriegseinwirkung verloren gegangen.

Dr. A. Ogait/Aschaffenburg-M.

Erwiderung

Frl. H. Hopp war 1944 im Centralen Forsehungslaboratorium der Aschaffenburg Zellstoffwerke AG in Pirna mit der Nachprüfung der von W. Fuchs publizierten Ergebnisse betraut, als meine Tätigkeit dort begann. Sie erhielt jedoch keine von W. Fuchs abweichenden Resultate. Der Gedanke, Peressigsäure statt Benzopersäure zu benutzen, stammt nur von mir allein. Die von mir veröffentlichten Ergebnisse lagen 1945 keineswegs vor, vielmehr waren in Pirna nur Versuche zur Darstellung der Peressigsäure nach D'Ans und Frey gemacht und 2 oder 3 orientierende Versuche mit Holz, z. T. nur im Reagenzglas. Eine Weiterbearbeitung

¹⁾ Diese Ztschr. 60, 45/46 [1948]. ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 776 [1927].

war in Pirna nicht möglich, da das Laboratorium zerstört und demontiert wurde. Vor Zeugen bestätigte Herr Ogait mir dort mein alleiniges geistiges Urheberrecht an der von mir gefundenen Holzreaktion und das unbeschränkte Recht, an der Weiterentwicklung und Auswertung des Verfahrens zu arbeiten. Ich räume ihm als Laboratoriumsleiter die gleichen Rechte ein. Inzwischen habe ich die Reaktion weiter verfolgt und gelangte zu einigen durchaus bedeutenden Ergebnissen. Ich wendete mich 1949 – ohne eine Antwort zu erhalten – an das in Aschaffenburg wieder eröffnete Laboratorium mit dem Vorschlag, die Arbeit, deren unveröffentlichte Ergebnisse ich gleichzeitig bekanntgab, gemeinsam abzuschließen. Herrn Dr. Ogait „Bemerkung“ hat mich daher umso mehr verwundert, als sie erst 2 Jahre nach meiner Veröffentlichung und im Anschluß an die von mir ihm bekanntgegebenen neuen Ergebnisse erfolgt ist.

Dr. A. Poljak

Entgegnung

Daß die Einwirkung von Peressigsäure auf Holz bereits vor dem am 1. Juli 1944 erfolgten Eintritt des Herrn Poljak bei uns studiert wurde, geht aus einem der regelmäßig zum Quartalswechsel verfaßten Vierteljahresberichte hervor. Für die Monate April–Juni heißt es wörtlich: „Neuerdings haben wir die Peressigsäure in die Untersuchungen mit einzogen. Die Arbeiten werden voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen und sehr interessante Ergebnisse zeitigen“. Herr Poljak hat sich während seiner sechsmonatigen Tätigkeit bei uns fast nur diesen Untersuchungen gewidmet, so daß sich die Arbeit bei seinem Austritt bereits in einem ziemlich fortgeschrittenen Stadium befand. Daß Herr Poljak bei der selbständigen Weiterbearbeitung zu weiteren uns damals noch nicht bekannten Ergebnissen gekommen ist, ändert aber nichts an meiner geistigen Urheberschaft. Meine Angaben können von einem Teil meiner früheren Kollegen und Mitarbeiter bestätigt werden.

Dr. Ogait/Aschaffenburg-M.

Abschließende Bemerkung

Im Laboratorium in Pirna war ich nicht 6 Monate tätig, sondern nur vom 1. 7.-31. 10. 1944. Ein großer Teil der Zeit entfiel auf die Untersuchungen über die Holzreaktion mit Benzopersäure und die Herstellung hochproz. Peressigsäure. Wer die damaligen Arbeitsbedingungen kennt, wird beurteilen können, wie weit die Untersuchungen am 1. 11. 1944 fortgeschritten sein konnten. Der genannte Vierteljahresbericht ist naturgemäß erst nach dem 30. 6., also schon während meiner Anwesenheit in Pirna zusammengestellt und muß als Beweis in dieser Angelegenheit

auch dementsprechend gewertet werden. Herr Ogait als Bevollmächtigter des Laboratoriums hätte mir, als Angestellten des Konzerns, das selbständige Weiterbearbeitungs- und Auswertungsrecht — gem. Vereinbarung vom 25. 8. 1945 — niemals eingeräumt, wenn es sich um ein von ihm selbst gefundenes Verfahren handeln würde, an dem ich nur kurzzeitig mitgearbeitet hatte. Das geistige Urheberrecht an der Holzreaktion mit Peressigsäure beanspruche ich nach wie vor weiter.

Dr. Poljak [A 323]

Versammlungsberichte

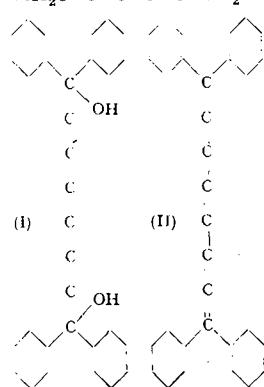
Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische Forschung

Heidelberg, 12. März 1951

R. KUHN, Heidelberg: *Synthesen mit Triacetylen. Über Aureomycin.*

1. Synthesen mit Triacetylen.

Ausgehend von Diacetylen sind Verbindungen mit 5 kumulierten Doppelbindungen (Hexapentaene) aufgebaut worden¹⁾. Mit Hilfe von Triacetylen²⁾ gelingt es Kumulene mit 7 Doppelbindungen (Oktahptaene) zu gewinnen. Gemeinsam mit H. Zahn wurde 1,6-Dichlor-hexadiin $\text{CH}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid



bei -70 bis -80° und anschließend mit Benzophenon sowie mit Fluorenon zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Tetraphenyl-octatrien-diol (I) ($\text{Fp } 158^\circ$, Ausbeute $30\text{--}50\%$ d. Th.) ließ sich mit Chrom(II)-chlorid + HCl nicht in gewünschtem Sinne reduzieren, wohl aber mit Phosphordijodid (P_2I_4) + Triäthylamin. Die violette Lösung von Tetraphenyl-octaheptaen (II) in Benzol läßt sich an Al_2O_3 chromatographisch reinigen. Sie zeigt Absorptionsbanden bei 557 , 530 , $492 \mu\text{m}$. Gegen Luft und Licht ist sie sehr beständig. Bei Zusatz einer Spur Jod wird das Kumulen im Licht schnell unter Entfärbung verändert. Beim Verdampfen, auch beim Wegsublimieren des Benzols von der gefrorenen violetten Lösung, hinterbleibt ein braunes, unlösliches Produkt. Es gelang jedoch, violette, haltbare Misch-kristalle mit Benzophenon zu gewinnen.

Das ausgehend von Triacetylen und Fluorenon erhältene Bis-diphenyl-octaheptaen ist in Benzol tief blau. Die Lösung zeigt Absorptionsbanden bei 597 , 540 , $460 \mu\text{m}$.

2. Über Aureomycin.

Der mit K. Dury vorgenommene, alkalische Abbau liefert bei 180° 1 Mol Dimethylamin und Gentisinsäure (I). Führt man den Abbau vorsichtig bei $170\text{--}175^\circ$ durch, so wird an Stelle von Gentisinsäure



5-Chlor-salicylsäure (Fp und Misch- Fp $170\text{--}171^\circ$) aus Aureomycin erhalten. Terramycin liefert unter denselben Bedingungen Dimethylamin, Ammoniak und Salicylsäure. K. [VB 270]

Chemisches Kolloquium Universität Erlangen

am 20. Februar 1951

F. TURBA, Mainz: *Biochemische Untersuchungen zur Muskelkontraktion.*

Die kontraktile Elemente der Muskelfaser enthalten als Hauptbestandteil das Aktomyosin, den Symplex aus den Proteinen Aktin und Myosin (H. H. Weber, Szent-Györgyi u. Mitarb.). Adenosintriphosphorsäure (ATP) bewirkt bei Zugabe zu Lösungen des Aktomyosins in Kaliumchlorid eine Dissoziation in die beiden Komponenten, während die gleiche Substanz bei Zugabe zu gefälltem Aktomyosin eine als „Kontraktion“ bezeichnete Synäse bewirkt. Mit einer neuen Methodik wurden die quantitativen Verhältnisse dieser Reaktion des kontraktilen Proteins näher untersucht und zahlreiche Parallelen zur Muskelkontraktion und -erschlaffung gefunden. Untersuchungen zeigten, daß Carboxyle wahrscheinlich keine wesentliche Rolle bei dieser Reaktion spielen, während Amino- und vor allem Sulfhydryl-Gruppen entscheidenden Einfluß haben. Bei letzteren kann man auf Grund ihrer Reaktionsfähigkeit 2 Gruppen unterscheiden: während Kaliumseisen(III)-cyanid keinen Einfluß auf die Kontraktion hat, hemmen quecksilberorganische Verbindungen, durch Cystein reversibel, den Vorgang vollständig. Die Einbeziehung der übrigen Prozesse des Kontraktions-Erschlaffungscycles

¹⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 [1938] 71, 1510 [1938]; R. Kuhn u. G. Platzer, ebenda 73, 1440 [1940].

²⁾ W. Hunsmann, Chem. Ber. 83, 213 [1950].

am Aktomyosin und seinen Komponenten in diese Art von Untersuchungen, bei denen Arsen- und Antimon-Verbindungen benutzt wurden, ergeben, daß alle untersuchten Vorgänge (Kontraktion, Dissoziation des Symplexes in die Komponenten, die Symplexbildung der Komponenten, die Polymerisation des globulären G-Aktins zum fibrillären F-Aktin sowie die ATPase-Wirkung des Myosins und Aktomyosine) SH-empfindlich sind. Andererseits lassen sich die an den einzelnen Vorgängen beteiligten SH-Gruppen infolge ihrer unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber den untersuchten Schwermetallverbindungen voneinander differenzieren und die Prozesse demgemäß wahlweise und reversibel blockieren. Einen Hinweis auf den Wirkungsmechanismus der Kontraktion des Aktomyosins durch ATP geben Hemmungsversuche am Sol mit der Arsen-Verbindung. Aus ihnen ist zu schließen, daß ATP bereits im Sol-Zustand des Aktomyosins die für die Kontraktion verantwortlichen SH-Gruppen besetzt. Das zentrale Problem ist die Übertragung der beobachteten Effekte auf das biologische Objekt. Das von Szent-Györgyi gefundene Modell der glycerin-extrahierten, auf ATP-Zusatz sich kontrahierenden Muskelfaser spielt hier die Rolle eines Bindeglieds, an dem sich viele der am Aktomyosin beobachteten Effekte, z. B. die Schwermetallhemmung, wiederholen lassen. Zur endgültigen Beantwortung der Frage nach der Identität der *in vitro* und *in vivo* stattfindenden Vorgänge ist es notwendig, die bei einer Einzelzuckung einer Muskelfaser gebildeten Ab- und Ubauprodukte der ATP quantitativ zu bestimmen. Dazu wurde eine Verteilungschromatographische Trennung der ATP-Abkömmlinge in Filterpapier entwickelt, die eine solche Differenzierung erlaubt und die in Verbindung mit einer Messanordnung mit Photozelle und Sekundär-Elektronen-Vervielfacher durch Bestimmung der UV-Absorption eine Erfassung bis zu $0,05 \mu\text{Mol ADP/cm}^2$ gestattet. Die Erfassung derart kleiner Mengen ist darum wichtig, weil nur bei sehr dünnen Muskelbündelchen eine genügend rasche Fixierung des Kontraktionszustandes durch Abkühlung möglich ist. T. [VB 265]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 14. März 1951

A. SCHLEEDE, Bargteheide: *Über den gegenwärtigen Stand der Leuchtstoff-Forschung.*

Nach einem allgem. Überblick behandelte Vortr. das Thema speziell am Beispiel der am meistens bearbeiteten Leuchtstoff-Gruppe, dem Zinksulfid und seiner Substitutionsprodukte (O, Se, Cd). Das Zinksulfid kann nicht nur durch Einfügung kleiner Konzentrationen von aktivierenden Fremdmetallatomen in Phosphore übergeführt werden, sondern ist auch für sich allein nach geeigneter Präparation (Glühkristallisation bei Gegenwart von etwas schmelzbarem Halogenid) lumineszenzfähig. Über diese Eigenlumineszenz wurde vom Vortr.¹⁾ s. Zt. mitgeteilt, daß sie — nach allen vorliegenden Kriterien zu urteilen — ebenso wie beim lumineszenzfähigen Zinkoxyd²⁾ durch eine stöchiometrische Unschärfe mit Zinküberschuß bewirkt wird. Dies wurde in der Folgezeit allgem. übernommen, bedarf aber, wie spätere, im Laboratorium des Vortr.³⁾ durchgeführte Untersuchungen und Arbeiten von Kröger und Hellingman⁴⁾ zeigten, einer weiteren Verfeinerung. Im Gegensatz nämlich zu den Erdalkalisulfid-Phosphoren, für deren Bereitung verschiedenste Schmelzmittel verwendet werden können, sind bei der Zinksulfid-Gruppe nur Halogenide brauchbar. Versuchsbedingungen, durch die Halogenionen völlig entfernt werden (Glühen im Vakuum oder im Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoff-Strom), lassen keine Lumineszenzfähigkeit entstehen, und zwar gleichgültig, ob es sich um Präparationen bei Ab- oder Anwesenheit von Aktivatoren handelt. Dies weist aber für das blau leuchtende, selbstaktivierte Zinksulfid — in Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen — auf den Einbau eines Zinkhalogenids niedrigerer Wertigkeitsstufe (ZnCl) hin, und für die zusätzlich mit Kupfer oder Silber aktivierte, vornehmlich grün bzw. violettblau leuchtende Zinksulfidphosphore auf den zusätzlichen Einbau von CuCl und AgCl . Besonders zu beachten ist dabei, daß die Fremdmetallaktivierung immer begleitet ist von der Selbstaktivierung, die in Abhängigkeit von der Aktivatorkonzentration und den Erregungsbedingungen verschieden stark in Erscheinung tritt.

¹⁾ A. Schleede, diese Ztschr. 50, 908 [1937].

²⁾ B. Schaefer, Dipl.-Arbeit Tif. Berlin 1937; Vgl. dazu: H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physikal. Chem. B 22, 199 [1933]; O. Fritsch, Ann. Physik 22, 375 [1935]; P. H. Müller jr., Physic. Rev. 60, 890 [1941].

³⁾ J. Glassner, Diss. TH. Berlin 1938; A. Schleede u. J. Scheele-Glassner, Veröffentl. i. Vorber.

⁴⁾ F. A. Kröger u. J. E. Hellingman, J. Electrochem. Soc. Amer. 93, 156 [1948]; 95, 68 [1949].