

Gewisse Abänderungen, die *Epikur* an der physikalischen Theorie der Atomistik vorgenommen hat, gereichen dieser nicht zum Vorteil. Sie erklären sich wohl daraus, daß *Epikur* an der Erklärung des Naturgeschehens als solchen nur wenig interessiert war. Ihm ging es um die Benutzbarkeit der atomistischen Lehren zur Bekämpfung des überlieferten Götterglaubens. Die Menschen von der Furcht vor Zorn und Strafe der Götter wie von der Hoffnung auf eine künftige Belohnung durch die Himmelsfrei zu machen und sie damit ganz auf ihre eigentliche Menschlichkeit zu stellen, war das Ziel seiner Bemühungen. Mit dieser seiner atheistischen, aber keineswegs amoralischen Tendenz ist er konsequent einen Weg zu Ende gegangen, der sich bei *Demokrit* höchstens angedeutet findet.

In solcher epikureischer Umprägung ist uns dann die antike Atomistik am ausführlichsten überliefert in dem Lehrgedicht „*De natura rerum*“ (Von der Natur der Dinge) des *Titus Lucretius Carus*, eines Zeitgenossen *Ciceros*. Um dieser Weltanschauung im Rom der ausgehenden Republik Anhänger zu gewinnen, hat *Lukrez* ihr den schimmernden Mantel seiner Dichtersprache umgelegt und hat uns auf diese Weise Einzelheiten erhalten, die wir in den spärlichen Resten der eigentlichen Fachliteratur vergeblich suchen.

Die bei *Epikur* wie bei *Lukrez* offen hervortretende antireligiöse Haltung mußte naturngemäß bei den Lehrern der christlichen Religion auf schärfsten Widerstand stoßen. Gerade dadurch aber ist paradoxerweise bewirkt worden, daß in einer die Jahrtausende überbrückenden Überlieferung atomistische Gedankengänge lebendig blieben und daß an sie sowohl im Zeitalter der Scholastik wie vor allem im 17. Jahrhundert – und diesmal erfolgreich – wieder angeknüpft werden konnte.

Sch. [VB 326]

500. Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft

am 17. Mai 1952

J. P. WIBAUT, Amsterdam: *Ozonolyse von aromatischen und heterocyclischen Verbindungen in Zusammenhang mit der Feinstruktur der Ringsysteme*.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ozon und Benzol kann durch die Formel einer bimolekularen Reaktion dargestellt werden:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = k_1[O_3][C_6H_6]$$

$k_1 = 0.72 \times 10^{-4}$ millimol⁻¹ liter min.⁻¹ bei -28° in Chloroform.

Methyl-Homologe des Benzols reagieren schneller als Benzol. Halogenbenzole dagegen langsamer. Die Reaktion zwischen Ozon und Benzol zeigt eine weitgehende Analogie mit elektrophilen Substitutionsreaktionen. Die Annahme eines elektrophilen Mechanismus ist in Einklang mit dem Befunde, daß die Ozonierungsreaktion katalytisch beschleunigt werden kann durch $AlCl_3$, $FeCl_3$ oder BF_3 .

Bei der Ozonisierung des 2,3-Dimethylnaphthalins wird hauptsächlich der methylierte Sechsring angegriffen. Es entsteht ein Diozonid, das bei der Hydrolyse zerfällt in Phthalaldehyd (etwa 50 %), Diacetyl (etwa 10 %) und Essigsäure (etwa 70 %). Außerdem entstehen in geringer Menge Dimethyl-phthalaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal. Im Sinne der klassischen Strukturtheorie würden diese Resultate besagen, daß Dimethyl-naphthalin hauptsächlich nach der *Erlenmeyer-Graebe*-Struktur reagiert und daß die *Erdmann*-Strukturen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei der Ozonolyse von 5,6-Dimethyl-indan entstehen Dimethylglyoxal und Methyl-glyoxal im molekularen Verhältnis von etwa 6:1; dieses Resultat ist nicht in Einklang mit der Theorie von *Mills-Nixon*.

Bei der Ozonolyse der Pyrrol-Homologen findet man neben Abbauprodukten, welche aus der Imin-Struktur gebildet sind, auch Abbauprodukte, welche einer anderen Struktur entsprechen; die experimentellen Ergebnisse deuten hin auf das Auftreten von polaren Strukturen.

Bei der Ozonolyse von α -Methyl-furanen oder von α, α' -Dimethylfuran erhielten wir Glyoxal und Methylglyoxal. Auch für diese Furan-Derivate kommen daher mesomere (polare) Strukturen in Betracht.

E. THILO, Berlin: *Die Konstitution der hochkondensierten Anionen des Kurrolschen und Grahamschen Salzes¹⁾*.

[VB 399]

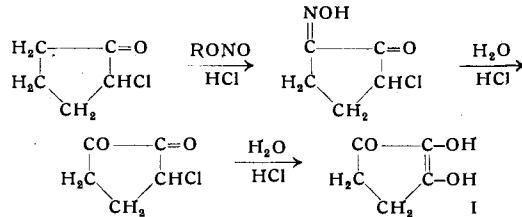
¹⁾ S. diese Ztschr. 64, 510 [1952].

GDCh-Ortsverband Bonn

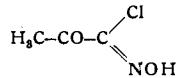
am 8. Juli 1952

G. HESSE, Freiburg i. Br. (mit *G. Krehbiel*): *Synthesen auf dem Gebiet der Reduktone*.

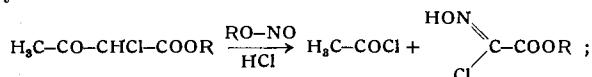
Als Reduktone werden solche α -Oxyaldehyde und α -Ketole bezeichnet, die in der Endiol-Form beständig sind und daher auch schon ohne Alkalizusatz kräftig reduzieren. Für Reduktinsäure I wird eine neue Synthese angegeben; sie geht vom Cyclopentanon aus, das chloriert und mit Alkylnitriten nitrosiert wird. Die Chlor-isonitroso-Verbindung läßt sich sehr leicht zum gechlorten Diketon spalten und dieses wird sauer zur Reduktinsäure verseift:



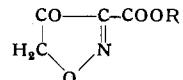
Aus Cyclohexanon wird analog das Dihydroxypropylalol als ringhomologe Reduktinsäure erhalten, identisch mit dem von *Pecherer* und Mitarb.²⁾ durch katalytische Hydrierung aus Pyrogallol erhaltenen Präparat. Die Versuche, auf analogem Wege Trioseredukton zu synthetisieren, sind bisher fehlgeschlagen. Chloraceton gibt das Hydroxamsäurechlorid der Brenztraubensäure



α -Chloracetessigester spaltet in Acetylchlorid und Oxalesterhydroxamsäurechlorid



γ -Chloracetessigester wird zwar in der α -Stellung nitrosiert, aber die Verbindung stabilisiert sich zum beständigen Isoxazolon-derivat



Bei alkalischer Nitrosierung gibt derselbe Ester unter Säurespaltung Chloressigsäure und das Oxim der Glyoxylsäure.

H. [VB 396]

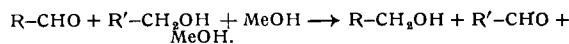
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 9. Mai 1952

E. PFEIL, Marburg: *Metallhaltige Komplexe als Zwischenstufen organischer Reaktionen*.

1) Die Spaltung des Chloralhydrates in $HCCl_3$ + Format ist eine Reaktion 1. Ordnung; die Umsetzungsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Kation der Lauge.

2) Cannizzarosche Reaktion: formal eine Reaktion 3. Ordnung, stark abhängig vom Laugenkation $TlOH > Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > LiOH > KOH, NaOH > (CH_3)_4NOH$. Ähnlich die Claisen-Tischtschenkosche Reaktion, die Meerweinsche Reaktion und die Zagoumennysche Reaktion:



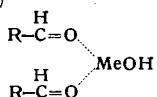
3) Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern. $TlOH$ bester Katalysator, dann $Ca(OH)_2$ und in weitem Abstand $NaOH$, $Ba(OH)_2$ und $LiOH$.

4) Benzolsäure-Umlagerung. Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeiten: $TlOH > Sr(OH)_2 > Ba(OH)_2 > LiOH > NaOH > KOH > CsOH > RbOH$.

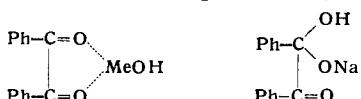
Da die Geschwindigkeit der genannten Reaktionen vom Laugenkation abhängig ist, und durch den Zusatz von Neutralsalzen und schlecht dissoziierenden Lösungsmitteln stark erhöht wird, müssen die Basen als nicht dissozierte Moleküle wirken. Diese treten mit den Substraten zu komplexen Verbindungen

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 2587 [1948].

zusammen. Für Reaktion 1) als Zwischenstufe vorgeschlagen: $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO} \cdot \text{MeOH}$, für 2)



Ähnliche Komplexe bei der Claisen-Tischtschenkoschen Reaktion, der Meerweinschen und der Zagomennyschen Reaktion. Für 3) ist Zwischenstufe wahrscheinlich $\text{CH}_2=\text{O} \cdot \text{MeOH}$, für 4)



Bindung des Metallions bewirkt Polarisierung der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe. Außerdem wird das Hydroxyl-Ion in Nachbarschaft für die weitere Umsetzung bereit gehalten: Schlepperwirkung der Metallionen. Durch die Polarisierung können Substituenten vom Kohlenstoff als Anion abgelöst werden.

1) $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO} \rightarrow \text{Cl}_3\text{C}^- + \text{CHO}^+$, letzteres nimmt OH^- auf zu Ameisensäure, Cl_3C^- ergänzt sich durch ein Wasserstoff-Ion zum Chloroform.

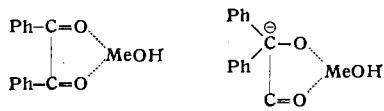
2) Zwischen den beiden $-\text{CHO}$ -Gruppen wird ein Wasserstoff-Anion ausgetauscht, wobei der Acceptor zum Alkoxyll-Ion reduziert wird:



der Wasserstoff-Donator übernimmt das Hydroxyl-Ion unter Bildung von Säure.

3) Im Komplex ist die Polarisierung der CH_2O -Moleküle verschieden von der eines ungebundenen Teilchens. Die entgegengesetz geladenen C-Atome liefern bei der Vereinigung die neue $-\text{C}-\text{C}$ -Bindung.

4) Ein Phenyl-Kation wandert zum benachbarten C-Atom:



das zurückbleibende, positiv geladene C-Atom nimmt die Hydroxyl-Gruppe auf.

Die untersuchten Reaktionssysteme besitzen Ähnlichkeit mit denen, die in tierischen und pflanzlichen Organismen vorliegen. In beiden Fällen setzen sich reaktionsfähige, organische Verbindungen in Gegenwart von Metall-Ionen um. Es wird angenommen, daß Ionenkomplexe organischer Verbindungen auch in der lebenden Zelle eine Rolle spielen. Pf. [VB 391]

Marburger Chemische Gesellschaft

am 4. Juli 1952

C. MARTIUS, Tübingen: Über den Wirkungsmechanismus des Schilddrüsenhormons.

Die biologische Bildung energiereichen Phosphats geht auf zwei Wegen vor sich. 10 bis 20 % entfallen auf die durch lösliche Enzyme katalysierte Substratphosphorylierung und 80 bis 90 % auf die Atemkettenphosphorylierung. Diese wird durch labile Enzyme, die an die Mitochondrienstruktur gebunden sind, gesteuert, und kann von der eigentlichen Atmung entkoppelt werden. Das ist bereits durch Wärme, Trocknen oder durch hypotonische Lösungen möglich oder aber chemisch durch Halogen- und Dinitrophenol. Ebenso wirkt das Schilddrüsenhormon, wie durch eine Methode, die sich an die Lehngersche Arbeitsweise anlehnt, gezeigt wurde. Isolierte Lebermitochondrien von mit Thyroxin behandelten Ratten synthetisieren weniger Adenosintriphosphorsäure als die normaler Tiere in einem Medium, das aus ATP, markiertem Phosphat und β -Oxybuttersäure als H-Donator besteht. In vitro versagt die Methode, vermutlich, da das Thyroxin nicht durch die Mitochondrien-, „haut“ dringen kann. Die L-Form ist wirksamer als das Racemat und dieses 3 mal wirksamer als die D-Form. Diodtyrosin und Jodgorgosäure sind wirkungslos. Normalerweise werden bei der Bruttoreaktion $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ drei energiereiche Phosphat-Bindungen gebildet. In einem Ansatz, der als Acceptor dieser Phosphorsäure Glucose enthält, kann die Energiebilanz, der P/O-Quotient, bestimmt werden. Er sinkt bei Thyroxin-Konzentrationen über $5 \cdot 10^{-6}$ auf 0 gegenüber sonst ca. 2. In sehr niedrigen Konzentrationen, etwa $1 \cdot 10^{-6}$, wurde eine fördernde Wirkung beobachtet und die Hypothese aufge-

stellt, daß Thyroxin selbst ein Glied der Enzymkette, die die Atemkettenphosphorylierung bewirkt, ist und sich in hohen Konzentrationen selbst kompetitiv hemmt. Sinkt der P/O-Quotient, wird die Energiebilanz also verschlechtert, muß eine vermehrte Verbrennung einsetzen (Basedow). Die bekannte Fermentvermehrung bei den Hyperthyreosen ist dann eine adaptive Folge dieser verstärkten Zucker- und Eiweiß-Bildung, da mehr Baustoffe zur Verfügung stehen. Im Organismus wird Phosphorsäure bei der Spaltung des Glykogens verbraucht. Die Reaktion Glycogen + Phosphorsäure \rightleftharpoons Glucosephosphat ist eine Gleichgewichts-Reaktion; mit ihr konkurriert die Atemkettenphosphorylierung um das Phosphat. Ist diese stark, steht wenig Phosphorsäure für die Glykolyse zur Verfügung, ist sie aber durch Thyroxin (bei Hyperthyreosen) gehemmt, muß viel Glycogen abgebaut werden. Alle diese Vorstellungen lassen sich gut mit den Experimenten vereinbaren.

—J. [VB 400]

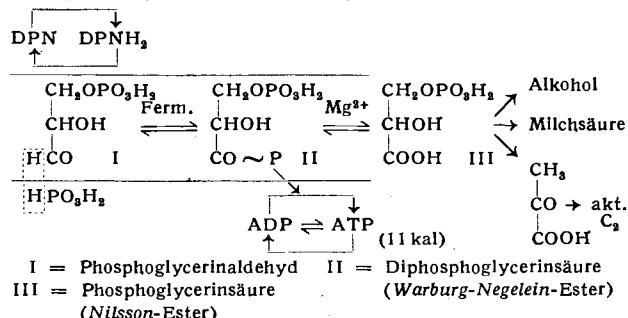
am 15. Juli 1952

T. H. BÜCHER, Hamburg: Proteine als Träger katalytischer Wirkungen.

An charakteristischen Beispielen von Fermenten wurde gezeigt, daß die Natur mit erstaunlicher Einförmigkeit das Eiweiß zum tragenden Prinzip der Aufrechterhaltung der Zellorganisation gemacht hat. Der Nachweis der stofflichen Natur der Fermente als Proteine wird erbracht durch

- 1) die hohen Temperaturkoeffizienten der Denaturierungs geschwindigkeit, die geradezu als Umwandlungspunkte betrachtet werden können;
- 2) die Kristallisierbarkeit fermentaktiver Albumine und Globuline;
- 3) die Inaktivierung bei der Ausflockung im pH-Gradienten;
- 4) die Art der Wirkungs(= Zerstörungs)-Spektren, die stets eine Peptidbande bei $200-220 \mu\text{m}$ zeigen.

Das Pepsin ist als extrazelluläres Ferment wenig spezifisch und sehr widerstandsfähig. Es besitzt keine besonderen Wirkgruppen und hydrolysiert Peptid-Bindungen an aromatischen Aminosäuren. Die intrazellulären Fermente sind wesentlich spezifischer. Sie beeinflussen reversible Reaktionen. Ein nicht an die Zellstruktur gebundenes, kristallisierbares Enzym ist das energiereiche, Phosphat-Bindungen übertragende Ferment, das folgende Reaktion katalysiert:



Es ist ein Albumin, Mol-Gew. 32000, das wenig aromatische Aminosäuren enthält und zweiwertige Metalle, besonders Magnesium-Ionen, als Wirkgruppen locker bindet. Es macht 0,2 % des Muskeleiweißes aus. Das Warburgsche Atmungsferment ist strukturgebunden und mit einer hochspezifischen Wirkgruppe fest verknüpft. Es bewirkt in der Kette energieliefernder Stoffwechselvorgänge die katalytische Ionisierung des Sauerstoffs. Seine photochemische Wirkungskurve entspricht dem Spirographishämmin bis auf eine Bande bei $280 \mu\text{m}$, die dem Eiweiß-Anteil zukommt. Diese Diskrepanz ist dadurch zu erklären, daß das Wirkungsspektrum ein Trefferspektrum ist. In die große Eiweiß-Molekel geschossene Quanten werden von den aromatischen Aminosäuren absorbiert und können über große Strecken durch das Protein zur Wirkgruppe energetisch wirksam sein. Aus der Differenz zwischen Ferment und Coferment-Spektrum läßt sich das Mol-Gew. annähernd berechnen. Es beträgt in diesem Fall minimal 67000. Bei den relativ hohen Prozentsätzen der einzelnen Fermente am Gesamteiweiß muß man annehmen, daß das Organeiweiß die Summe einer Vielzahl spezifisch wirkender und spezifisch zusammengesetzter Fermente ist. Die Hormone dagegen treten in so kleinen Mengen auf, daß ihre Funktion wohl eine Katalyse 2. Ordnung ist.

Eine Erklärung, wie Proteine als Fermente wirken, wird darin gefunden, daß nur ein Protein mit festgelegter räumlicher Struktur, wie sie nach Pauling im Wendeltreppen-Aufbau mit einer Steigung von 3,4 Aminosäuren gegeben ist, die Möglichkeiten bietet, mit hoher Präzision vielfältige Wirkstellen für die verschiedenen Reaktionen zu bilden und die Reaktionspartner festzuhalten. In der Protein-Molekel ist auch der Energietransport