

Da bei der Depolymerisation eine allmähliche Vereinheitlichung polydisperser Ausgangsstoffe eintritt, wird es möglich, unter bestimmten experimentellen Bedingungen die abgeleitete Gleichung an durch Ultraschall abgebauten Polystyrol-Lösungen allein durch Zähigkeitsmessungen zu bestätigen.

Bei der Ultraschall-Depolymerisation wird meist ein Molekulargewicht erhalten, das auch bei längerer Beschallungsdauer nicht mehr unterschritten werden kann. An Versuchen mit sehr verdünnten Apfelppektin-Lösungen konnte gezeigt werden, daß dieses „Endmolekulargewicht“ bei sonst gleicher Versuchsanordnung von der Intensität des Ultraschalls abhängt. Bei Intensitätserhöhung setzt der bei geringerer Intensität zum Stillstand gekommene Abbau wieder von neuem ein.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Etwaige chemische Mitwirkung von  $O_2$  ließe sich am empfindlichsten durch Infrarotspektren erbringen, da nach Mecke OH-Banden oder  $H_2O$  sehr empfindlich nachweisbar sind. Vortr.: Wird die entgaste Lösung mit Wasserstoff oder Argon unter Ausschluß von Sauerstoff begast, so findet Depolymerisation statt. In organischen Lösungsmitteln tritt mit  $H_2$ -Begasung stärkerer Abbau ein als mit  $O_2$ -Begasung. Eine Mitwirkung von  $O_2$  scheint in diesen Fällen nicht vorhanden zu sein.

D. JERCHER, Mainz: *Papierelektrophoretische Studien zur Einwirkung von Invertseifen auf Eiweißkörper* (gemeinsam bearbeitet mit H. Scheurer).

Mit Invertseifen lassen sich Eiweißkörper unter bestimmten Bedingungen ( $pH$ -Wert, Art der Invertseife, Gewichtsverhältnis Invertseife zu Eiweiß) fällen. Solche, durch Zugabe von überschüssiger Invertseife wieder in Lösung gebrachte, Eiweißfällungen zeigen bei der Untersuchung durch Papierelektrophorese kationischen Charakter. Gibt man Serumalbumin (Rind) und Dodecyl-trimethyl-ammoniumbromid im Verhältnis 1:4 oder

1:10 in Boratpuffer bei  $pH$  8,3 auf Papier, so kommt es im elektrischen Feld (Anfangsspannung 70 Volt) zur Ausbildung von zwei verschiedenen weit zur Kathode wandernden Zonen (Anfärbung mit Azokarmin), deren Auftreten durch die Annahme des Entstehens von Eiweiß-Invertseifen-Verbindungen erklärt werden kann. Durch Dialyse gegen Wasser lassen sich solche Komplexverbindungen spalten. Dies konnte, durch das Elektropherogramm von nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben festgestellt werden. Nach 28 h zeigt ein Teil des Albumins wieder eine Zone auf der anodischen Seite, entsprechend etwa derjenigen eines Gemisches von Eiweiß zu Invertseife 1:2, ein Teil davon ist ausgefallen. Nach weiteren 8 h ist die gesamte Menge an Eiweiß unlöslich geworden. Die Bildung und Wanderungsgeschwindigkeit von im elektrischen Feld beweglichen Invertseifen-/Eiweiß-Verbindungen ist sowohl abhängig von Konstitution und Kettenlänge der Invertseifen als auch von der Art des verwendeten Eiweißes.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Wenn neben Invertseifen noch anionaktive Seifen, z. B. Sulfonate in die Untersuchungen einbezogen würden, wäre wohl eine noch feinere Differenzierung der Eiweißkörper möglich. Vortr.: Anionaktive Seifen wurden auch in die orientierenden Untersuchungen mit der Papierelektrophorese einbezogen. Der Zusatz von Dodecylsulfonat zu Rinderalbumin (10:1) hatte eine Wanderungsgeschwindigkeits-Erhöhung der Eiweißbande zur Anode zur Folge, führte somit zu einer Verstärkung des anionischen Charakters dieses Eiweißkörpers.

K. F. JAHR und A. BRECHLIN, Berlin-Charlottenburg: *Über kryoskopische Molekulargrößenbestimmungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen mit Hilfe des Eulektikums Bis-Kaliumnitrat* (vorgetragen von A. Brechlin)<sup>a1</sup>. [VB 414]

<sup>a1</sup>) Vgl. den Vortrag auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-tagung 1952 in Braunschweig, diese Ztschr. 64, 598 [1952].

## Kolloquium der Chemischen Institute der Universität Göttingen

am 16. September 1952

F. CRAMER, Heidelberg: *Einschlußverbindungen im Reaktionsgeschehen*.

Cyclodextrine (Schardinger-Dextrine) geben mit zahlreichen organischen Verbindungen schwerlösliche Einschlußverbindungen, die z.T. so stabil sind, daß sie aus Wasser umkristallisiert werden können. Dabei bleibt das ursprüngliche Kristallgitter der Dextrine selbst bei der Aufnahme von bis zu 30 Gew.% an Fremdstoffen erhalten. Die 3 bisher bekannten Schardinger-Dextrine ( $\alpha$ - = 6,  $\beta$ - = 7 und  $\gamma$ - = 8 Glucose-Einheiten) zeigen dabei charakteristische Unterschiede. Beim Auflösen in Wasser bleibt die Beziehung zwischen den Komponenten in ausgeprägtem Maße bestehen. Die Cyclodextrine verschlucken sozusagen in Lösung die Fremdmolekeln (z. B.  $J_2$ ).

In der äußerlich homogenen wäßrigen Lösung wird das Innere der Cyclodextrine als „mikro-heterogene Phase“ im Sinne des Gibbs'schen Phasengesetzes angesehen, wodurch charakteristische Veränderungen der Lösung eintreten (z. B. die Hemmung der Spaltung von Indican durch Emulsin).

Für die verschiedenartigen Reaktionsweisen bei Gegenwart der Cyclodextrine wird die innere Struktur der Hohlräume verantwortlich gemacht. Neutrale Farbstoff-Lösungen verhalten sich wie alkalische Lösungen, d. h. es tritt im Spektrum eine Verschiebung nach längeren Wellen (Salzbildung, aci- oder Enol-Form) im Sinne einer Elektronenauflockerung ein. So wird z. B. eine neutrale Lösung von Kongorot und  $\gamma$ -Dextrin bei Zusatz von Mineralsäuren nicht mehr blau. Am Beispiel der Oxydation von Furoin zu Furil und von Dioxindol zu Isatin wird die Möglichkeit gezeigt, Reaktionen, die sonst nur im alkalischen Medium ablaufen, auch im neutralen Medium schon zu erwirken. Die Enolisierung von Furoin (als der reaktionsbeschleunigende Schritt) tritt bereits bei  $pH$  9,5 ein und konnte zudem auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit einer „neutralen Alkalikatalyse“ (physiologische Bedingungen!) weist auf einen Ferment-artigen Charakter dieser Katalyse hin. Vortr. bezeichnet daher die Cyclodextrine als Apo-Ferment-Modelle und leitet die Berechtigung hierzu aus folgenden Parallelen zu den natürlichen Fermenten ab:

- 1) Die Wirkung der Fermente beruht auf dem Vorhandensein einer mikro-heterogenen Phase.
- 2) Bei Oxydationen liegt eine Aktivierung entweder des Sauerstoffs oder des Substrats vor. Die Cyclodextrine repräsentieren speziell den Fall einer Substrataktivierung.

- 3) Für Fermente ist ebenso wie für Cyclodextrine eine ausgesprochene Substratspezifität kennzeichnend.
- 4) Fermente können zu optisch aktiven Verbindungen führen, in welchem Zusammenhang die Fähigkeit der Cyclodextrine, optische Antipoden selektiv einzuschließen, erwähnt wird.
- 5) Fermente können sonst nur im alkalischen Gebiet ablaufende Reaktionen unter physiologischen Bedingungen ablaufen lassen.
- 6) Bei gewissen Fermentreaktionen treten kurzfristige Farbverschiebungen auf, deren Entstehung auch durch Einschlußverbindungen denkbar erscheint.
- 7) Ebenso wie eine Fermentmolekel kann eine Cyclodextrin-Molekel eine ganze Reihe von Gastmolekeln zum Umsatz bringen.

Aussprache:

H. Brockmann, Göttingen: Können bei den in wäßrigen Lösungen monomolekular vorliegenden Addukten nicht einfach die Oberflächeneigenschaften der symmetrisch gebauten Molekel für die Veränderung der Reaktionsweise verantwortlich gemacht werden? Vortr.: Die Tatsache, daß ähnlich gebaute, aber nicht cyclische Saccharide diesen Effekt nicht bewirken, ist ein gewichtiges Argument für die Formulierung dieser Addukte als Einschlußverbindungen. (Literatur vgl. diese Ztschr. 64, 437 [1952]). K. [VB 415]

## GDCh-Ortsverband Mainz

am 3. Juli 1952

H. HELLER, Bristol (England): *Antidiuretische Substanzen in Körperflüssigkeiten und das Schicksal des antidiuretischen Hormons der Hypophyse*.

Vorversuche zeigten, daß die Konzentration antidiuretischer Wirkstoffe in den Körperflüssigkeiten gesunder Menschen und Tiere so gering ist, daß neue Methoden zu ihrer Bestimmung ausgearbeitet werden mußten. Solche Methoden, in denen das Versuchsmaterial intravenös Mäusen, Ratten oder Kaninchen zugeführt wird, wurden geschildert. Mit Hilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, daß der Gebrauch bestimmter Anästhetica die antidiuretische Wirksamkeit des Blutes bedeutend steigert. Der Umstand, daß sowohl in Narkose als im wachen Zustand venöses Blut aus dem Abflußgebiet der Hypophyse einen viel stärkeren diuresehemmenden Effekt hatte als Blutproben, die von „peripheren“ Venen stammten, legte nahe, die beobachteten antidiuretischen Wirkungen dem antidiuretischen Hypophysenhinterlappenhormon zuzuschreiben. Während aber in gewissen Tiergattungen wie z. B. der Ratte oder dem Schaf die Hypophysenhinterlappenwirkstoffe hauptsächlich durch die Vv. jugulares