

	reines ²⁾ NaAlP ₂ O ₇		Wallroth-Phase ³⁾		Präparat III		reines NaAlP ₂ O ₇		Wallroth-Phase		Präparat III	
	Int.	29	Int.	29	Int.	29	Int.	29	Int.	29	Int.	29
sss	14,7	sss	14,0		s	60,3	sss	62,0				
		sss	15,9		s	64,4	sss-s	64,1				
s	18,5	m	17,8	s	17,9		sss	65,3	ss	64,6		
m-st	20,0	s-m	20,1	m	20,1	ss	68,1	s	68,7	ss	68,6	
ss	22,8	st	26,1	st	26,4	s-m	75,4	s-m	71,7	sss	71,3	
m-st	26,8	s-m	28,5	ss	28,6	s-m	76,6	sss	79,2	sss	76,8	
m-st	30,6		st	31,0	st	30,9	ss	79,5	sss	81,3	79,4	
sst	33,6	sst	32,9	st	33,0	sss	82,9	sss	82,8	sss	83,0	
sst	35,7	sst	35,0	st	35,9	sss	84,9	sss	84,3	sss	84,2	
s-m		s-m	36,8	m	40,8	s-m	87,3			ss	87,7	
s-m	41,6		m	40,9	m	40,8	sss	88,3				
m	47,0	ss	43,2	m	43,2	ss	90,2	ss	93,8			
		sss	46,2			ss	94,1	ss	102,4			
ss	50,6	ss	47,8			s-m	104,3					
ss	51,9	m	51,2	s	51,2	ss	113,0					
ss-m	55,0	s-m	53,3	s	53,1	sss	114,9					
ss-m	55,0	s-m	54,8	s	55,0	s-m	122,9	s	122,7			
ss	59,1	ss	59,4	ss	59,4	sss	127,3	s-m	125,0			
								s-m	127,8	s	127,7	
								s-m	133,1	s	133,1	
								s-m	135,7			

Tabelle 1. Debyeogramme. CoK_α-Strahlung, Fe-Filter; Kameraradius 57,28 mm; 29-Werte korrigiert

Calcinierung hergestelltes NaAlP₂O₇, technische Bedeutung als Zwischenprodukt dieses Prozesses gewinnen (vgl. DAS 1013633).

Ein Teil der Debyeogramme wurde von Frau Dr. Grunze (Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie) aufgenommen und ausgewertet, die übrigen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Mainz angefertigt und von Fr. E. Mors ausgewertet. Für diese Unterstützung danken wir auch an dieser Stelle.

Eingegangen am 29. Januar 1958 [Z 572]

*) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. —¹⁾ Bull. Soc. chim. France (2) 39, 319 [1883]. —²⁾ Es wurden 6 Debyeogramme ausgewertet. —³⁾ Es wurden 4 Debyeogramme ausgewertet.

Gestaltbestimmung der Hämoglobin-Moleköl mit der Röntgen-Kleinwinkelmethode

Von Prof. Dr. O. KRATKY und W. KREUTZ
Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

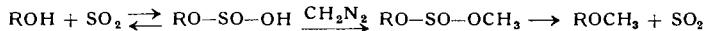
Beim Versuch, die Kleinwinkelstreukurve¹⁾ von 1- und 2proz. Kohlenoxydhämoglobin-Lösungen zu deuten, ergab sich die Schwierigkeit, daß die einigermaßen passenden Kurven von eiförmigen Rotations-ellipsoiden auf ein Volumen führten, welches etwa doppelt so groß ist wie das nach dem Molekulargewicht (66000 bis 67000) zu erwartende. Angeregt durch Arbeiten der Braggschen Schule²⁾ sowie von Crick³⁾ und Pauling⁴⁾, versuchten wir die Interpretation als Hohlzylinder. Hierzu hatten uns G. Porod und R. Oberdorfer eine Schar entsprechender Streukurven berechnet. Es besteht in einer ziemlich großen Variationsbreite der Gestalt Übereinstimmung mit den theoretischen Streukurven, doch ist in einem Teil der Fälle das aus dem röntgenographischen Volumen berechnete Molekulargewicht von dem tatsächlichen sehr verschieden.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden am 31. Januar 1958

G. HESSE, Erlangen: Die Methylierung von Alkoholen und Aminen mit Diazomethan.

Diazomethan wird durch Schwefeldioxyd stürmisch zerstellt, wobei in indifferenten Lösungsmitteln hauptsächlich Äthylensulfon entsteht. Trotzdem wird gleichzeitig vorhandenes Wasser zu Dimethylsulfat methyliert. In alkoholischen Lösungen erhält man die gemischten Alkyl-methyl-sulfite, die so leicht zugänglich sind. Bei der Pyrolyse geben sie Alkylmethyläther in guten Ausbeuten:



Aus Glykol erhält man durch innere Umesterung des primär entstandenen Glykol-CH₂·O·SO·O·CH₃ monomethylsulfits cyclisches Glykolsulfit CH₂·OH → SO + CH₃OH das sich zur Herstellung der cyclischen Glykol-acetale von Aldehyden und Ketonen eignet:

den, so daß diese Fälle ausscheiden. Von den verbleibenden Formen führen wir zwei an, in denen wir auf Grund zahlreicher Auswertungsversuche etwa die Grenzformen des Variationsbereiches der möglichen Gestalten erblicken.

$$\begin{aligned} 1. \quad r_1 &= 25 \text{ \AA} & r_2 &= 15 \text{ \AA} & h &= 64 \text{ \AA} & \text{Mol.-Gew.} &= 65500 \\ 2. \quad r_1 &= 27 \text{ \AA} & r_2 &= 15 \text{ \AA} & h &= 54 \text{ \AA} & \text{Mol.-Gew.} &= 69000 \end{aligned}$$

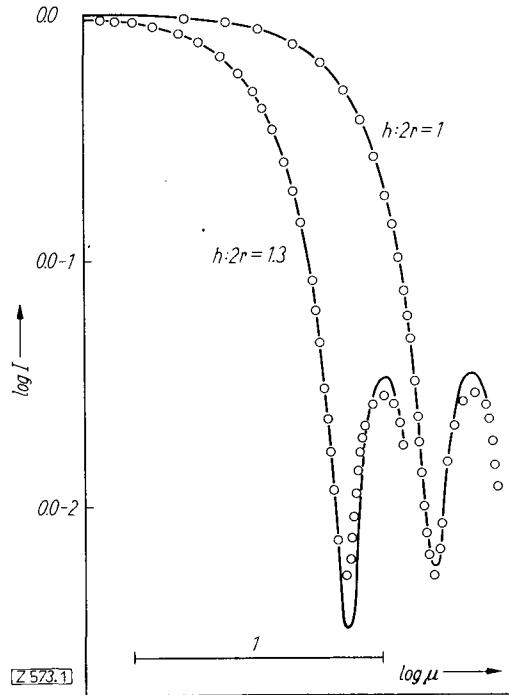


Bild 1 zeigt den Vergleich der entspr. theoretischen Streukurven mit dem Experiment. In dieser doppelt-logarithmischen Auftragung bestehen zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven die Abszissendifferenzen von 0,408 beim Fall 1 und 0,366 beim Fall 2, woraus sich die angegebenen Dimensionen der Hohlzylinder errechneten.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Anordnung der Helices in diesen Körpern scheint wegen des verbreiterten 1,5 Å Reflexes in kristallisiertem Zustand (Perutz) ein Verlauf schief zur Zylinderachse wahrscheinlicher als eine Anordnung parallel dazu. Die Häm-Gruppen sind höchstwahrscheinlich nach innen gerichtet. Der noch verbleibende Hohlraum von 10 Å stimmt mit den Aussagen des Fourier-Diagramms überein.

Der Rockefeller Foundation, der wir wichtige apparative Hilfsmittel für diese Arbeit verdanken, möchten wir unseren ergebensten Dank sagen, ebenso Herrn Prof. Dr. G. Schultze von den Behring-Werken, Marburg/Lahn, für die Überlassung der Präparate.

Eingegangen am 10. Februar 1958 [Z 573]

¹⁾ Zur Methodik vgl. O. Kratky, Z. Elektrochem. 60, 245 [1956], dort weitere Literatur. —²⁾ L. Bragg u. M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. [London], 225 A, 315 [1954]; vgl. ferner J. C. Kendrew u. M. F. Perutz, Ann. Rev. Biochem. 26, 327 [1957]. —³⁾ F. H. C. Crick, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 381 [1952]. —⁴⁾ A. Lein u. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 51 [1956].

R-CHO + OS₂ $\xrightarrow{\text{H}^{\oplus}}$ R-CH₂-OS₂ + SO₂ Beim Ersatz des Schwefeldioxys durch sublimiertes Selen-dioxyd erhält man gleich die Äther; nur bei den niedrigsten Gliedern lassen sich die sehr unbeständigen neutralen Ester der Selenigen Säure noch isolieren. Auch Amine werden durch Diazomethan in Gegenwart von Schwefeldioxyd und etwas Wasserglatt methyliert. Entsprechende Reaktionen geben auch andere aliphatische Diazoverbindungen. Aus Diphenyldiazomethan in alkoholischer Lösung und Schwefeldioxyd erhält man Benzhydryl-alkyl-sulfite und durch thermische Spaltung daraus Benzhydryl-alkyl-äther. Wäßrige Schweflige Säure gibt mit dieser Diazoverbindung den recht beständigen sauren Schwefigsäureester des Benzhydrols, der auch durch vorsichtige alkalische Verseifung des Benzhydryl-äthyl-sulfits erhalten wurde. Auch die Verätherung der Alkohole mit Diazoessigester, Diazo-aceton und Diazo-acetophenon wird durch Schwefeldioxyd wirksam katalysiert. Anilin gibt mit Diazoessigester in Gegenwart von Schwefeldioxyd bei 100 °C Phenylglycinester (94 % d. Th.). [VB 13]