

und eine äußere, weniger dicht mit Follikelzellen erfüllte, den *cumulus oophorus*. In diesem sind die Zellen durch eine gallertige Masse zusammengehalten, welche ein Gel aus Hyaluronsäure darstellt. Die Tatsache, daß das Säugetierei in diesem gelatinösen Schleimklumpen eingebettet ist, wurde schon 1826 durch von Baer⁵⁾ entdeckt. Später wurde dieselbe Beobachtung bei der großen Mehrzahl der Säugetierspezies wiederholt. Schon 1912 wurde von Long⁶⁾ beobachtet, daß der *cumulus* sich auflöst, wenn man eine Suspension lebender Spermatozoen zufügt und daß die Eier innerhalb kurzer Zeit von den im *cumulus* befindlichen Follikelzellen entblößt werden. Die Annahme von Long, daß es sich hierbei um eine Wirkung der lebenden Spermatozoen handelt, wurde später von Jamane⁷⁾ und von Pincus und Enzmann⁸⁾ revidiert, die zeigen konnten, daß auch Filtrate von Spermatozoen, welche vorher durch Erhitzen auf 40–45° getötet wurden, eine derartige Wirkung besitzen. Die Beobachtung, daß auch Pankreatin und gereinigtes Trypsin⁹⁾ zur Auflösung des *cumulus* geeignet sind, führte zur Annahme, daß es sich bei dem, den *cumulus* lösenden Faktor um ein proteolytisches Ferment der Spermatozoen handelt. Doch ist es bemerkenswert, daß proteolytische Fermente nicht nur den Schleimklumpen des *cumulus*, sondern auch die Follikelzellen der *corona radiata* und sogar das Ei selbst angreifen, während der Spermaextrakt bzw. – wie später Mc Clean und Rowlands¹⁰⁾ entdeckten – gereinigte Hyaluronidase-Präparate nur eine Auflösung des *cumulus* zur Folge haben und weder die *corona radiata* noch die Follikelzellen oder die *zona pellucida* des Eies verändern. Damit ist klargestellt, daß die Hyaluronidase nur die äußere der beiden das Ei schützenden Hülle entfernt. Bei der Passage des befruchteten Eies durch die Tube wird dieses jedoch auch von der viel dichten gepackten Hülle der *corona radiata* entblößt („Tubefaktor“). Swyer¹¹⁾ beobachtete, daß ein Kaninchenei, dessen *cumulus* *in vitro* durch Hyaluronidase entfernt war und welches mit intakter *corona radiata* in den Eileiter eines anderen Kaninchens implantiert wurde, innerhalb weniger Stunden von Follikelzellen entblößt wurde. Da Extrakte aus Eileiter keinerlei Wirkung auf die Entfernung der *corona radiata* besaßen, wurde der Schluß gezogen, daß diese im Verlauf der Passage des Eies durch den dicht mit Ciliën besetzten Eileiter mechanisch entfernt wird. Daß der *cumulus oophorus* und die *corona radiata* durch verschiedene Mechanismen dispergiert werden, zeigt auch die Tatsache, daß bei gewissen Carnivoren, z. B. bei Fuchs, Hund und Katze die *corona* noch längere Zeit nach der Befruchtung am Ei haften bleibt, sogar dann noch, wenn die Teilungen des Eies schon begonnen haben.

Verdünnungseffekt:

Bei der als Beweis für die biologische Wichtigkeit der Hyaluronidase für die Befruchtung hauptsächlich herangezogenen Tatsache, daß verdünnte Spermensuspensionen in ihrer befruchtenden Wirkung durch Zusatz von Hyaluronidase-Präparaten gesteigert werden können, ist es wichtig, das Verhalten von Spermatozoen bei der Verdünnung in Betracht zu ziehen. Beweglichkeit, Atmung und befruchtende Kraft von Sperma werden durch Verdünnung stark beeinträchtigt. Z. B. bleibt Kaninchensperma in Bakers Lösung in einer Konzentration von 20 Millionen Zellen/cm³ für 2–3 Tage bei Zimmertemperatur voll beweglich, während dasselbe Sperma in einer Verdünnung von 400 000 Zellen/cm³ innerhalb von 1–2 h bewegungslos wird. Dieser Verlust an Beweglichkeit läßt sich durch Stärke, Glykogen, Serumprotein, Eiklar und Eidotter weitgehend verhindern¹¹⁾. Die gleiche Wirkung besitzt das von Spermatozoen befreite Samenplasma. Hierbei ist es ohne Bedeutung, ob es Hyaluronidase enthält oder nicht¹²⁾. Diese Beobachtungen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die berichteten höheren Befruchtungserfolge bei der Verdünnung von Sperma mit Hodenextrakten oder Samenplasma tatsächlich nur auf dem Gehalt an Hyaluronidase beruhen. Dementsprechend konnte Chang¹²⁾ zeigen, daß weitgehend gereinigte Hyaluronidase keinerlei die Befruchtung fördernde Effekt bei Kaninchen besitzt. Die Bedeutung der Hyaluronidase für die Dispersion des *cumulus* besteht ohne Zweifel. Es ist jedoch keineswegs geklärt, ob der Auflösung des *cumulus* eine wesentliche Bedeutung für die Befruchtung, d. h. für das Eindringen eines Spermatozoons in die Eizelle, zukommt. So beobachteten Leonard, Perlman und Kurzrok¹³⁾, daß Eier von Ratten, die 12–16 h nach natürlicher Begattung dem Eileiter entnommen wurden, noch völlig im *cumulus* eingebettet waren. Nach der Ablösung desselben durch Hyaluronidase entdeckten sie jedoch, daß bereits Spermatozoen in die *zona pellucida* eingedrungen waren.

Vieelleicht läßt sich die Bedeutung der Hyaluronidase für die Fortpflanzung besser verstehen, wenn man annimmt, daß sie die Passage des befruchteten Eies durch die *tuba Fallopiae* ermöglicht oder erleichtert¹⁴⁾. Dies würde in Übereinstimmung mit der Betrachtung dieses Enzyms als eine relativ späte Errungenschaft im Evolutionsprozeß stehen.

Eingeg. am 18. März 1951

[A 345]

- ⁵⁾ K. E. v. Baer: Entwicklungsgeschichte d. Tiere I, Königsberg 1828.
- ⁶⁾ J. A. Long, Univers. Calif. Publ. Zool. 9, 105 [1912].
- ⁷⁾ I. Jamane, Cytologia 1, 394 [1930]; 6, 474 [1935].
- ⁸⁾ G. Pincus u. E. V. Enzmann, J. exptl. Zool. 73, 195 [1936].
- ⁹⁾ D. Mc. Clean u. I. W. Rowlands, Nature [London] 150, 627 [1942].
- ¹⁰⁾ G. I. M. Swyer, ebenda 159, 873 [1947].
- ¹¹⁾ C. W. Emmens u. G. I. M. Swyer, Conference on Infertility, Cambridge 1948, p. 15.
- ¹²⁾ M. C. Chang, Proc. Soc. exptl. Biol. Med. 70, 32 [1949].
- ¹³⁾ S. L. Leonard, P. L. Perlman u. R. Kurzrok, ebenda 66, 517 [1947].
- ¹⁴⁾ A. Walton, Diskussionsbemerkung z. Vortrag v. I. W. Rowlands, 1. Intern. Kongreß f. Physio-Pathologie d. tier. Fortpflanzung u. künstl. Beimpfung, Mailand 1948.

Eine chromatographisch-kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Säuren

Von Dr. H. GRASSHOF, Eschwege

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Schon lange wird die Adsorption von Farbstoffen an Aluminiumoxyd untersucht¹⁾. Setzt man Säure zu, wird der Adsorptionsgrad bei basischen Farbstoffen herabgesetzt, bei sauren Farbstoffen aber erhöht^{2, 3)}. Entspricht beobachtet man, daß aus Wasser basische Farbstoffe bevorzugt an basischem (Na-haltigem), saure Farbstoffe bevorzugt an saurem (mit Säure behandeltem) Aluminiumoxyd aufgenommen werden^{3, 4)}. Alkalifreies Aluminiumoxyd adsorbiert weder basische noch saure Farbstoffsalze⁵⁾. Durch Säure-Behandlung wird es aber zu einem Austauscher für saure Farbstoffe. Wie gezeigt wird, hängt die aufgenommene Menge von der angewandten Menge Säure ab. Der Farbstoff läßt sich mit verdünnter Natronlauge eluieren und in der erhaltenen Lösung kolorimetrisch bestimmen.

In ein Absorptionsröhrchen (10 mm lichte Weite, 10 cm Länge, oben eine reichlich 10 cm³ fassende Erweiterung) werden auf ein kleines Wattepolster 3,5 g alkalifreies Aluminiumoxyd⁶⁾ trocken eingefüllt. Die Einwaage ist nötig, da beim Eluieren mit Natronlauge diese durch das am Oxyd haftende Wasser verdünnt wird und der Farbton einer Orangelösung von der Stärke der Lauge abhängt. Dann werden 10 cm³ der zu bestimmenden Säurelösung auf die Säule gegeben und, nachdem sie versickert sind, 10 cm³ einer etwa m/100 Orangelösung (s. u.). Am oberen Rande bildet sich eine Zone, die um so länger ist, je mehr Säure vorgelegt wurde. Der überschüssige Farbstoff erfüllt die ganze Säule und wird leicht mit Wasser ausgewaschen, woohl die Zone bestehen bleibt. Es werden erst 5 cm³, dann 10 cm³ dest. Wasser angewandt. Gegen Ende läuft das Filtrat farblos ab. Ist es restlos abgetropft, werden 2 cm³ und nach deren Einsickern 10 cm³ n/10 Natronlauge auf die Säule pipettiert. Die Unterteilung der Natronlauge ebenso wie vorher des Waschwassers in 2 Anteile ist notwendig, weil beim ersten Male die überstehende Flüssigkeit etwas von dem Farbstoff enthält, der sonst niemals ins Filtrat gelangen würde; beim zweiten Male ist die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Filtrate werden zusammen in einem trockenen Kolben aufgefangen.

Kolorimetriert wird mit dem Kolorimeter nach Dr. Lange in einer 10 cm³-Küvette. Zur Einstellung des Null-Punktes dient eine mit der Blindprobe gefüllte 10 cm³-Küvette (Blindprobe: 10 cm³ kohlensäurefreies Wasser oder gleich die Farbstofflösung auf die trockene Säule gegeben und wie üblich gewaschen und eluiert). Zur Festlegung der Skala wird die verwendete Orange-Lösung in einer 100 cm³-Küvette auf 90 Skalenteile eingestellt. Die Vergleichsküvette von 100 cm³ ist mit Wasser gefüllt.

Orangelösung: 5 g „Orange GG konz. bes. rein“ von Cassella werden in 1 l dest. Wasser aufgelöst und durch eine Säule aus alkalifreiem Aluminiumoxyd filtriert, wobei das zuerst anfallende farblose Filtrat verworfen wird. Für 250 cm³-Lösung werden 65 g Aluminiumoxyd angewandt bei einer Säulenhöhe von 28 cm. Nach der Reinigung wird durch Verdünnung mit dest. Wasser auf 4,6 g pro l eingestellt, so daß bei einem Molgewicht von 452,5 des (theoretisch reinen) Farbstoffes eine etwa m/100 Lösung vorliegt.

Die chromatographische Reinigung der Lösung ist notwendig, da der rohe Farbstoff saure Bestandteile enthält, die am alkalifreien Aluminiumoxyd haften bleiben. Aus der gereinigten Lösung werden vom alkalifreien Aluminiumoxyd nur Spuren adsorbiert. Der niedrige Blindwert (etwa 5 Skalenteile gegenüber Wasser) bleibt bei Orange GG bei nicht allzu langer Aufbewahrung praktisch konstant.

Der große Durchlaufgeschwindigkeiten zu erzielen und um für die höchsten Säurewerte noch ausreichende Mengen Aluminiumoxyd einzufüllen zu können. Für sehr kleine Säuremengen wird man engere Röhrchen wählen.

Es wurden für Essigsäure (Kurve 1), Salzsäure, Schwefelsäure (Kurve 2) und Kohlensäure (Kurve 3) Eichkurven aufgestellt (Bild 1).

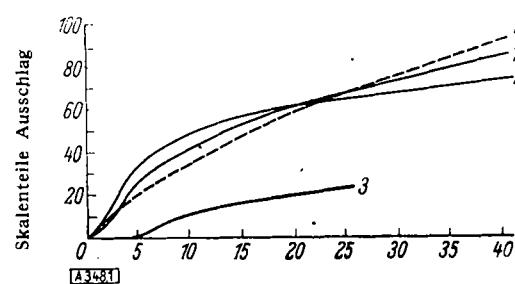


Bild 1. cm³ n/1000 Saure, m/10000 Orange

Eine konz. Säurelösung wurde mit kohlensäure-freiem Wasser so verdünnt, daß die angegebenen Säuremengen sich immer in 10 cm³ befinden. Auf 10 cm³ einer unbekannten zu bestimmenden Lösung ist dann die Eichkurve in jedem Falle anzuwenden. Bei anderen Volumina muß man mit abweichenden Ergebnissen rechnen. So ergeben z. B. bei Essigsäure 10 cm³ n/100 41 Skalenteile, 1 cm³ n/100 44 Skalenteile und 0,1 cm³ n/10 48 Skalenteile Ausschlag am Kolorimeter; bei 500 cm³ n/50000 wurde jedoch praktisch derselbe Wert wie bei 10 cm³ n/1000 gefunden.

Kurve 4 gibt den Zusammenhang zwischen Skalenteilen und der Menge an Orange an, die in cm³ einer m/10000 Lösung ausgedrückt ist. Bei ihrer Aufstellung wurde der Farbstoff in jeweils 10 cm³ dest. Wasser gelöst, dem so viel Alkali zugesetzt war, wie sich im Filtrat befindet, wenn man 12 cm³ n/10 NaOH durch 3,5 g feuchtes, alkalifreies Al₂O₃ filtriert.

Die Kurve für Salzsäure liegt zwischen den Kurven für Essigsäure und Schwefelsäure. Eine Säure wird offenbar um so schlechter vom Aluminiumoxyd adsorbiert, je schwächer sie ist; deshalb liegen die Werte der schwachen Kohlensäure am niedrigsten, bei sehr geringen

5) Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten befindet sich in: F. Krczil: Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. Stuttgart 1938, S. 114–119.

6) G. F. Hättig und A. Peter, Kolloid-Z. 54, 146 [1931].

7) N. A. Yajnik, D. N. Goyle, I. Das u. I. R. Jain, Kolloid-Z. 77, 99 [1936].

8) G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 34, 251 [1947].

9) H. Grasshof, diese Ztschr. 63, 96 [1951].

10) „Aluminiumoxyd alkalifrei“ der Fa. M. Woelm, Fabrik chem.-pharmazeut. Präparate, Eschwege.

Konzentrationen wird sie überhaupt nicht vom Aluminiumoxyd aufgenommen. Im großen und ganzen verlaufen die Kurven wie die Orange-Kurve 4, wobei sich erstere auf n/1000, letztere auf m/10000 beziehen, d. h. ein Mol adsorbierte Säure wird durch etwa $\frac{1}{10}$ Mol Orange ausgetauscht. Beim Verschieben der Kurve bis zur Berührung mit den anderen erhält man für die mittleren Mengen an Säure den genauen Wert, der natürlich nur bei dem Austausch gegen eine m/100 Orangelösung wie im vorliegenden Falle gültig ist.

Die vorliegende Methode ist nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt. Bei einer n/1000 Stearinäure in Alkohol z. B. erhält man Werte, die fast der Essigsäurekurve 1 entsprechen.

Die Methode, die auch auf gefärbte Lösungen anzuwenden ist, – falls der Farbstoff nicht vom Aluminiumoxyd aufgenommen wird oder, wenn er aufgenommen wird, nicht eluiert wird, – versagt in Gegenwart von Salzen schwacher Basen wie der Alkalioide. Bekanntlich werden durch Aluminiumoxyd aus Alkaloidsalzen die Basen in Freiheit gesetzt, die man titrieren kann, was eine elegante Bestimmungsmethode ergibt⁷⁾. Die Anionen werden dabei vom Aluminiumoxyd adsorbiert und können gegen Orange ausgetauscht werden. Derart ist eine indirekte Bestimmung von Alkaloidsalzen auch bei geringen Mengen möglich. Die Ausschläge des Kolorimeters z. B. für eine n/1000 Chininhydrochlorid-Lösung in

⁷⁾ K. W. Merz u. R. Franck, Arch. Pharmaz. 275, 345 [1937]; F. Reimers, K. R. Gottlieb u. V. A. Christensen, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20, 99 [1947].

85proz. Alkohol liegen höher als für eine n/1000 wäßrige Salzsäure, man muß daher eine spez. Eichkurve aufstellen. Es lassen sich unter den hier gegebenen Bedingungen noch etwa 0,4 mg Chininhydrochlorid erfassen.

Neutralsalze: Es zeigte sich, daß bei n/1000 Essigsäure in Gegenwart von m/100 Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumacetat dieselben Werte wie in reinem Wasser gefunden wurden. Bei n/1 Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumacetat, Calciumchlorid und n/100 Calciumchlorid tritt eine Anomalie auf: Durch die in der Vorschrift angegebenen 5 + 10 cm³ Wasser wird der überschüssige nicht gegen Säure ausgetauschte Farbstoff nicht vollständig von der Säule herunter gewaschen. Durch Waschen mit mehr Wasser bei Anwendung einer kürzeren Säule oder durch Einführung von Natronlauge unterhalb der eigentlichen, der Säure entsprechenden, Orangezone läßt sich aber diese Störung beseitigen. Es muß natürlich eine besondere Eichkurve aufgestellt werden.

Statt alkalifreiem Aluminiumoxyd kann man im Prinzip auch basisches Aluminiumoxyd verwenden, dessen Aufnahmevermögen für Säuren schon von Schwab und Jockers⁸⁾ beschrieben wurde. Die Methode wird aber weniger empfindlich, da die Kurven bei kleinen Mengen Säure noch steiler als beim alkalifreien Aluminiumoxyd abfallen. Die bekannten Handelspräparate ergeben beim Eluieren mit Natronlauge ein trübes Filtrat.

Eingeg. am 21. Februar 1951

[A 348]

⁸⁾ G. M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 550 [1937].

Versammlungsberichte

Erweitertes chemisches Kolloquium der Universität Rostock

am 3./4. Febr. 1951 anlässlich der Einweihung des neuen großen Hörsaals
des Chemischen Institutes der Universität

W. LANGENBECK, Rostock: Zur Theorie der Apofermente¹⁾.

Seit Entdeckung der Cozymase durch Harden und Young 1904 hat man fünf Typen von Cofermenten gefunden, die teils nach der Art von Covalenzkatalysatoren wirken, teils durch Wertigkeitswechsel des zentralen Eisenions. Die Aktivierung der Cofermente durch die Apofermente wird parallel gesetzt der Wirkung aktivierender Gruppen in synthetischen organischen Katalysatoren. Als aktivierende Gruppen der Apofermente werden die Reste betrachtet, die in den natürlichen Aminosäuren mit dem Rest des Alanins verknüpft sind. Die aktivierende Wirkung wird durch die Proteinmoleküle des Apoferments übertragen, wobei als übertragendes System die kristallähnlich geordneten Polypeptidketten dienen. Die Proteinmoleküle gehören nach Wirtz zu den kooperierenden H-Brückensystemen, von denen mehrere mesomere Grenzformeln denkbar sind. Die von Wirtz angenommenen beiden Grenzformeln lassen sich noch um mindestens zwei weitere vermehren, bei denen die H-Brücken längs der Polypeptidketten verlaufen. Die aktivierenden Gruppen stellen den für die katalytische Wirkung geeigneten mesomeren Zwischenzustand ein.

Die aktivierende Wirkung wird vom Apoferment zum Coferment über von der Waalschen Bindungen (Dispersionskräfte) übertragen, wofür G. Scheibe Modellversuche beibrachte. Endlich findet die Übertragung auf die aktive Gruppe des Coferments über die aromatisch-heterocyclischen Kerne des Coferments statt.

In mehreren Fällen hat sich durch chemische Veränderung aktivierender Gruppen von Fermenten eine Veränderung der katalytischen Wirkung erzielen lassen. Am wichtigsten sind die Dehydrierung der Thiol-Gruppen bei einigen Hydrolasen (Bersin) und die Acetylierung von p-Oxyphenyl-Gruppen des kristallinen Pepsins (Herriot). Diese Versuche bilden für die Theorie der aktivierenden Gruppen eine starke Stütze.

E. THILO, Berlin: Wege zu einer Strukturchemie der Silicate²⁾.

K. F. JAHR, Berlin: Kryoskopische Titrationen in Glaubersalzschmelzen. (Untersuchungen mit R. Kubens).

R. Löwenherz entdeckte 1895, daß Umwandlungspunkte von Salzhydraten, z. B. der von Glaubersalz, durch einen in ihrer Schmelze in geringer Konzentration gelösten Fremdstoff nach dem Raoult'schen Gesetz erniedrigt werden.

So beträgt die molekulare Erniedrigung des Umwandlungspunktes, bezogen auf 1000 g Glaubersalz, 3,25°. Salze, die in gesättigten Lösungen oder Schmelzen von Salzhydraten gelöst werden, erweisen sich als vollständig dissoziert. Vorteile der „Salzkryoskopie“ sind:

- 1) Die Extrapolation der für endliche Konzentrationen gemessenen Werte der molekularen Depressionskonstanten K auf den Grenzwert K (c=0) für unendliche Verdünnung ist bequemer und genauer durchführbar, da sich K mit zunehmender Konzentration nur wenig und zumeist linear verändert.
- 2) In Glaubersalz verhalten sich die Natriumsalze einbasiger Säuren und die Sulfate zweisauriger Basen wie undissozierte Stoffe; denn sie dissoziieren vollständig in je 1 kryoskopisch wirksames (z. B. Cl⁻ bzw. Cu²⁺) und unwirksames (Na⁺ bzw. SO₄²⁻) Teilchen. Bei ihnen erübrigt sich daher in rein wäßriger Lösung oft so schwierige rechnerische Berücksichtigung der Dissoziation.
- 3) In den gleichen Fällen führt die Verminderung der kryoskopisch wirksamen Teilchen zugleich zu größerer Sicherheit in der Entscheidung zwischen verschiedenen denkbaren Molekulargewichten.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 85, 385 [1950].

²⁾ Vgl. den ausführlichen Aufsatz in diesem Heft, diese Ztschr. 63, 201 [1951].

Ziel der Untersuchungen mit R. Kubens war das Studium des Verhaltens der Säuren in gesättigten Glaubersalzlösungen. Nach Schildderung der Versuchstechnik zeigt Vortr. Diagramme der kryoskopischen Titrationen von starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt, von Salzen schwacher und mittelstarker Säuren mit Schwefelsäure sowie von primärem Natriumphosphat bzw. -arsenat mit Natronlauge. Bei den letztgenannten Versuchen wird immer dann eine anomale Erhöhung der molaren Depressionskonstanten beobachtet, wenn im Verlauf der Titration HPO₄²⁻ bzw. HAsO₄²⁻-Ionen entstehen. Als Ursache wurde der Einbau der Ionen in das Gitter des auskristallisierenden Glaubersalzes ermittelt. Die Mischkristalle haben andere thermodynamische Eigenschaften als das reine Glaubersalz, so daß die Grundvoraussetzung jeder Kryoskopie, ein von der Zusammensetzung unabhängiger Bodenkörper, nicht mehr erfüllt ist und sinnvolle Ergebnisse nicht erwartet werden können.

Qualitativ ergab sich, daß starke Säuren in der Glaubersalzschmelze vollständig dissoziieren und daß die Dissoziation schwacher Säuren mit $k_d \gtrsim 10^{-5}$ kryoskopisch nicht mehr feststellbar ist. Die aus den Messungen berechneten Dissoziationsgrade der mittelstarken Phosphor- und Arsensäure ließen erkennen, daß die Säuren in der Glaubersalzschmelze etwa viermal stärker dissoziert sind als in reinem Wasser. Dies gilt als allgemein und ergibt sich daraus, daß sich die Säuren in gesättigter Glaubersalzlösung mit den Sulfationen gemäß



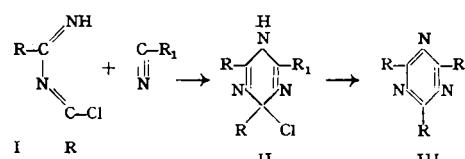
umsetzen, und man kann berechnen, daß die [H⁺] der Glaubersalz-Lösungen bei der Umwandlungstemperatur 32,38° durch die Beziehung

$$[H^+] = 4 \cdot 10^{-8} \cdot [HSO_4^-]$$

mit der Hydrogensulfat-Ionen-Konzentration verbunden ist.

C. GRUNDMANN, Berlin: Über den Mechanismus der Bildung von Triazinen.

Bei der Bildung von Triazinen durch Polymerisation von Nitrilen vermittelst Halogenwasserstoffsäuren treten Zwischenprodukte von der Zusammensetzung 2 Mol Nitril-1 Mol HCl auf. Diese sind als Imidchloride (I) aufzufassen:



Im weiteren Verlauf der Polymerisation reagiert dieses Imidchlorid mit einer dritten Molekel Nitril nach Art einer Dien-Synthese. Das entstehende chlor-haltige Zwischenprodukt (II) ist unbeständig und stabilisiert sich unter Abspaltung von HCl zum 1,3,5-Triazin (III). Diese Auffassung des Reaktionsmechanismus erklärt, daß man leicht unsymmetrisch substituierte Triazine erhalten kann durch Mischpolymerisation von 2 Nitrilen, wobei nur eine Komponente an sich zur Triazin-Bildung fähig zu sein braucht. Die so gegebenen Darstellungsmöglichkeiten für Triazine sollen zur Darstellung der einfachen Abkömmlinge dieses Ringsystems, die meist noch unbekannt sind, benutzt werden. Aus 2,4-Bistrichloromethyl-6-methyl-triazin-1,3,5 konnte durch Enthalogenierung das lange vergeblich gesuchte 2,4,6-Trimethyl-triazin-1,3,5 vom Fp 56° dargestellt werden.