

Diphenyläther, Oxydiphenyl, Oxyazobenzol und eine alkaliumlösliche rote Substanz. Mesitylendiazoniumbissulfat lieferte neben Mesitol in 6proz. Ausbeute das bisher unbekannte Di-mesitolsulfat.

Die Bildung von Harzen bei der Umkochen von Lösungen von (I) und von positivierend substituierten Diazoniumsalzen kann verhindert werden, wenn man das harzbildende Nitrosophenol und überschüssige salpetrige Säure, die ebenfalls Nitrosophenol bildet, durch Oxydation mit Permanganat zerstört. Dann werden maximale Ausbeuten an Phenolen erhalten.

Pf. [VB 292]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 6. Juni 1951

OTTO TH. SCHMIDT, Heidelberg: *Neue Ergebnisse aus der Chemie der natürlichen Gerbstoffe.*

Nach zusammenfassender Darstellung der bisherigen Ergebnisse an Chebulin- und Chebulagsäure wird über die Konstitution des Corilagins¹⁾ berichtet. In diesem Gerbstoff, der bei der totalen Hydrolyse je 1 Mol Glucose, Gallussäure und Ellagsäure liefert¹⁾, ist die Gallussäure glucosidisch gebunden. Bei längerem Erwärmen mit Wasser wird sie zuerst abgespalten. Das verbleibende Zweierstück besitzt im Gegensatz zum unveränderten Corilagin eine reduzierende Gruppe. Mit Diazomethan ergibt Corilagin Ennea-methyl-corilagin¹⁾. Wird dieses alkalisch hydrolysiert, so erhält man Trimethyl-gallussäure und Hexamethoxy-diphenensäure. Das bedeutet, daß die Ellagsäure nicht als solche, sondern in der doppelt-lacton geöffneten Form vorliegt, und daß außer der Carboxyl-Gruppe der Gallussäure auch die beiden Carboxyl-Gruppen der Diphenensäure mit Hydroxyl-Gruppen des Zuckers verknüpft sein müssen. „Beidarmige“ Ester von Dicarbonsäuren mit Zuckern waren bisher nicht bekannt. Auch in Chebulagsäure ist die Ellagsäure als Hexaoxy-diphenensäure „beidarmig“ an die Glucose gebunden. In beiden Säuren ist die Hexaoxy-diphenensäure infolge von Atropisomerie optisch aktiv²⁾. Die papier-chromatographische Untersuchung der Hydrolysen von Chebulagsäure und Corilagin mit heißem Wasser weist darauf hin, daß den beiden Gerbstoffen die gleiche Hexaoxy-diphenoyl-glucose zugrunde liegt.

Sch. [VB 291]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 10. Mai 1951

W. RIED und M. WILK, Frankfurt/M.: *Lichtumlagerung von o-Nitroazomethinen als Funktion der Substitution.* (Vorgetr. von W. Ried).

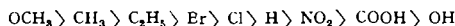
o-Nitro-benzalanilin wird im Licht sehr rasch dunkel und lagert sich zum o-Nitrosobenzanilid, o-Benzazo-benzanilid und anderen Verbindungen um, vergleichbar der Photoreaktion des o-Nitro-benzaldehydes, der in o-Nitroso-benzoesäure umgelagert wird. Wir beobachteten, daß der zeitliche Verlauf der Verfärbung der o-Nitro-benzalazomethine weitgehend von der Substitution des Anil-Restes abhängt. Zahlreiche o-Nitroazomethine wurden synthetisiert und unter gleichen Bedingungen auf den zeitlichen Ablauf ihrer Verfärbung im Licht untersucht.

Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt:

1) Substituiert man o-Nitro-benzyliden-anilin mit Substituenten erster Ordnung, so tritt bei Substitution in 4-Stellung die stärkste Beschleunigung der Verfärbung ein, in 2-Stellung ist sie geringer, in 3-Stellung am geringsten.

2) Substituenten 2. Ordnung bringen eine starke Hemmung der Verfärbung gegenüber der Ausgangssubstanz. Die relativ größte Lichtempfindlichkeit besteht bei Substitution 2. Ordnung in 3-Stellung, in 4-Stellung ist sie geringer, in 2-Stellung am geringsten.

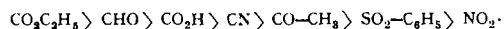
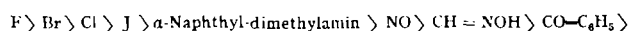
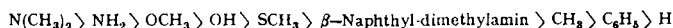
3) Die Substitution in 4-Stellung gibt folgende Reihenfolge hinsichtlich der Beeinflussung der Verfärbung:



Je positivierender also ein Substituent ist, um so leichter tritt Verfärbung ein und damit auch sicher seine Umlagerung. Treten mehrere Substituenten in die Molekel ein, dann überlagern sich die Effekte und es kommt zu einer Bremsung der Verfärbung. Auch diese Verbindungen gehorchen gut dem empirischen Zeitgesetz. An diesen Systemen läßt sich sehr schön die Überlagerung der einzelnen Effekte studieren. Die Hammettsche Regel wird nur schlecht erfüllt.

L. HORNER und K. SCHERF, Frankfurt/M.: *Über den Einfluß funktioneller Gruppen auf die chemische Reaktivität.*

Das Studium der Einwirkung von tertiären Aminen auf Dibenzoylperoxyd (POOP) hat zu der in Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1950] niedergelegten Auffassung geführt. Nunmehr wurden p-subst. Dimethylanilin-Derivate untersucht und folgende Reaktivitätsreihen gefunden:



Links vom Wasserstoff stehen die bathochrome Substituenten (Elektronendonatoren), rechts vom Wasserstoff schließen sich die hypsochrome Substituenten (Elektronenacceptoren) an. Etwa $\frac{1}{3}$ der geprüften

¹⁾ O. Th. Schmidt u. R. Lademann, A. Liebigs Ann. Chem. 571, 232 [1951].

²⁾ O. Th. Schmidt u. Fr. Blinn, Naturwiss., 38, 72 [1951].

Amine gehören der 2. Reaktionsordnung, für die übrigen konnte keine R.G.K. ermittelt werden. Die Hammettsche Regel ist nicht erfüllt. Bei aliphatischen Aminen geht die Zersetzungsbeschleunigung – wie fast durchweg bei den p-substituierten Dimethylanilin-Derivaten der Fall –, nicht mit Basizität und Dipolmoment parallel.

Bor-Verbindungen blockieren die Umsetzung, da sie das einsame Elektronendublett als primären Angriffspunkt des POOP in Anspruch nehmen. Äther beschleunigen den Zerfall des POOP nur wenig, dagegen stark Thioäther und Disulfide. Sulfoxide und Sulfone sind unwirksam. Befindet sich in der p-Stellung des Dimethylanilins ein Doppelbindungssystem, so wird die Zersetzung des POOP sehr stark beschleunigt, da das π -Elektronenpaar als „elektroduktiles System“ zur Verfügung steht.

Großen Einfluß auf den Geschwindigkeitsablauf haben Lösungspartner mit negativen Gruppen wie Nitrile und aliphatische bzw. aromatische Nitro-Verbindungen. Bereits äquivalente Mengen dieser Lösungsmittel setzen die Umsetzungsgeschwindigkeit herab. Dieses Verhalten wird mit einer Art Assoziation von Dimethylanilin mit z. B. Benzonitril in Zusammenhang gebracht. Schließlich wird noch gezeigt, daß für die Inaktivität des 2,4,6-Trichlordimethylanilins neben einer sterischen Behinderung auch polare Effekte verantwortlich sind. Es wird daraus der Schluß abgeleitet, daß viele Fälle von „sterischer Hinderung“ bei Substituenten, die in der Reaktivitätsreihe rechts vom Wasserstoff stehen, auch auf polare Einflüsse zurückzuführen sind.

[VB 289]

Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach

Mikroskopische und chemische Organisation der Zelle

am 6./7. April 1951

LEHMANN, Bern: *Mikroskopische und submikroskopische Bauelemente der Zelle.*

Die älteren, histologischen Methoden an der abgetöteten und fixierten Zelle sind durch neuere Untersuchungsmethoden mit Hilfe der UV-, Fluoreszenz-, Phasenkontrast- und Elektronenmikroskopie sowie durch Differenzialfärbemethoden nach Fermentbehandlung wesentlich erweitert worden. Die substantielle Isolierung einzelner Zellbestandteile, der Zellkerne, der Mikrosomen und Mitochondrien aus dem Plasma, ermöglicht die chemische Untersuchung ihrer Bestandteile, wobei ältere und neuere Färbemethoden der lebenden oder fixierten Zelle ergänzend mit-helfen. Die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung einheitlicher Zellfragmente sind noch nicht befriedigend gelöst. Im Verlauf der für die Beobachtung notwendigen Manipulationen kann es zur Ausbildung von „Strukturen“ kommen, die künstlich erzeugt wurden. Neben der vorherrschenden Desoxyribosenucleinsäure (DNA) und der, vielleicht im Nucleolus konzentrierten Ribosenucleinsäure (RNA) kommt ein Tyrosin-reiches Residualprotein und ein stark basisches mit den Nucleinsäuren vergesellschaftetes Histonprotein vor, dessen Menge nach Mirsky von der Aktivität der Zelle abhängt. Die photometrischen Bestimmungen des DNA-Gehaltes pro Zelle führen zu miteinander vergleichbaren Werten, sind aber für verschiedene Zellen und Tierarten verschieden, z. B. für den Frosch höher als für das Hühnchen. Die Untersuchungen der Plasmabausteine und Inhaltsstoffe sind wegen der Schwierigkeiten einer einheitlichen Trennung noch nicht weit fortgeschritten.

Aussprache:
Die möglichst schonende Fixierung zur Vermeidung von Kunstprodukten für die Elektronenmikroskopie (Kausche) und die damit zusammenhängende Frage nach einer Membran der einzelnen Zellpartikel wurden behandelt. Wenn man auch meist dem Casperssohn'schen Zusammenhang zwischen Proteinsynthese der Zellen und ihrem wahrscheinlich im Nucleolus liegenden Kern-Ribose-Nucleoprotein zustimmt und auch Bilder von Knochenmarkszellen, bei denen gesteigerte Proteinsynthese steigender Basophilie parallel geht (Hänel), ähnliches aussagen, so kann vielleicht auch schon eine Oberflächenvermehrung der Nucleoli zur Funktionserhöhung führen. Wenn auch die biogenetischen Beziehungen zwischen Mitochondrien mit viel RNA und den viel instabileren und Lipid enthaltenden Mikrosomen nicht bekannt sind, so scheinen doch die Gesetze der Vermehrung dieser Plasmabestandteile keineswegs an ein so starres Schema geknüpft zu sein wie die der Kerne. Eine „wilde“ Vermehrung scheint möglich. Unklar ist die morphologische, funktionelle und chemische Stellung des Golgi-Apparates.

K. LANIG, Mainz: *Lokalisation der Fermente und Stoffwechselprozesse in den einzelnen Zellbestandteilen und deren Trennung.*

Zunächst werden die im wesentlichen auf fraktionierter Zentrifugierung der sorgfältig zermahlenen Zellen beruhenden Isolierungsmethoden der Kerne und Plasmateilchen (wobei auf eine schonende Zerkleinerung unter Vermeidung von scharfkantigen Homogenisatoren und auf geeignete Suspensionsflüssigkeiten wie Rohrzuckerlösungen zu achten ist) behandelt. Sodann werden die den einzelnen Fraktionen anhaftenden Enzymsysteme besprochen. Zellkerne enthalten keine Dehydrasen (Test für Reinheit der Kernfraktion!), dagegen Peptidasen vom Kathepsin-Typus und Hydrolasen. Die Desoxyribosenucleinsäure findet sich fast zu 100% im Kern. Die Synthese der DNA wird als primäre Reaktion der Zelle gesehen, die nur im Zusammenhang mit der Mitose stattfindet. Sie wird reguliert durch Eindiffusion von Magnesium in das Kerninnere, wodurch erst das dort liegende inaktive Ferment seine Aktivität gewinnt. Für die Eiweiß-Synthese im Zellkern reichen, wie eine Überschlagsrechnung für 1 g Leber mit etwa 60 mg, während der Mitose zu verdoppelnder Kernsubstanz ergibt (unter der Annahme eines Verbrauches von rund 3000 cal pro Peptid-Bindung) bereits 0.9 cal aus. Rund 57 cal werden durch die Oxydationsreaktionen der Gesamtzelle in der gleichen Zeit der Mitose (2 h, 12 cm³ O₂-Verbrauch) gebildet. Die Energie des keine Oxydasen enthaltenden Kernes muß ihm für diese Synthesen