

isomeren Monoglucozide des Dihydropiceatannols, mit etwa 8–10% das freie Piceatannol vertreten. In weitere 10–15% teilen sich Quercitin-monoglucozid, Trihydroxy-tetralin-monoglucozid, (+)-Catechin und Dihydropiceatanol. In einigen Versuchsansätzen konnte in geringer Menge eine Verbindung beobachtet werden, die als Kämpferol-3-glucosid angesprochen werden kann. Mit Ausnahme der Piceatannol-glucoside, die immer den Hauptanteil bilden, können die anderen Substanzen in verschiedener Menge angetroffen werden. Besondere Unterschiede konnten beim Tetralin-glucosid, beim freien Piceatannol und Dihydropiceatanol festgestellt werden, die in manchen Versuchsansätzen in nur noch sehr geringer Menge oder überhaupt nicht nachweisbar waren. Dafür waren mehr Glucoside vorhanden. Die Unterschiede können jahreszeitlich bedingt sein, aber auch von Pflanze zu Pflanze variieren.

W. GRASSMANN, München: *Neuere Ergebnisse der Kollagenforschung unter dem Gesichtswinkel der Praxis*.

Vortr. gab eine Übersicht über die neueren Ergebnisse der Kollagenforschung. Bei der Diskussion über die Art des Einbaues von Gerbstoffmolekülen im Hautkollagen leistete das Modell von Ramachandran wertvolle Dienste. Eine echte Gerbreaktion, bei der es zur Vernetzung kommt, findet stets im Innern der Kollagenfibrille statt. Eine Diffusion der Gerbstoffmoleküle ins Innere der Fibrillen ist nur bei relativ kleinen Molekülen (maximale Größe: chinesisches Tannin) möglich.

Erstmalig wurden mikroskopische Aufnahmen zur Wiederabscheidung gelösten Kollagens gezeigt. Durch Erwärmung auf 35°C hatten sich abgeschiedene Kollagenfibrillen mit ungelösten nativen Fibrillen verflochten und waren auf diese aufgewachsen. Solche Vorgänge sind für die Rekonstituierung von Haut von Bedeutung. Zur Bildung von Faserbündeln aus einzeln abgeschiedenen Prokollagenfasern kann es erst durch mechanische Eingriffe kommen.

E. HEIDEMANN und S. TJONGKO, Darmstadt: *Beobachtungen über den Maskierungseffekt von Bisulfit und Sulfit bei der Chromwärmerbung*.

33% basische Chromsulfat-Lösungen werden durch Zusatz von NaHSO<sub>3</sub> in Chromsulfato-Lösungen umgewandelt, die als Chromgerbstoffen direkt mit schwach alkalischem Hautmaterial, wie es von den vorbereitenden Arbeiten anfällt, zusammengebracht werden können. Die Gerbwirkung ist zunächst gering, steigt aber beim Erwärmen sehr schnell und führt bei Hautmaterial bis zu 3 mm in 2 h zur Kochgare. Optimale Gerbbedingungen und optimale Lederqualität werden bei Anwendung von 1,25–1,5 Mol NaHSO<sub>3</sub>/Mol Cr erreicht. Die Kochfestigkeit geht bei zu lange fortgesetzter Gerbung bei diesem Molverhältnis aber wieder verloren. Hierbei schlägt auch die grüne Lederfarbe, die den Chromsulfato-Ledern eigen ist, nach blau um. Die Chromsulfato-Komplexe, die nach Zerstörung der Sulfato-Komplexe im System verbleiben, sind bei dem niedrigen pH-Wert, der durch die temperaturbedingte Hydrolyse hervorgerufen ist, nicht mehr gerbwirksam. Teilweise geht SO<sub>2</sub> als Gas aus dem System verloren, teilweise wird es zu Sulfat autoxydiert.

Chromsulfato-Komplexe zeigen, verglichen mit anderen als maskiert geltenden Chrom(III)-salz-Lösungen eine erhebliche Gerbwirkung, die in hoher Chrom-Aufnahme und großer Gergeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Sie wird, wie üblich, durch Steigerung der Basizität noch erhöht. Derartige Lösungen erhält man durch Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu Chrom(III)-sulfat-Lösungen. Wie aus Titrationskurven zu erkennen ist, kann man beim Erhitzen derartiger Lösungen, die mit 3 Mol Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> versetzt sind, zu völlig aushydrolysierten Komplexverbindungen gelangen, d. h. weitere Zugabe von basisch-machendem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> führt nicht mehr zu Komplexumwandlungen oder Aggregationen, sondern bewirkt nur noch eine pH-Steigerung.

A. KÜNTZEL, Darmstadt: *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von Häutekonservierungsfehlern*.

Bei der Untersuchung wasserunlöslicher mineralischer Ablagerungen in salzkonservierten Häuten („Salzflecken“) gelang es, an Versuchshäuten auch solche Salzflecken unter Laboratoriumsbedingungen entstehen zu lassen, die in der Narbenschicht der Haut auftreten (Narbensalzflecken und Salzstippen). Die Narbensalzflecken sind flächig ausgebreitete, häufig die Formen von Haarabdrücken annehmende Narbenverkrustungen aus Calciumphosphat; sie entstehen durch Ausfällung von Ca-Ionen, die aus den Anhydritverunreinigungen des Konservierungssalzes stammen mit Phosphorsäure, die aus phosphor-haltigen Substanzen der Haut autolytisch freigesetzt wird. Salzstippen sind scharf begrenzte, oft in charakteristischer Sternform ausgebildete Ablagerungen aus MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Ihr mineralischer Anteil stammt ebenfalls aus dem Häutesalz, doch werden die aus den organischen Strukturen stammenden Komponenten Phosphorsäure und Ammoniak in diesem Falle unter Mitwirkung von Bakterien als Ammoniak-Lieferanten freigesetzt.

Begünstigend für die Entstehung von Narbensalzflecken und Salzstippen ist ein Austrocknen der salzkonservierten Häute von der Haarseite her, wobei die zu den Ausfällungen beitragenden Erdalkali-Ionen von der Fleischseite zur Verdunstungsfront an der Haarseite hingeführt werden.

G. OTTO, Mannheim: *Über Nebenwirkungen bei der Färbung von Leder, insbesondere von Chromleder*.

Anilinfarbstoffe beeinflussen die Feinheit des Narbens, seine Elastizität, seine Benetzbarkeit, den Griff des Leders und das Verhalten bei der Verarbeitung, z. B. die Verankerung der Deckfarben u.a.m. Anionische Farbstoffe wirken auf die Lederoberfläche etwas entsäurend. Viele Farbstoffe wirken gerbend, wodurch die Narbenschicht stärker gefüllt und das Narbenbild vergrößert wird. Manche Farbstoffe, wie z. B. die o-Oxy- oder die o-Amino-Azofarbstoffe, reagieren entgerbend, indem sie die Chromverbindungen der Lederoberfläche als Komplexsalze herauslösen. Das wirkt sich meist vorteilhaft auf die Narbeneigenschaften aus. Das Wasserausgangsmögen wird durch gerbende Farbstoffe verbessert. Farbstoffe mit positiven Ladungen, wie kationische oder amphotere Farbstoffe, wirken wasserabweisend.

Es wurde ein Prüfschema vorgeschlagen, um wasserlösliche Farbstoffe auf eventuelle Nebenwirkungen zu testen. [VB 483]

## Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 9. Juni 1961

J. G. POWLES, London: *Messung der magnetischen Spin-Spin-Koppelung von Kernen in einfachen Molekülen mittels Impuls-Resonanzmethoden*.

Die Spin-Spin-Kopplung wird heute allgemein mit Hilfe der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz (KMR) gemessen. Sie führt im einfachsten Fall zu einer Aufspaltung der Resonanzabsorptionslinien von der Größenordnung der Kopplungskonstanten J, gemessen in Hz. Diese Größe kann jedoch auch mit Impulsmethoden (Spin-Echos) bestimmt werden und wurde auf diese Weise zuerst 1950 durch E. L. Hahn entdeckt. Die Genauigkeit der Messung ist nicht wie bei der üblichen hochauflösenden KMR durch die Homogenität des Magnetfeldes begrenzt. Daraus ergibt sich der prinzipielle Vorteil größerer Meßgenauigkeit und der praktische Vorteil, daß man nicht die (sehr teuren) Magnetichoher Homogenität benötigt.

Eine wesentliche Einschränkung in der Anwendbarkeit der Methode beruhte bisher auf dem Abfall des gemessenen Signals infolge der Diffusion der Moleküle innerhalb der Probe. Diese Schwierigkeit konnte durch Einführung einer 90°–180°–180°... Impuls-Folge an Stelle der ursprünglichen 90°–90°-Folge überwunden werden. Zur Zeit können J-Werte von etwa 5 Hz auf 1% genau gemessen werden; es ist im Prinzip möglich, diese Genauigkeit noch zu erhöhen und J-Werte von 1 Hz und darunter zu messen.

Grundsätzlich können in ähnlicher Weise auch chemische Verschiebungen gemessen werden. Zusätzlich ist die Methode zur Untersuchung von zeitabhängigen Effekten geeignet, die sich bei Untersuchungen im Gleichgewichtszustand nicht bemerkbar machen; solche bisher noch nicht erklärten Effekte wurden auch gefunden. Der Hauptnachteil der Methode liegt darin, daß die Deutung der Ergebnisse in komplizierteren Fällen schwierig ist; ihre wichtigste Anwendung dürfte daher in Präzisionsmessungen an einfachen Molekülen liegen. [VB 494]

## Chemische Gesellschaft Münster

am 29. Mai 1961

H. T. WITT, ALEXANDER MÜLLER und B. RUMBERG, Marburg-L.: *Zwei Primärprozesse bei der Photosynthese\**.

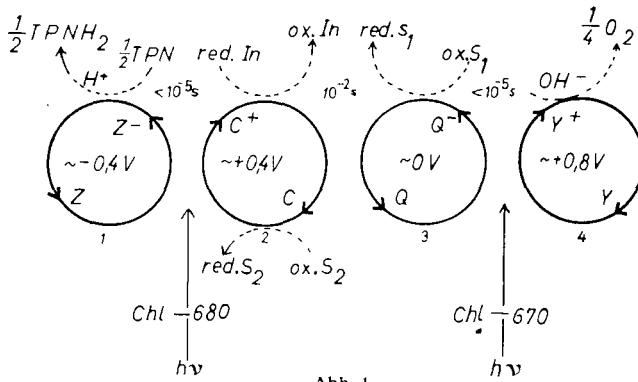
Zwei Chlorophyllpigmente sind an der Photosynthese beteiligt: Eines mit einem Maximum bei 680 mμ (oder langwelliger) und eines mit einem Maximum bei 670 mμ<sup>1</sup>). Vortr. bewies, daß durch sie zwei verschiedene photochemische Reaktionen sensibilisiert werden.

Bei Anregung von Grünzellen mit Blitzlicht treten u. a. folgende Absorptionsänderungen auf: Negative mit Maxima bei 420–430 und 475 mμ und positive bei 515 mμ. Sie entstehen in  $\leq 10^{-5}$  sec und klingen in  $\sim 10^{-2}$  sec wieder ab. Jene um 420–430 mμ kommen durch die Oxydation einer Stoffgruppe C zustande (u. a.

\* ) Als vorläufige Mitteilung eingereicht am 5. Mai 1961. — Auf der Bunsenstagung vorgetragen am 12. Mai 1961.

<sup>1</sup>) R. Emerson et al., Science [Washington] 123, 673 [1956]; 125, 746 [1957]; Proc. Natl. Acad. Sci. 43, 113 [1957]; J. Myers u. C. S. French, J. Gen. Physiol. 35, 477 [1960]; R. Govindjee, Rabnowitsch u. J. B. Thomas, Science [Washington] 132, 355, 421 [1960].

Cytochrom f):  $C \rightarrow C^+$ . Die Absorptionsänderungen bei 475 und 515 m $\mu$  erfolgen durch die Reduktion eines Stoffes Q, der wahrscheinlich mit Plastoquinon identisch ist:  $Q \rightarrow Q^-$ . Bei Anregung der Chlorophyll-680-Bande erfolgt fast ausschließlich die Oxydationsreaktion an C. Die Reduktion von Q wird durch Anregung der 670-Bande verursacht. Der Nachweis von zwei photochemischen Reaktionen führt zum Reaktionsschema der Abb. 1. Es steht mit den folgenden Ergebnissen in Einklang: 1. Bei Erregung von Chl-680 und Chl-670 an Chlorella ist die Dauer der Rückreaktion von  $Q^- \rightarrow Q$  und die von  $C^+ \rightarrow C$  gleich groß und beträgt  $10^{-2}$  sec, weil  $C^+$  und  $Q^-$  miteinander reagieren. — 2. Bei Erregung von praktisch nur Chl-680, wird die Rückreaktion von  $C^+ \rightarrow C$  auf  $\sim 1$  sec verlängert, weil praktisch kein  $Q^-$  zur Reduktion von  $C^+$  zur Verfügung steht. — 3. An mit Wasser extrahierte Spinat-Chloroplasten können oxydierte Farbstoffe ox. S<sub>1</sub> mit einem Redoxpotential bis  $\sim 0$  Volt an  $Q^-$  angekoppelt werden<sup>2)</sup>. Dadurch kann die Rückreaktion von  $Q^- \rightarrow Q$  auf  $4 \cdot 10^{-4}$  sec beschleunigt werden, da  $Q^-$  außer durch  $C^+$  zusätzlich durch den Farbstoff ox. S<sub>1</sub> oxydiert wird. Daraus folgt weiter, daß das Redoxpotential von Q ca. 0 Volt beträgt ( $pH \approx 7$ ). Letzteres ist in Übereinstimmung damit, daß die in-vivo-Chinone ein Potential von ca. 0 Volt besitzen. — 4. An  $C^+$  kann man reduzierte Farbstoffe wie Dichlorphenol-indophenol koppeln. Dadurch wird die Rückreaktion von  $C^+ \rightarrow C$  auf ca.  $10^{-3}$  sec beschleunigt, weil  $C^+$  außer durch  $Q^-$  zusätzlich durch den Farbstoff reduziert wird. — 5. Durch oxydierte Stoffe ox. S<sub>2</sub> (Ferricyanid) kann man einen Stoff der Gruppe C ( $C_{430}$ ) chemisch oxydieren. Anschließende Belichtung ergibt an Stelle der normalerweise in  $\lesssim 10^{-5}$  sec bei 430 m $\mu$  auftretenden negativen nun positiven Absorptionsänderungen bei 430 m $\mu$ , die erst in  $\sim 10^{-2}$  sec entstehen. Das ist in Übereinstimmung mit dem Schema: Bei Belichtung wird  $Q^-$  gebildet; dies reagiert mit dem chemisch schon vorgebildeten  $C_{430}^+$  und reduziert es in  $10^{-2}$  sec zu  $C_{430}$ . Die Reaktion zu  $C_{430}$  ist mit einer Absorptionsänderung bei 705 m $\mu$  verbunden. Für das Redoxpotential der Stoffgruppe C ergibt sich ca. + 0,4 Volt. — Z und Y sind unbekannt. Das Potential von Z muß  $\sim -0,4$  Volt betragen, da TPN von Chloroplasten reduziert werden kann. Das Potential von Y muß mindestens das von  $OH^-/O_2$  ( $\sim +0,8$  V) besitzen, da bei der Photosynthese durch die Wasseroxydation (Wasserspaltung)  $O_2$  entsteht. ATP kann aus ADP und P durch die zwischen Kreis 2 und 3 freiwerdende Energie synthetisiert werden. Mit  $TPNH_2$  und ATP läßt sich nach dem von Calvin<sup>3)</sup> angegebenen Cyclus  $CO_2$  zu Zucker reduzieren.



Ein der Abb. 1 entsprechendes hypothetisches Schema wurde von Hill<sup>4)</sup> diskutiert. H. Kuhn machte uns darauf aufmerksam, daß H. Kaudsky<sup>5)</sup> aus Fluoreszenzänderungen ein Schema abgeleitet hat, das ebenfalls dem in Abb. 1 entspricht. Die in<sup>5)</sup> angegebenen Begründungen stehen jedoch im Gegensatz zu unseren Ergebnissen. Darüber wird später ausführlich diskutiert.

[VB 484]

### Max-Planck-Institut Heidelberg am 12. Juni 1961

O. TH. SCHMIDT, Heidelberg: *Die anomeren Glucogalline, ein Beitrag zum Studium der Acyl-Wanderung.*

Bei dem von E. Fischer und M. Bergmann<sup>6)</sup> sowie O. Th. Schmidt und J. Herok<sup>7)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Glucogallin (1-Galloyl- $\alpha$ -glucose) handelt es sich in Wirklichkeit um 2-Galloyl- $\alpha$ -glucose, entstanden aus Heptaacetyl- $\alpha$ -glucogallin<sup>6,7)</sup> durch Wanderung der Gallussäure von C<sub>1</sub> nach C<sub>2</sub> der Glucose bei der Entacytylierung mit al-

<sup>2)</sup> H. T. Witt u. A. Müller, Z. physik. Chem. N. F. 2/1 [1959].

<sup>3)</sup> M. Calvin, Angew. Chem. 68, 253 [1956].

<sup>4)</sup> R. Hill u. F. Bendall, Nature [London] 186, 136 [1960].

<sup>5)</sup> H. Kaudsky, W. Appel u. H. Amann, Biochem. Z. 332, 277 [1960].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 829 [1919].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 587, 63 [1954].

koholischem Ammoniak. 2-Galloyl- $\alpha$ -glucose wurde durch Umsatz von 1,3,4,6-Tetraacetyl- $\alpha$ -glucose mit Triacetyl-galloyl-chlorid und anschließende Entacytylierung synthetisiert und mit dem vermeintlichen  $\alpha$ -Glucogallin identifiziert. Heptaacetyl- $\beta$ -glucogallin erleidet bei der Entacytylierung keine Acyl-Wanderung.

Zur Synthese des echten  $\alpha$ -Glucogallins wird 2,3,4,6-Tetraacetyl- $\alpha$ -glucose<sup>8)</sup> mit Tribenzylgalloyl-chlorid umgesetzt und das erhaltene Heptabenzyl- $\alpha$ -glucogallin hydrogenolytisch entbenzyliert. Auf einem zweiten Weg wird Tetraacetyl- $\alpha$ -glucose mit Triacetyl-galloylchlorid zur Reaktion gebracht, die entstandene 1-(Triacetyl-galloyl)-2,3,4,6-tetrabenzyl- $\alpha$ -glucose zuerst zur 1-Galloyl-2,3,4,6-tetrabenzyl-glucose entacytyliert, sodann diese entbenzyliert.

$\alpha$ -Glucogallin ist eine schön kristallisierende Verbindung, Fp 171–173 °C, spez. Drehung +79 ° (Wasser).

In einer vergleichenden Untersuchung wurden die beiden anomeren Glucogalline mit Pyridin/Wasser 0,5:9,5 und 1:1 behandelt. Nur  $\alpha$ -Glucogallin erleidet Acyl-Wanderung zur 2-Galloyl-glucose, und zwar mit Pyridin/Wasser 1:1 wesentlich langsamer als mit der verdünnteren Pyridin-Lösung. Bei der papierchromatographischen Verfolgung der Entacytylierung von Heptaacetyl- $\alpha$ -glucogallin mit alkoholischem Ammoniak zeigt sich, daß vorweg und sehr schnell die an die Gallussäure gebundenen Acetylgruppen abgelöst werden und daß die Acyl-Wanderung über das als Zwischenprodukt auftretende freie  $\alpha$ -Glucogallin verläuft.

Mit 1n HCl oder Toluolsulfinsäure findet sich weder beim  $\alpha$ , noch beim  $\beta$ -Glucogallin Acyl-Wanderung. [VB 491]

### GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 8. Juni 1961 in Mainz

E. THILO, Berlin: *Kondensierte Phosphate und Arsenate mit ringförmigen Anionen.*

Im allgem. werden Metaphosphate mit ringförmigen Anionen aus Dihydrogen-monophosphaten durch Erhitzen hergestellt. Beim Behandeln mit Alkali gehen sie unter Aufspaltung der Anionen-Ringe in Polyphosphate über; das Trimetaphosphat  $Na_5(P_3O_10)$  z. B. in das Tripolyphosphat  $Na_5P_3O_10$ . Eine direkte Umkehrung dieser Reaktionen ist nicht möglich. Sie gelingt im Fall der trimeren Verbindungen aber über Zwischenreaktionen durch Behandeln der Alkalipolyphosphate mit Gemischen aus Eisessig und Essigsäureanhydrid schon bei Zimmertemperatur. Aus  $K_5P_3O_10$  entsteht dabei eine neue Modifikation des Trimetaphosphates. Diese erwies sich als isomorph mit der  $\beta$ -Form der Entwässerungsprodukte des Kalium-dihydrogenarsenates bzw. der entspr. Kalium-arsenatophosphate. Daß diese Substanzen tatsächlich Gemische von Salzen mit den bisher unbekannten ringförmigen Anionen  $(P_3O_9)^{3-}$ ,  $(P_2AsO_9)^{3-}$ ,  $(PAs_2O_9)^{3-}$  und  $(As_3O_9)^{3-}$  sind, ließ sich quantitativ chromatographisch<sup>9)</sup> bestätigen.

Leicht gelingt die Cyclisierung von Amidotri- und -tetraphosphat. Sie tritt unter Abspaltung von  $NH_4^+$  schon beim Ansäuern ihrer Lösungen ein.

Außerdem wurde gezeigt, daß die Bildung von Trimeta- und Tetrametaphosphat in warmen Lösungen von Polyphosphaten nicht – wie bisher angenommen – mit der hydrolytischen Bildung von Monophosphat gekoppelt ist, sondern unabhängig davon durch Umlagerungsreaktionen vom Innern der Anionenketten her erfolgt. Durch Kationen wird diese Reaktion um so stärker hydrolysiert, je fester diese an das Polyphosphat gebunden sind.

Die von Van Wazer angegebene Existenz kleiner Mengen von Pentameta- und Hexametaphosphaten im Grahamschen Salz ließ sich bestätigen. [VB 489]

### Chemisches Institut der Universität Gießen

am 18. Juni 1961

G. HENSEKE, Freiberg/Sa.: *Heterocyclische Verbindungen aus Zuckern.*

Es wurde über die Bedeutung der Osonhydrazone und der Dehydro-L-ascorbinsäure für Synthesen in der Chinoxalin- und Pteridin-Reihe berichtet. Das Gemisch der angular anellierten isomeren 2-bzw. 3-[D-Arabo-tetrahydroxy-butyl]-5,6-benzochinoxaline konnte durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in saurer Lösung getrennt werden, da nur das 2-[D-Arabo-tetrahydroxy-butyl]-6,7-benzo-chinoxalin zum Flavazol-Derivat dehydriert wird. Die gleichzeitige Einwirkung von o-Phenylenediamin und Phenylhydrazin auf Dehydro-L-ascorbinsäure führt zum 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2',3',4'-trihydroxy-butyl]-2,2'-an-

<sup>8)</sup> O. Th. Schmidt, T. Auer u. H. Schmadel, Chem. Ber. 93, 556 [1960].

<sup>9)</sup> I. Grunze, K. Dostál u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 302, 221 [1959].