

Gruppe der Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse der Dialysen in Benzol: Für alle untersuchten, Schwefel- oder Halogenhaltigen Verbindungen ergeben sich für $\lambda\sqrt{M}$ Zahlenwerte, die beträchtlich über dem Normalwert 13,0 liegen. Bei diesen Substanzen, deren Molekulargewichte durch die Einführung relativ schwerer Atome mehr vergrößert werden, als ihr Raumbedarf zunimmt, scheint die Wanderungsgeschwindigkeit nicht nur von der Masse, sondern auch vom Molvolumen abhängig zu sein. Eine Betrachtung der Größen λV bzw. $\lambda\sqrt{V}$ und $\lambda^{\frac{3}{2}}V^{\frac{1}{2}}$ zeigt, daß sich die Werte für die Halogenderivate denen der übrigen untersuchten Verbindungen in den jeweiligen, relativ breiten Streubereichen angleichen. Da aber einerseits mit den wahren Molvolumina für die genannten Größen keine konstanten Werte erhalten werden und da andererseits die Forderung nach einer Konstanz, wie oben bereits aus einandergesetzt, zu unwahrscheinlichen Annahmen über den Lösungszustand führen würde, ist eine generell gültige, alleinige Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit vom Molvolumen mit Sicherheit auszuschließen. Wir glauben daher, daß man grundsätzlich mit der Rieckeschen Gleichung zum Ziel kommt, wenn man nur noch als Korrekturglied einen Faktor einfügt, welcher dem Teilchenvolumen und der Teilchengestalt Rechnung trägt. Dieser Faktor wirkt sich nur dann aus, wenn die organischen Moleküle „schwere“ Atome enthalten (z. B. Halogen- oder Schwefel-haltige und metallorganische Verbindungen), während er bei den übrigen organischen Substanzen praktisch gleich 1 wird. Genauere Angaben über dieses Kor-

rekturglied können z. Zt. noch nicht gemacht werden, da unser bisheriges Versuchsmaterial dafür nicht ausreicht. Die von Herzog und Mitarb.⁸⁾ gemessenen Diffusionskoeffizienten recht zahlreicher organischer Halogenide in Benzol sind leider für eine quantitative Auswertung nicht geeignet, da diese Messungen in relativ konzentrierten – anscheinend mindestens 10 proz. – Lösungen, also im Beständigkeitsspektrum der Eigenassoziate durchgeführt sind, ohne daß die mittleren Teilchengewichte der Assoziationskomplexe kryoskopisch ermittelt sind.

Für die Fremddiffusion bzw. Dialyse solcher Moleküle, die lediglich aus H-, C-, N- und O-Atomen aufgebaut sind, gilt die Rieckesche Formel; sie gestattet die Berechnung der „wahren“ Teilchengewichte in Lösung, d. h. gegebenenfalls der Solvatation oder des mittleren Assoziationsfaktors, aus den gemessenen Diffusions- bzw. Dialysekoeffizienten. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Molekülen mit „schweren“ Atomen ist nicht nur von der Masse, sondern auch vom Volumen und der Gestalt der Teilchen abhängig. Für letzteren Fall können die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erst nach Vorliegen eines umfangreichen experimentellen Materials endgültig geklärt werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind von uns in Angriff genommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung durch Überlassung von Apparaten.

Eingeg. am 4. August 1952 [A 467]

⁸⁾ R. O. Herzog, R. Illig u. H. Kudar, Z. physik. Chem. 167, 329 [1933].

Zuschriften

Bemerkungen zu den Arbeiten über Teilchengewichtsbestimmungen mit der Dialysemethode von H. Spandau

Von Prof. Dr. M. v. STACKELBERG, Bonn
Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Die interessanten Arbeiten von H. Spandau fordern in Hinsicht der Einschätzung der „Rieckeschen Formel“ zu einer kritischen Bemerkung heraus. Die Rieckesche Formel ist grundsätzlich sicher nicht richtig. Sie verlangt, daß Moleküle gleicher Masse, aber verschiedenen Volumens gleich schnell diffundieren. Dies widerspricht für die Fremddiffusion in flüssigem Medium der Theorie und den experimentellen Befunden, auch denen von Herrn Spandau: Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol diffundieren schneller als die etwa gleich schwere, aber größere Naphthalin-Molekel (usw.).

Riehl und Wirths setzen mit Recht auseinander, daß das Volumen und die Form der Moleküle den Diffusionskoeffizienten in viel stärkerem Maße beeinflussen müssen als die Masse. Experimentell zeigen sie, daß die in ihrer Masse sehr verschiedenen, im Volumen und der Form aber etwa gleichen Ionen Ba^{2+} und Ra^{2+} in wässriger Lösung annähernd gleich schnell diffundieren¹⁾.

Es ist jedoch z. Zt. weder möglich, eine Formel anzugeben, die den Diffusionskoeffizienten als Funktion des Volumens, der Form (und der Masse) wiedergibt, noch auch eine Methode anzugeben, wie das „hydrodynamische Volumen“ unabhängig von Diffusionsversuchen zu bestimmen wäre. Sicher richtig ist – per definitionem – daß $D \cdot B = \text{konst.} (= RT)$ ist, wenn B der „Reibungskoeffizient“ ist. Spandaus Ergebnisse zeigen interessanterweise, daß B sich als proportional \sqrt{M} erweist, wenn man sich auf CHNO-Verbindungen beschränkt. Es ist aber sicher zweckmäßig, sich vorzustellen, daß die Masse auch in diesen Fällen nicht direkt den Diffusionskoeffizienten bestimmt, sondern über ein bei diesen Verbindungen der Masse symbiotisch verlaufendes hydrodynamisches Volumen.

¹⁾ Erhöhung der Masse wird zwar die Schwingungen der Molekel verlangsamen, aber die Persistenz ihrer Bewegung vergrößern, wodurch eine weitgehende Kompensation des Masse-Einflusses eintritt. Bei der Selbstdiffusion ist dies anders, da mit einer erhöhten Masse der diffundierenden Molekel auch eine erhöhte Masse der Nachbarmoleküle verknüpft ist, wodurch die Persistenz erhöhung verhindert wird.

Die von Spandau als „wahres Volumen“ bezeichnete Größe wird gewöhnlich als „scheinbares Volumen“ bezeichnet²⁾, und das mit gutem Grund. Die Gl. (4) von Spandau hat rein formalen Charakter: Die in der Größe V_2 „erfaßte Volumänderung beim Lösen“ beruht auf der Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Der Effekt der Volumänderung darf nicht dem Gelöstem allein zugeschrieben werden. In den von Spandau untersuchten Fällen wird allerdings die Volumänderung im allgemeinen vermutlich klein sein.

Der Volumen-Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten wirkt sich also nach einer unbekannten Funktion eines unbekannten Volumens aus. Untersuchungen von der Art der Spandauschen werden zur Klärung dieses noch offenen Problems beitragen. Ein weiteres bleibt nichts übrig, als für spezielle Probleme (z. B. der Solvatation) mit Vorsicht die Rieckesche Formel heranzuziehen. An ihrer grundsätzlichen Unrichtigkeit wird aber dadurch nichts geändert.

Eingeg. am 1. Dezember 1952 [Z 55]

Synthese von S- β -Oxybutyryl- und S-Acetacetyl-Coenzym A

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND
und LUIS STRAUD RUEFF

Aus dem Institut für organ. Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Vor kurzer Zeit haben F. Lynen und Mitarb.³⁾ durch die Isolierung eines Enzyms aus Schafslieber, das spezifisch Thioester der β -Oxybuttersäure in Gegenwart von Di-phosphopyridin-nucleotid dehydriert, sowie durch den papierchromatographischen Nachweis von β -Oxybutyryloxamsäure als Umsetzungsprodukt dieses energiereich gebundenen Acyl-Resta, S- β -Oxybutyryl-CoA (I) als ein Zwischenprodukt des oxydativen Fettsäureabbaus eingeschertellt. Das aus dieser Dehydrierung hervorgehende S-Acetyl-acetyl-Co A (II) bildet u. a. das Substrat für ein weiteres spezifisches Ferment (β -Ketothiolase), welches daran eine thiolytische Spaltung durch Co A-SH zu 2 Molekülen „aktivierter Essigsäure“ bewirkt. Die beiden, enzymatisch reversibel ineinander umwandelbaren Acyl-Verbindungen des CoA haben wir in einfacher Weise synthetisch dargestellt.

²⁾ Z. B. G. Kortüm: Einführung in die chemische Thermodynamik, S. 39, Gleichung (51); Göttingen 1949.

³⁾ F. Lynen, L. Wesseley, O. Wieland u. L. Rueff, diese Ztschr. 64, 687 [1952].

Wie vor einiger Zeit für die Synthese von S-Acetylglutathion berichtet wurde⁴⁾, vermögen S-Acyl-Verbindungen des Thiophenols schon in sauerem Milieu ihren Acyl-Rest auf den Schwefel anderer Mercaptane zu übertragen. Noch glatter gelingt diese Umacrylierung bei schwach alkalischem pH, wobei die energiereichere Bindung eines Acyl-thiophenols besonders gut zur Gel tung kommt. Schüttelt man demgemäß eine wässrige, bicarbonatalkalische Lösung von CoA-SH unter N₂ mit etwas mehr als der berechneten Menge der entspr. S-Acylthiophenole, so ist die momentane Reaktion mit Nitroprussid-Na nach wenigen Minuten verschwunden und nur noch die hellrote des Thiophenols zu sehen. Die mit Salzsäure eben kongosauer gestellten Ansätze wurden durch Ausäthern vom Thiophenol befreit und im gefrorenen Zustand im Vakuum getrocknet. Die Extraktion mit 10% wasserhaltigem Phenol hinterließ Kochsalz; aus dem Extrakt wurde nach Versetzen mit einer mehrfachen Äther-Menge I mit wenig Wasser zurückextrahiert, aus dem es nach Gefriertrocknung als weißes Pulver resultierte. Dieses gab die verzögerte Nitroprussid-Reaktion mit Ammoniak⁵⁾ in überzeugender Weise und setzte sich mit Hydroxylamin-HCl in wässriger, Pyridin-gepuffter Lösung schnell zu β-Oxy-butyrylhydroxamsäure um, welche papierchromatographisch identifiziert wurde ($R_F = 0,5$ in sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser 75/13/12). Im Papierelektropherogramm (100 V/cm) wandert die Verbindung bei pH 3,0 in 30 min etwa 10 cm zur Anode; außer ihr war auf dem Streifen die weniger weit gelaufene S-β-Oxy-butyryl-Verbindung des Glutathions zu erkennen (verzögerte Nitroprussid-Reaktion, pos. Ninhydrin-Reaktion), von der eine authentische Probe⁶⁾ zum Ver-

⁴⁾ Th. Wieland u. E. Bokelmann, ebenda 64, 59 [1952].

⁵⁾ F. Lynen u. E. Reichert, ebenda 63, 47 [1951].

⁶⁾ Th. Wieland u. H. Köppen, in Vorbereitung.

gleich mit aufgetragen worden war. Hier stammte sie aus einer geringen Glutathion-Verunreinigung des verwendeten CoA-Präparats. Die Synthese von I gelang auch durch Verwendung des unsymmetrischen Anhydrids aus β-Oxybuttersäure und Äthylkohlensäure, das sich aus dem Triäthylamin-salz der Säure mit Chlorkohlensäureester in Tetrahydrofuran bei -10 °C bereiten lässt⁷⁾. Der bequemer zu handhabende und beständige Thiophenylester wurde aus dem Anhydrid mit Thiophenol in 70–80% Ausbeute gewonnen⁸⁾.

Verbindung II erhielten wir nach demselben Prinzip aus Acetacetylthiophenol⁹⁾. Das Produkt, auf dessen Entstehung verzichtet wurde, gab sich durch seine momentane hellrote Nitroprussid-Reaktion in alkalischer Lösung zu erkennen, wie sie z. B. auch dem S-Acetacetyl-N-acetyl-cysteamin zukommt. Im Papierphrogramm, das wie oben angestellt wurde, war es durch diese Nachweisreaktion an derselben Stelle wie I, getrennt von einer kleineren Menge S-Acetacetylglutathion, zu erkennen.

Beide Verbindungen wurden im Laboratorium von F. Lynen den geeigneten enzymatischen Testen unterworfen (K. Decker, O. Wieland). Dabei erwiesen sie sich als die erwarteten Intermediärprodukte des Fettsäurestoffwechsels.

Dr. K. H. Hauptmann von der Fa. C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rhein danken wir vielmals für die Überlassung der CoA-Präparate.

Eingeg. am 10. März 1953 [Z 59]

⁷⁾ Ausgeführt von H. Bernhard analog Th. Wieland u. H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 [1951]; vgl. Th. Wieland u. E. Bokelmann, Naturwiss. 38, 384 [1951].

⁸⁾ Th. Wieland, W. Schäfer u. E. Bokelmann, Liebigs Ann. Chem. 573, 99 [1951].

⁹⁾ Dargestellt von H. Hörllein aus Thiophenol mit Diketen.

Versammlungsberichte

Technik der Ultrarot-Spektroskopie

Arbeitstagung vom 17.–18. November 1952 in Freiburg i. Br.

Jean Lecomte, Paris: Bericht über die neuere Ultrarotspektroskopie in den USA.

Während es 1939 in USA etwa 20 UR-Spektrographen gab, waren es 1947 bereits über 1000; diese Zahl dürfte inzwischen noch erheblich gestiegen sein. Jährlich erscheinen etwa 400 Arbeiten ultrarotspektrographischen Inhalts. Als Strahlungsempfänger werden außer wesentlich verbesserten Vakuum-Thermoelementen neuerdings vielfach Halbleiterzellen verwandt, die sehr viel empfindlicher als Thermoelemente, jedoch in ihrem spektralen Anwendungsbereich beschränkt sind; Bolometer sind selten zu finden. Neuerdings wird auch Germanium als Photohalbleiter benutzt. Der sehr empfindliche „Pneumatische Empfänger“ von Golay erwies sich als sehr brauchbar, wenn auch der wesentliche Teil, die Membrane, nach langer Betriebsdauer Ermüdungserscheinungen zeigt. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Ultraschallabsorption bei Ultrarotbestrahlung ergab sich ein neuer Empfängertyp, bei dem ein mit Ultraschallfrequenz modulierter Strahl in eine mit Gas gefüllte geschlossene Zelle eintritt, in der sich ein Mikrophon befindet.

An neuen optischen Materialien stehen seit einiger Zeit Cäsiumbromid (bis 39 μ), Cäsiumjodid (bis 50 μ) und Bariumchlorid (bis 10 μ) zur Verfügung. Die beiden letzteren gibt es jedoch noch nicht in genügend großen Kristallen, um Prismen daraus herzustellen. Sie werden hauptsächlich zu Küvettenfenstern verwendet, wobei Bariumchlorid durch seine Wasserdichtigkeit besonders wertvoll ist. Cäsiumbromid ist als Prismenmaterial dem nicht formbeständigen KRS 5 (Tl(Br, J)) in verschiedener Hinsicht überlegen, jedoch noch stärker hygroskopisch als Kaliumbromid.

Neue Wege in der Registrierung von Spektren wurden in der magnetischen Aufzeichnung eines Vergleichspektrums im Beckman-IR5-Spektrophotometer beschritten (Memory-Prinzip). Auch die Aufzeichnung von ganzen Spektren auf Elektronenstrahloscillographen mit Hilfe eines oscillierenden Littrow-Spiegels ist nunmehr möglich geworden. Die Schwierigkeiten liegen hier auf mechanischem Gebiet und in der Auffindung von Empfängern genügend geringer Trägheit, so daß die Anwendung z. Zt. noch auf den Bereich der Halbleiterzellen bis etwa 8 μ beschränkt ist.

Seit gute Kopien von Echelette-Gittern erhältlich sind, die nahezu die gesamte reflektierte Intensität in einer Ordnung konzentrieren, wurden im langwelligen Ultrarot bis 700 μ gute Fortschritte gemacht. Die Gitter haben 10–30 Linien/cm und gestatten in Extremfällen Auflösungen von 0,5 cm⁻¹. Die Strahlung wird von selektiv emittierenden Quecksilberlampen und durch die

Quarzlinsenmethode gewonnen. Bei Wechsellichtmethoden kann die Unterbrechung durch einen rotierenden Sektor aus Natriumchlorid vorgenommen werden. Dadurch bleibt alle Strahlung bis 15 μ unmoduliert und wird daher nicht verstärkt.

Die Untersuchung besonders kleiner Proben ist durch die Verwendung von Reflexionsmikroskopen (bei kleinen Vergrößerungen bis etwa 10 fach mit sphärischen Spiegeln) möglich geworden. Für Gasmessungen stehen Zellen mit mehrfacher Reflexion an gekrümmten Spiegeln nach Herzberg zur Verfügung; die Anzahl der Reflexionen und damit die Weglänge kann durch Bewegen der Spiegel verändert werden. Eine besondere Konstruktion dieser Art ist bis 500 °C heizbar.

H. Haasdorff, Norwalk (Conn., USA): Neuere Entwicklungen bei der Perkin-Elmer-Corporation.

Bei älteren Ausführungen des Perkin-Elmer Mod. 21 (Doppelstrahlgerät) war der Prismenaustausch schwierig, weil wegen der linearen Wellenlängenskala auch die Steuerscheibe und evtl. das Spaltprogramm geändert werden mußte. In neueren Ausführungen sind deshalb Prisma, Steuerscheibe und Spaltprogramm zu einer Einheit zusammengefaßt, die ein Auswechseln in etwa 15 min ermöglicht. Diese Einheit wird für vier verschiedene Prismensorten geliefert (NaCl, KBr, CaF₂, CsBr) und kann auch in ältere Modelle nachträglich eingebaut werden.

Ein Vergleich der z. Zt. lieferbaren Prismenmaterialien läßt erkennen, daß Calciumfluorid dem Lithiumfluorid wegen seiner bis 9 μ gehenden Durchlässigkeit überlegen ist, wenn es auch die Auflösung des Lithiumfluorids bei kurzen Wellen nicht ganz erreicht. Ähnlich ist die Lage beim Vergleich von Kaliumbromid, Cäsiumbromid und KRS 5 im Langwelligen. Das Cäsiumbromid ist gegenüber dem Kaliumbromid (25 μ) bis 39 μ durchlässig, ohne daß die Auflösung im kurzwelligen Teil wesentlich schlechter als bei Kaliumbromid wäre. Sein einziger Nachteil liegt in der sehr großen Empfindlichkeit gegen Wasserdampf. Dagegen ist das bis 40 μ reichende KRS 5 feuchtigkeitsunempfindlich. Sein Auflösungsvermögen liegt aber weit unter dem Wert der beiden anderen, außerdem ist es leicht plastisch und stark reflektierend. Im Zusammenhang mit den Bestrebungen, einheitliche Spektrenkataloge zu schaffen, ist die Wahl der zu verwendenden Prismen aus den oben angedeuteten Gesichtspunkten heraus auf die Kombination Calciumfluorid, Steinsalz und Cäsiumbromid, mit der man den Bereich von 1–39 μ mit befriedigender Auflösung bestreichen kann, gefallen¹⁾.

¹⁾ Alle 3 Prismen liegen im Preis zwischen 1000 und 1250 \$.