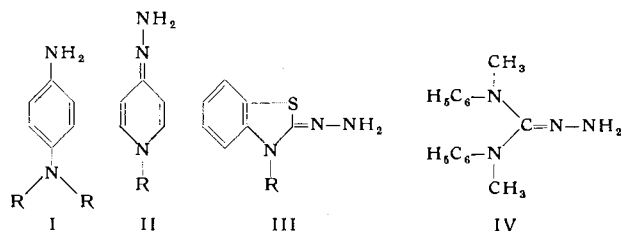


GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

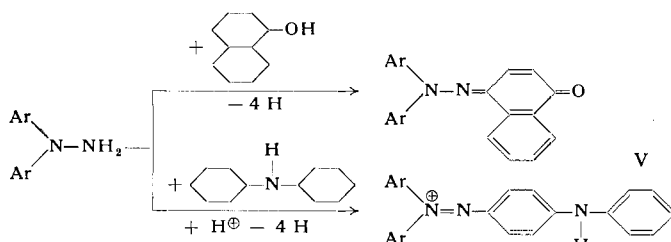
am 19. Mai 1960

S. HÜNIG, Marburg/L.: Oxydative Kupplung, ein neues Reaktionsprinzip in der Azochemie.

Die glatte oxydative Kupplung, die p-Phenylendiamine (I) mit Phenolen, reaktiven Methylen-Verbindungen und aromatischen Aminen eingehen, läßt sich auf Verbindungen vom Typ II und III



übertragen. Prinzipiell eignen sich alle Substanzen, welche ein (vinylloges) Amidrazon-System enthalten, also z. B. auch IV¹⁾. Als Varianten können vielfach mit Vorteil die ω -Alkyl- oder Aryl-Sulfonyl-Derivate der Typen II bis IV dienen. Durch Herausschneiden des Benzol-Ringes lassen sich aus I asym. disubstituierte Hydrazine ableiten, die ebenfalls oxydativ koppeln, sofern es sich um 1,1-Diaryl-hydrazine handelt, z. B.



¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 70, 215 [1958].

Mit Ar = C₆H₅ ist V mit dem von H. Wieland 1910 durch Oxydation von asym. Diphenylhydrazin ohne Kupplungskomponente erhaltenen Farbsalz identisch. Es konnte gezeigt werden, daß V nicht nach dem von H. Wieland angegebenen Schema (Einbau von zunächst gebildetem Diphenyl-hydroxylamin) entsteht, sondern nach dem Prinzip der oxydativen Kupplung. [VB 331]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 5. Mai 1960

E. HEINZ, Frankfurt/M.: Aktiver Transport von Aminosäuren durch die Zellmembran.

Kinetische Experimente über den Einfluß der chemischen Konstitution des transportierten Substrates auf dessen Affinität zum Carrier leiten zu dem Schluß, daß drei definierte Gruppen des Substratmoleküls für die Reaktion mit dem Carrier notwendig sind. Vortr. versuchte, die Reaktionszentren selektiv zu blockieren (z. B. durch Schwermetalle, Wasserstoffionen und andere gruppenspezifische Agentien), doch lassen die bisherigen Ergebnisse nur Vermutungen zu. Was die Beziehungen zwischen Glykokoll- und Kalium-Transport in den Zellen betrifft, so ließ sich zwar bestätigen, daß ein optimaler Glykokoll-Transport bestimmte Mindestkonzentrationen des Kaliums innerhalb und außerhalb der Zelle voraussetzt, doch ergaben sich bisher keine Anhaltspunkte dafür, daß Glykokoll und Kalium auf der inneren oder äußeren Seite der Zellmembran um einen gemeinsamen Carrier konkurrieren oder daß der Glykokoll-Transport mit dem Kalium-Ausstrom in anderer Weise gekoppelt ist. Andererseits scheint das normal aufrecht erhaltene chemische Potentialgefälle des Kaliums von innen nach außen für den Energiebedarf, den Vortr. für den Glykokoll-Transportmechanismus unter Einbeziehung irreversibler Vorgänge berechnete, auszureichen. Die Geschwindigkeit des Glykokoll-Transportes in die Zelle beträgt mehr als das Hundertfache derjenigen, mit der Glykokoll innerhalb der Zelle in Eiweißkörper inkorporiert oder abgebaut wird. Die Geschwindigkeit des Glykokoll-Einbaus wird sogar durch Erhöhung der intrazellulären Glykokoll-Konzentration erheblich vermindert. Es ist daher zweifelhaft, ob in diesen Zellen direkte Beziehungen zwischen Aminosäure-Transport und Eiweiß-Synthese bestehen. [VB 324]

Rundschau

Den Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen ¹⁶O und ¹⁸O bei der Rektifikation von leichtem und schwerem Wasser untersuchten P. Buertchi und M. Thürk. Zur Bestimmung der Trennparameter δ der Systeme H₂¹⁶O/H₂¹⁸O und D₂¹⁶O/D₂¹⁸O benutzten sie eine Raleigh-Destillationsapparatur¹⁾. Die Isotopenanalyse des Sauerstoffes geschah massenspektrometrisch an CO₂, das mit den Wasserproben ins Austauschgleichgewicht gebracht worden war. δ ist temperatur-abhängig; er ist für das System D₂¹⁶O/D₂¹⁸O bei 100 °C um 10 %, bei 30 °C um 15 % kleiner als für das System H₂¹⁶O/H₂¹⁸O. Die Destillationsgeschwindigkeit (Heizleistung) ist ohne Einfluß auf die Größe von δ , ebenso die Verwendung von gewöhnlichem H₂O oder von solemem mit 1 % ¹⁸O-Gehalt. Es wurde prinzipiell festgestellt, daß in Verbindungen, die zwei isotope Elemente enthalten, der Isotopen-Effekt des einen Elementes auf den Trennfaktor α ($\ln \alpha = \delta$) der Isotope des anderen Elementes von der gleichen Größe ist, wie der Isotopen-Effekt des zweiten Elementes auf den Trennfaktor der Isotope des ersten Elementes. (Helv. chim. Acta 43, 80 [1960]). —Gä. (Rd 179)

Mechanochemische Reaktionen, d. h. chemische Reaktionen bei mechanischer Einwirkung auf Festkörper, konnten H. Ballco und K. Peters mikrochemisch nachweisen: 1. Beim Ritzten eines Calcit-Kristalls entsteht in der Ritzspur teilweise Calciumoxyd bzw. -hydroxyd; der Beweis läßt sich durch Aufbringen eines Tropfens einer Ag₂SO₄/MnSO₄-Lösung führen (Schwarzfärbung infolge Bildung von Braunstein und metallischem Silber bei Gegenwart von OH⁻-Ionen). 2. Beim Verreiben von KCN und Schwefel entsteht Rhodanid; Beweis durch Antüpfeln mit schwach saurer FeCl₃-Lösung. 3. Beim Verreiben von Eisen-Pulver mit Schwefelblume bildet sich Eisensulfid; nach Ansäuern kann H₂S mit Bleiacetapapier nachgewiesen werden. (Mikrochim. Acta 1960, 291). —Ko. (Rd 216)

Den Sauerstoff-Transport durch Hämoglobin-Lösungen untersuchte P. F. Scholander. Er fand, daß die Geschwindigkeit, mit der Stickstoff durch eine Hämoglobin-Lösung diffundiert, in linearer Beziehung zum Druckgefälle steht, wogegen die Geschwindigkeit

¹⁾ Lord Raleigh, Phil. Mag. 4, 521 [1904].

des Sauerstoff-Transportes in Abhängigkeit von der Hämoglobin-Konzentration erhöht ist. Während das Verhältnis der Diffusions-Geschwindigkeiten durch Wasser, Blutplasma oder Methämoglobin-Lösungen unabhängig vom Druckgefälle $v_{O_2}:v_{N_2} = 56:100$ beträgt, erreicht es bei Hämoglobin-Lösungen Werte bis zu 400:100. Ein ähnliches Verhalten zeigen Myoglobin und einige andere Pigmente. Daraus ist zu schließen, daß Hämoglobin *in vitro* aktiv Sauerstoff transportieren kann, vermutlich, indem es den Sauerstoff an der Seite hohen Druckes bindet, ihn von Molekül zu Molekül „weiterreicht“ und an der Seite niedrigen Druckes wieder abgibt. (Science [Washington] 131, 585 [1960]). —Hg. (Rd 204)

Die Synthese des Vanadium-hexacarbonyls, V(CO)₆, gelang G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, P. Corradini und G. Allegra. Die Verbindung ist das erste bisher bekannte Carbonyl eines Zwischenschalenelements, das nicht der 6.-8. Gruppe des Periodensystems angehört und ist gleichzeitig das erste Beispiel eines paramagnetischen Metall-carbonyls. Es ist sauerstoffempfindlich, leicht sublimierbar, zersetzt sich bei 60–70 °C unter Bildung eines Vanadium-Spiegels und wird in indifferenten organischen Lösungsmitteln langsam unter CO-Abgabe zersetzt, während Elektronendonatoren eine rasche Dismutation bewirken. Mit Nickel-orthophenanthrolin-chlorid reagiert es unter Bildung des Hexacarbonylvandats des Orthophenanthrolin-nickels: [Ni(o-Phenanthrolin)₃]²⁺[V(CO)₆]²⁻. Das V(CO)₆ ist monomer und es besitzt, im Gegensatz zu allen anderen Metall-carbonylen, keine Edelgas-Konfiguration. Das orthorhombische Produkt besitzt eine dem Mo(CO)₆ sehr ähnliche Elementarzelle. (Accad. Naz. dei Lincei, Rendiconti 27, Serie VIII, Heft 3–4 [1959]). —D'A. (Rd 184)

Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Bodenproben wird durch Aluminium, Phosphat, Silicat und Sulfat gestört. Die Störungen lassen sich nach C. H. Williams durch Zugabe von Lanthanchlorid weitgehend ausschalten. Im Falle von Aluminium ist ein mindestens 12,5-facher Überschuß an Lanthan nötig. Die Bestimmung von Natrium, Kalium und Magnesium wird durch das Lanthan nicht gestört. (Analyt. chim. Acta 22, 163 [1960]). —Ko. (Rd 198)