

Weitere II-Analoga wurden dargestellt: N,N'-Sulfuryl-diimidazol ($F_p = 142^\circ C$) ist erwartungsgemäß wesentlich reaktionsträger als N,N'-Thionyl-diimidazol^{14a}); N,N'-Thiocarbonyl-diimidazol ($F_p = 103-105^\circ C$, aus Thiophosgen und Imidazol) reagiert mit Aminen zu Thioharnstoffen. [VB 427]

α -(2-Aminobenzyliden)- γ -butyrolacton lagert sich unter Einwirkung von Licht in monomolekularer Reaktion zu einem leicht trennbarem Gemisch von 3-(2-Hydroxyäthyl)-carbostyrol und Dihydro-furochinolin um. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist eine *cis-trans*-Umlagerung:

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 22. Dezember 1960

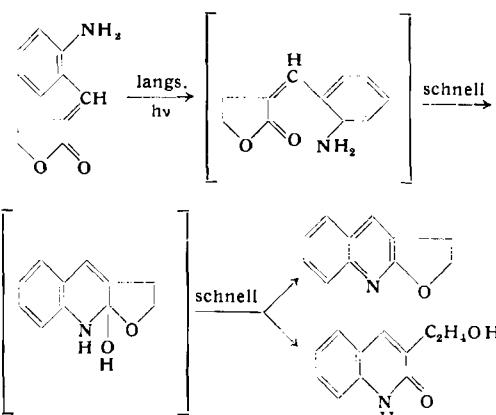
H. T. WITT und Alexander MÜLLER, Marburg/L.: Primärprodukt der Photosynthese in Grünzellen.

Mit Hilfe der Impulsspektrometrie (Impulsdauer $5 \cdot 10^{-6}$ bis 1 sec) konnten bei den Primärvorgängen der Photosynthese an Hand von fünf Typen von Absorptionsänderungen (Typ 0, 1, 2a, 2b, 3) fünf Teilreaktionen ermittelt werden¹⁾. Der Typ 1 bedeutet eine photochemische Reaktion am Chlorophyll a₁. Wahrscheinlich wird ein metastabiler Zustand Chl a₁ gebildet, der einen Elektronenübergang zwischen einem Elektronen-Donator D und einem Elektronen-Akzeptor A verursacht:



Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten²⁾, daß die Reaktion Typ 1 (Bildung von Chl a⁺) bei -160 °C genau so abläuft wie bei +20 °C. Daher sollte ein Elektronenübergang gemäß Gl. (1) auch bei -160 °C möglich sein; in diesem Fall müssten die Primärprodukte D⁺ und A⁻ eventuell eingefroren und faßbar sein. Dies wird durch folgende Ergebnisse bestätigt.

Bei Belichtung von Spinachchromatophoren bei -150°C finden die Absorptionsänderungen Typ 2b und 3 nicht mehr statt. Die Absorptionsänderungen Typ 2a sind dagegen auch bei -150°C zu beobachten. Bei Belichtung nimmt die Absorption bei $\sim 425\text{ m}\mu$ ab und gleichzeitig die bei $\sim 530\text{ m}\mu$ etwas zu. Nach Abschalten der Belichtung sind diese Vorgänge bei $+20^{\circ}\text{C}$ in 10^{-2} sec reversibel; im Gegensatz dazu erfolgt nach Abschalten der Belichtung bei -150°C keine Rückreaktion, d. h. das gebildete Produkt ist eingefroren. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eines der beiden Primärprodukte (D^+ oder A^-). Der Verlauf der Absorptionsabnahme in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt, daß das Produkt möglicherweise mit der oxydierten Form eines Cytochroms Cyt^+ identisch ist ($\text{D}^+ = \text{Cyt}^+$). Die kleine Absorptionszunahme bei $\sim 530\text{ m}\mu$ ist jedoch bei Cytochromoxydationen im allgemeinen nicht zu beobachten. Über eine Cytochromoxydation bei tiefen Temperaturen in Purpurbakterien, speziell in *Chromatium*, wurde von *Chance³* berichtet. [VB 420]



Analog läßt sich α -(2-Hydroxy-benzyliden)- γ -butyrolacton zu 3-(2-Hydroxyäthyl)-eumarin umlagern. Die neue Umlagerung gestattet die Synthese von Alkaloiden der Dietamnin-Gruppe.

Phtalid kondensiert mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Na-Methylat zum entsprechenden Aldol. Hierbei entstehen unterschiedliche Mengen an *threo*- und *erythro*-Isomeren. Zur Erklärung wird das Auftreten von Wasserstoffbindungen im Übergangszustand angenommen. [VB 404]

Hauptjahrestagung 1960 der Chemischen Gesellschaft in der DDR

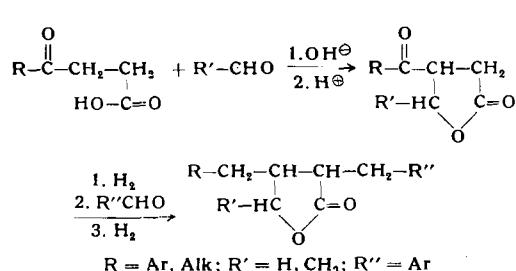
vom 23. bis 26. November 1960 in Leipzig

Aus den Vorträgen:

U. FREIMUTH, Dresden: Enzymreaktionen zum Nachweis einer physiologisch-chemischen Wirkung von Lebensmittelzusätzen

Eine etwaige schädliche Wirkung von Lebensmittelzusatzstoffen wird sich vor allem in einer Beeinflussung von Fermenten auswirken. Als Modell erscheinen die an der biologischen Oxydation beteiligten Fermente geeignet, da hier weniger als bei hydrolytischen Vorgängen die Möglichkeit zur Umgehung eines blockierten Teilvorganges bestehen dürfte. Untersucht wurde das System Cytochrome c (aus Pferdeherz) und Hefeperoxydase. Günstig ist die Bildung von H_2O_2 bei der katalytischen Reduktion des Cytochroms c, so daß nur wenige Chemikalien dem Ansatz zugegeben werden müssen und die Möglichkeit von Störungen vermindert wird. Die Reaktion verläuft optimal bei $pH = 7,4$. Die spektralphotometrische Auswertung ermöglicht die Erfassung von $1,5 \cdot 10^{-8}$ Mol/ml Cytochrome c (reduz.), wodurch ein relativ großer Überschuß des Fremdstoffes auf das Enzymsystem einwirken kann, ohne daß Salzeffekte hervorgerufen werden.

Während *Allschul* (1939) die Hefeperoxydase als spezifisch für Cytochrom c ansah, ist diese offenbar doch relativ unspezifisch und kann auch mit anderen Substanzen reagieren. Hierdurch wird erklärlich, daß unter den Konservierungsmitteln ungesättigte Verbindungen wie Dehydracet- und Sorbinsäure eine scheinbare Hemmung des Enzymsystems hervorrufen, während Benzoesäure, p-Hydroxybenzoësäure und andere als unschädlich anerkannte Konservierungsmittel, aber auch die toxikologisch bedenkliche Salicylsäure keine Beeinflussung des Enzyms ergeben.



- 1) *H. T. Witt, R. Moraw u. A. Müller, Z. physik. Chem., N. F. 20, 193 [1959]; H. T. Witt u. R. Moraw, ebenda 20, 253 283 [1959]; H. T. Witt u. A. Müller, ebenda 21, 1 [1959]; H. T. Witt et al., ebenda, im Druck.*
 - 2) *H. T. Witt, R. Moraw, A. Müller, B. Rumberg u. G. Zieger, Z. physik. Chem., N. F. 23, 133 [1960]; Z. Elektrochem. 64, 181 [1960].*
 - 3) *B. Chance u. M. Nishimura, Proc. nat. Acad. Sci. USA 46, 12 [1960].*

W. HOLZMÜLLER, Leipzig: *Der Einfluß der Struktur auf die physikalischen Eigenschaften makromolekularen Stoffe.*

Makromolekulare Körper sind bei regelmäßiger gebauten Molekülen bzw. bei starken Nebenvalenzbindungskräften (Wasserstoffbrücken) teilweise kristallin, sonst amorph. Die kristallinen Bereiche können ohne Phasengrenze in die amorphen Bereiche übergehen (Fransenstruktur), oder es treten Korngrenzen auf (Lamellen und Fibrillen). Sowohl amorphe als auch teilkristalline Körper können zusätzlich eine molekulare Vorzugsrichtung besitzen (verstreckte oder orientierte Hochpolymere). Die Struktur beeinflusst die physikalischen Eigenschaften.

1. Amorphe Bereiche bedingen eine vergleichsweise kleine Zugfestigkeit; in ihnen besteht keine Fließgrenze, sie sind verformbar und haben eine kleine Wärmeleitfähigkeit. Platzwechselvorgänge