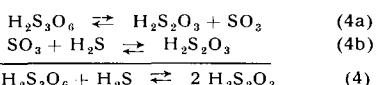
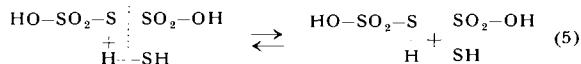


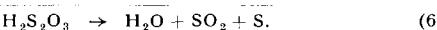
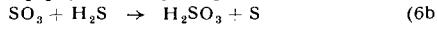
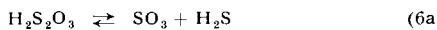
3. Gleichzeitig kann hauptsächlich zwischen -40°C und 0°C unter geeigneten Bedingungen, besonders bei hohen Absolutkonzentrationen der Reaktionspartner, auch Rückbildung von Thioschwefelsäure eintreten:



4. Mit überschüssigem H_2S tritt Thiolyse der Trithionsäure ein:



5. Besonders über 0°C läuft irreversibel die 6. Reaktion ab:



In äther-freiem Medium ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels für den Reaktionsablauf maßgebend. In stark polaren Lösungsmitteln oder bei Gegenwart von wenig Wasser konnte keine Bildung von Trithionsäure festgestellt werden. Auch bei Abwesenheit eines Lösungsmittels bildet sich bei -78°C mit einem großen Überschuß an flüssigem H_2S glatt Thioschwefelsäure, die frei von Trithionsäure ist.

Ähnlich wie H_2S reagieren entspr. auch die höheren Sulfane unter Bildung von Mono- und Disulfonsäuren der Schwefelwasserstoffe sowie Mercaptane und Thiophenole unter Bildung der entspr. Thioester mit Chlorsulfonsäure.

Eingegangen am 24. April 1958 [Z 616]

¹⁾ V. Mitteil.: M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 [1957]. — ²⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 158 [1957]. — ³⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 141 [1957]. — ⁴⁾ H. Prinz, Liebigs Ann. Chem. 223, 372 [1884].

Stellachinone, eine neue Klasse tieffarbiger Verbindungen

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS
und Dipl.-Chem. W. DRABER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Fluoranil¹⁾ gibt mit prim. und sek. Aminen über Difluor-diamino-chinone substituierte Tetraamino-chinone, die sonst bisher noch nicht erhalten werden konnten. Mit Chloranil und Bromanil bleibt die Reaktion bei den Dihalogen-diamino-chinonen stehen. Auch Tetraalkoxy- oder Tetraalkylmercapto-benzochinone tauschen mit Aminen nur zwei (p-ständige) Substituenten aus²⁾.

Wir haben aus Fluoranil Tetra-(benzylamino)- (I), Tetra-anilino- (II), Tetra-(dimethylamino)- (III), Tetra-(äthylenimino)- (IV) und Tetrapiperidino-benzochinon (V) dargestellt. I—V sind tiefrot, sehr kristallisfreudig und geben mit Säuren charakteristische Farbreaktionen.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der beiden ersten und der weiteren zwei Fluor-Atome im Fluoranil erlaubt es, auch gemischt substituierte Tetraamino-chinone herzustellen (vgl. Tabelle 2). Wir nehmen aus Analogiegründen an, daß jeweils zwei gleiche Substituenten in p-Stellung stehen.

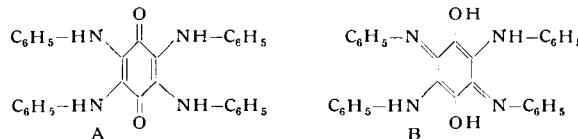
	Fp °C	Farbe u. Form	Lsgfarbe.	löslich	mit Säure
I	245—246	rote Blättchen	rot, in DMF/Methanol blau fluoreszenz	gut l. in DMF, HOAc, Toluol; wenig l. in A., Ä.	H_2SO_4 : gelbrot
II	ca. 310 (Zers.)	schwarze Nadeln (aus DMF)	schwarzbraun	mäßig l. in heißem DMF	HCl: ohne R. H_2SO_4 : olivgrün
III	159	braunschwarze Nadeln	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; l. in A., Ä.	HCl: erst tiefblau, dann gelbrot
IV	203—205	schwarze Prismen	grünlich-schwarz in DMF	l. in DMF; mäßig l. in Wasser (ca. 3 g/l); unl. in Toluol, Ä.	verd. Srn.: rot
V	200	schwarze Prismen	dunkelbraun	ll. in DMF, Benzol; wenig l. in Ä., W.	HCl: rot H_2SO_4 : violett

Tabelle 1

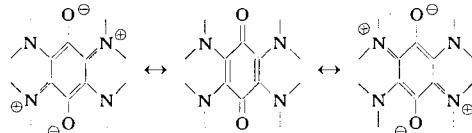
Verb.	Fp °C	Farbe u. Form	Lsg.-farbe	löslich
2,5-Di-(äthylenimino)-3,6-di-(benzylamino)-benzochinon	232—235 (Zers.)	kleine grüne Prismen (aus Toluol-Petroläther)	grün	l. in HOAc, DMF, Toluol; wenig l. in A.
2,5-Di-(äthylenimino)-3,6-dipiperidino-benzochinon	175—178 (Zers.)	dunkelbraune flache Nadeln (aus Benzol-Petroläther)	gelbbraun	ll. in DMF, Toluol; wenig l. in Ä., A.

Tabelle 2

Das Tetraanilinochinon erhielten wir in einer roten und einer schwarzen Form, von denen die schwarze die stabilere zu sein scheint. Sie hat einen Fp von ca. 310°C (Zers.) und reagiert nicht mit Salzsäure, während die rote Form (Fp $282—285^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) in verd. und konz. HCl mit blauer und in konz. H_2SO_4 und HClO_4 mit violetter Farbe löslich ist. Beide Substanzen liefern mit Natriummethylat-Lösung eine rote, schwerlösliche Verbindung. Wir prüfen, ob es sich um das Tautomerienpaar A, B handelt.



Bemerkenswert ist die Tieffarbigkeit der Chinone mit vier sek. Amino-Substituenten. IV und V bilden anthrazitschwarze,



glänzende Prismen; auch die Lösungen sind tief gefärbt. Wir führen dies auf eine Mesomerie zwischen zwei symmetrischen, doppelt bipolaren Chinonimin-Strukturen und einer ebenfalls symmetrischen Chinon-Struktur zurück.

Diese Chinone würden danach Verbindungen darstellen, die durch ein resonanzfähiges Bindungssystem mit hexagonaler Sternsymmetrie gekennzeichnet sind, in dem die chinoide Struktur weitgehend zurücktritt (etwa Formel VI). Wir schlagen für die neue Verbindungsklasse die Bezeichnung Stellachinone vor.



Eingegangen am 28. April 1958 [Z 615]

¹⁾ K. Wallenfels u. W. Draber, Chem. Ber. 90, 2819 [1957]. — ²⁾ S. Petersen, W. Gauß u. E. Urbach, diese Ztschr. 67, 217 [1955]; W. Gauß u. S. Petersen, ebenda 69, 252 [1957].

Modellreaktion zur oxydativen Phosphorylierung

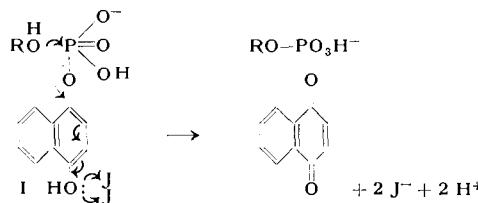
Von Prof. Dr. TH. WIELAND
und Dipl.-Chem. F. PATTERMAN

Institut für organische Chemie an der Universität Frankfurt/M.

Eine Hypothese zur oxydativen Phosphorylierung¹⁾ veranlaßt uns über Versuche zu berichten, die wir, von der selben Idee geleitet, im letzten Jahr anstellten²⁾.

Nachdem wir schon früher fanden, daß S-Phosphoryl-butylmercaptan seinen Phosphat-Rest leicht auf verschiedene Alkohole überträgt, wenn gleichzeitig mit Jod oxydiert wird³⁾, haben wir anschließend, als Phosphorsäure-Derivat einer anderen leicht oxydierbaren Verbindung, Naphthohydrochinon(1,4)-monophosphat (I) synthetisiert, zumal Naphthochinone nach Martius⁴⁾ bei der oxydativen Phosphorylierung in der tierischen Zelle beteiligt sind. I läßt sich unter Luftauschluß unverändert längere Zeit in Methanol und anderen Alkoholen aufbewahren. Fügt man aber zu einer solchen Lösung eine entsprechend alkoholische Jod-Lösung, so wird sofort Jod verbraucht, bis bei weiterer Zugabe über einen grünen Zwischenton die Jod-Farbe schließlich erhalten bleibt. In den Ansätzen lassen sich jetzt papier-elektrophoretisch mit großer Deutlichkeit die

entspr. Phosphorsäure-monoalkylester nachweisen. Wir formulieren ihre Entstehung:



Die Reaktion gelingt gut mit Methanol, Äthanol, n-Propanol und Isopropanol. Ob die Phosphorylierung der Alkohole bereits bei Entzug eines Elektrons, unter Semichinon-Bildung, vor sich geht, läßt sich bisher nicht entscheiden. Am Monophosphat des Hydrochinons⁵⁾, welches bedeutend schwerer oxydierbar ist, gelang es nicht, in gleicher Weise den Phosphat-Rest zu aktivieren.

Eingegangen am 30. April 1958 [Z 617]

- ¹⁾ K. Harrison, Nature [London] 181, 1131 [1958]. — ²⁾ F. Pattermann, Dissert., Frankfurt/M. 1958. — ³⁾ Th. Wieland u. R. Lambert, Chem. Ber. 89, 2476 [1956]. — ⁴⁾ C. Martius, Biochem. Z. 327, 407 [1956]. — ⁵⁾ Ch. Manaka, J. Biochem. [Tokyo] 14, 191 [1931–33].

Versammlungsberichte

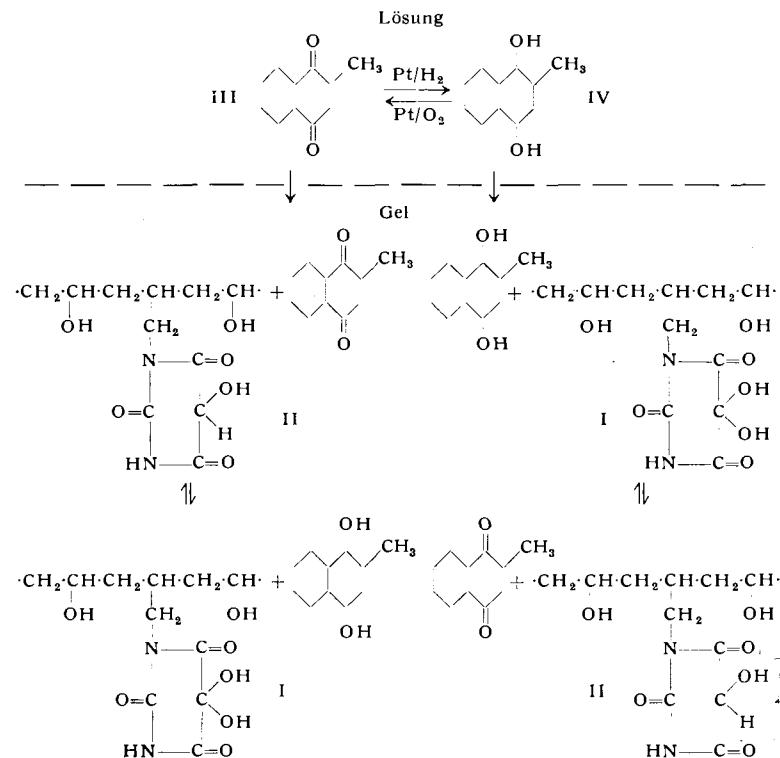
Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

6. bis 8. März 1958 in Freiburg/Br.

Aus den Vorträgen:

WERNER KUHN, A. RAMEL und D. H. WALTERS, Basel: Erzeugung von mechanischer Energie durch homogene sowie durch quergestreifte Polymerfäden. Insbesondere: kontraktiles Redox-System.

Im Rahmen von Bemühungen um physikalisch-chemische Systeme, durch welche eine Umwandlung von chemischer in mechanische Energie herbeigeführt werden kann, sind vor längerer Zeit Versuche beschrieben worden, bei welchen Kontraktionen und Dilatationen von Polymerfäden durch pH-Änderungen bewirkt wurden¹⁾. Kürzlich haben wir auch über quergestreifte Fäden



berichtet, bei welchen die Längenänderungen bei konstantem Querschnitt eintreten²⁾. Daran anknüpfend ist es neuerdings auch gelungen, ein kontraktiles System herzustellen, welches ähnlich dem Muskel bei praktisch konstantem pH arbeitet und die Energie einem Verbrennungsvorgange entnimmt. Man erhält ein solches System durch Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure, Oxydation der Barbitursäure zu Alloxan und nachfolgende Umesterung der Acetat-Gruppen zu Polyvinylalkohol^{3a)}. Die Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure gelang als Radikalpolymerisation unter Luftabschluß in Tetrahydrofuran oder Eisessig. Katalysator war Ben-

¹⁾ W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky u. H. Eisenberg, Nature [London] 165, 515 [1950]; W. Kuhn u. B. Hargitay, Experientia [Basel] 7, 1 [1951]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 490 [1951]; W. Kuhn, Z. angew. Physik 4, 108 [1952].

²⁾ Diese Ztschr. 70, 58 [1958].
^{3a)} A. Ramel, Dissert., Basel 1957.

zoxyperoxyd. Unser Copolymerisat enthielt 20 Mol % Allylbarbitursäure. Die Oxydation der Allylbarbitursäure zum Alloxan gelang mit Chromtrioxyd in Eisessig und die Umwandlung des Acetats in den Alkohol durch Umesterung der Acetat-Gruppen mit Mg-methylat in absol. Methanol mit einem katalytischen Zusatz von N-methylat.

Aus der so erhaltenen Grundsubstanz, welche als Copolymerisat von Vinylalkohol und N-Allylalloxan bezeichnet werden können, wurden durch Vernetzung mit Polyvinylalkohol Lamellen hergestellt, die in Wasser quellbar, aber nicht mehr löslich sind. Das in den so erhaltenen Lamellen enthaltene Alloxan (I) bildet mit der durch Reduktion des Alloxans entstehenden Dialursäure (II) ein reversibel arbeitendes Redoxsystem, dessen Normalpotential $E_0 = 0,3693$ Volt beträgt. Dabei ist die Säure-Dissociationskonstante des Alloxans gleich $K_s = 6,31 \cdot 10^{-8}$, die der Dialursäure gleich $1,48 \cdot 10^{-3}$.

Um in der gequollenen Lamelle eine Reduktion und Oxydation mit den Gasen H_2 und O_2 zu ermöglichen, wurde dem Reaktionsmilieu (Acetat-Puffer vom pH 5) als Katalysator ein lösliches Redoxsystem zugefügt, welches mit dem Redoxsystem in der Lamelle im Sinne eines Überträgers reagieren konnte. Das System 2-Methyl-naphthoquinon (III)/2-Methyl-naphthoquinol (IV) (Vitamin-K-Komponente) hat alle diese Bedingungen erfüllt. Sein Redoxpotential beträgt $E_0 = 0,394$ Volt. Damit ergab sich nebenstehende völlig reversible Redoxkette.

Die Lamellen zeigen nun vollkommen reversible Längenänderungen; bei der Reduktion eine Verkürzung der ursprünglichen Länge um ca. 20 %; bei der Oxydation eine Streckung auf den Anfangswert. Man darf sich vorstellen, daß im gut löslichen oxydierten Zustand die Länge der Netzwerke, d. h. der Abstand benachbarter Vernetzungspunkte, gleich dem Abstand ist, den die Enden der durch die Vernetzungspunkte begrenzten Molekülfäden auf Grund der statistischen Gestalt dieser Fäden in verdünnter Lösung annehmen würden. Bei der Reduktion erfolgt ein Übergang aus dieser statistischen Verteilung in einen weniger löslichen, mehr oder weniger geordneten, durch Van der Waalsche Kräfte stabilisierten Zustand mit entsprechender Verkürzung des Abstandes der Vernetzungspunkte.

Im Gegensatz zum früher beschriebenen pH-Modell¹⁾ beruht hier die Gestaltsänderung auf einer Veränderung der Wasserlöslichkeit beim Übergang vom oxydierten in den reduzierten Zustand.

R. SIGNER und P. ZÜRCHER, Bern: Die Sedimentationsgeschwindigkeit konzentrierter Lösungen der Desoxyribonucleinsäure als Mittel zum Nachweis der Doppelmoleküle³⁾.

Das Verfahren⁴⁾ aus der Sedimentationsgeschwindigkeit von hochkonzentrierten Lösungen von Kettenmolekülen auf den mittleren Durchmesser der zylindrischen Teilchen zu schließen, wurde auf gel-artige Lösungen des Natriumsalzes der Desoxyribonucleinsäure angewendet. Lösungen mit 2 bis 6 g Natriumsalz der Nucleinsäure und 10 g Natriumchlorid in 100 ml zeigen eine vom Mole-

³⁾ Erscheint ausführlich 1958 in der finnischen Ztschr. „Suomen Kemistilehti“ im Festband zum 70. Geburtstag von Prof. Toivoonen.

⁴⁾ R. Signer u. H. Egli, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 45 [1950].