

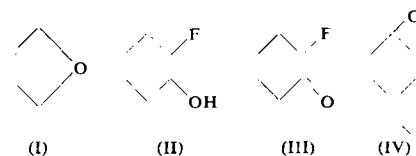
auftritt. Dagegen ist die Isomerisierung nahezu vollständig beim Erhitzen mit 1 % gepulvertem KOH oder beim Kochen mit konz. HCl unter Rückfluß.

In der Literatur ist eine Cyclisierung von Acetaldazin zu 1-Formyl-5-methylpyrazolin (VII) mit Ameisensäure beschrieben. Das Kernresonanzspektrum zeigt, daß dabei ein isomerenfreies Produkt entsteht. Es wurde nun gefunden, daß die saure Hydrolyse von VII ein Isomerengemisch mit etwa 30 % der 3-Methylverbindung VI und die Hydrolyse mit 20 %iger KOH nahezu ausschließlich die 3-Methylverbindung VI liefert, so daß eine Darstellung von reinem 5-Methylpyrazolin (V) auf diesem Wege fraglich erscheint.

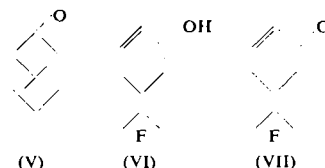
Darstellung neuer Fluoralkohole durch Einwirkung wasserfreier Flußsäure auf Epoxyde

G. Farges, Clermont-Ferrand

Cyclohexenoxyd (I) liefert mit HF 2-Fluor-cyclohexanol (II) (charakterisiert durch ein 3,5-Dinitrobenzoat und ein *p*-Nitrobenzoat); dessen Oxydation mit Chromschwefelsäure gibt 2-Fluor-cyclohexanon (III) (charakterisiert durch ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon).



Analoge Umsetzungen des Carvomethenoxyds (IV) zeigten, daß die C-F-Bindung im Keton schwächer als im Alkohol ist. Aus Limonenoxyd entstand entspr. der Fluoralkohol, dessen Reinigung und Oxydation wegen der Instabilität nicht möglich war. Doch konnte der Fluoralkohol durch die Ester charakterisiert werden.



Das Pinenoxyd (V) liefert das Fluor-carvotanacetol (VI). Die Einwirkung von wasserfreier Flußsäure auf Pinenoxyd bewirkt demnach eine Allyl-Umlagerung unter Ringöffnung, was auch aus anderen Beispielen bekannt ist. Durch Oxydation von VI mit Chromschwefelsäure entsteht das Keton VII. [VB 595]

Physikalische Gesellschaft in Bayern

26. - 28. April 1962 in München

Aus den Vorträgen:

Strahlenchemische Veränderungen in Polystyrol-Szintillatoren

H. Heusinger und Ernst Weber, München

Die Einwirkung ionisierender Strahlung, in diesem Falle Reaktorstrahlung, auf Phosphore gelöst in Polystyrol wurde sowohl in Gegenwart von Luft als auch unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Als Phosphore dienten Pyren, Perylen und 1,4-Di-[5-phenyloxazoly(2)]-benzol (10^{-5} g Phosphor/g Polystyrol); die Zerstörungsrate wurde UV-spektroskopisch bestimmt. Die hohe Zerstörungsrate des Phosphors bei Bestrahlung in Gegenwart von Luft zeigt, daß dem Sauerstoff eine wichtige Rolle dabei zukommt. Ist Luft vorhanden, so treten zwei lineare Bereiche der Phosphorzerstörung auf. Sie werden dadurch erklärt, daß im unteren Dosisbereich die Zahl der strahleninduzierten aktiven Zentren, im höheren Dosisbereich dagegen die Sauerstoff-Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Polystyrol selbst erleidet durch die Bestrahlung unter den gegebenen Bedingungen keine UV-spektroskopisch nachweisbaren Veränderungen.

Elektrische Widerstandsänderungen von Aluminium nach Bestrahlung mit α -Teilchen bei tiefen Temperaturen

W. Schilling und H. Rehm, München

Aluminiumfolien von $5,4 \mu$ Dicke wurden mit den α -Teilchen eines Po-Präparates bei 24°K bestrahlt. Die Zunahme des Restwiderstandes erwies sich als linear mit der Bestrahlungsdosis. Die pro α -Teilchen von einer mittleren Energie von 4,8 MeV in Aluminium erzeugte spezifische Restwiderstandsänderung betrug $3,7 \cdot 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm} / \alpha / \text{cm}^2$.

Nimmt man den Beitrag eines Frenkel-Paares zum Restwiderstand zu $6 \cdot 10^{-6} \mu\Omega / \% \text{ F.D. an}$, so folgt, daß die gemessene Widerstandsänderung etwa 60 % der aus der Kaskadentheorie berechneten Widerstandsänderung beträgt.

Die isochrone Erholung des durch die Bestrahlung eingebrachten Restwiderstandes erfolgte in 3 Stufen: In Stufe I, von 27°K bis 50°K , erholen sich 55 %, in Stufe II, von 50°K bis 180°K , erholen sich 15 % und in Stufe III, von 180°K bis 300°K , erholen sich die restlichen 30 % der eingebrachten Widerstandsänderung. Stufe I weist eine Feinstruktur auf: Stufe I_C von $28-32^\circ\text{K}$ (5 %), Stufe I_D $32^\circ\text{K}-40^\circ\text{K}$ (43 %), Stufe I_E $43^\circ\text{K}-50^\circ\text{K}$ (10 %). Das Erholungsverhalten in Stufe I ähnelt sehr stark dem von Kupfer nach Deuteronenbeschuß.

Wirksamkeit der Radikalerzeugung durch Röntgenstrahlen in biologisch wichtigen Stoffen

Adolf Müller, Karlsruhe

Radikalausbeuten nach der Einwirkung ionisierender Strahlen auf trockene Aminosäuren, Proteine und Nukleinsäuren wurden diskutiert. Die Differenzen in den Ergebnissen werden vor allem Energie- und Konzentrationssättigungen zugeschrieben. Auch sind kleine Feuchtigkeitsreste von großem Einfluß und können zu Abweichungen beigetragen haben. Unter Beachtung dieser Umstände wurden in den letzten Untersuchungen bei allen geprüften Stoffen überraschend hohe Radikal-Konzentrationen pro absorbiertener Strahlungsenergie gemessen. Dies wird als Stütze der hypothetischen Rolle der freien Radikale beim Mechanismus der Strahlenwirkung betrachtet.

An trockener Gelatine wurde im Vakuum die Radikalausbeute nach der Bestrahlung bei 77°K und 300°K gemessen. Die Radikalkonzentration ist nach Bestrahlung bei 300°K um den Faktor 3 erhöht. In Anwesenheit von Luft bei der Bestrahlung ist die Ausbeute um einen Faktor 3 erniedrigt. Nach der Bestrahlung wurden langsame Reaktionen beobachtet, bei denen sich nur das Spektrum oder auch die Konzentration der Radikale ändern. [VB 589]

Anisotropie des elektronischen und physikalischen Verhaltens von Graphit und Graphit-Verbindungen

A. R. Ubbelohde, London

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, am 28. Mai 1962

Große Graphiteinkristalle für Untersuchungen der Anisotropie wurden aus Metallschmelzen erhalten, waren aber nie völlig rein. Besser geeignet waren durch Pyrolyse von CH_4 oder C_3H_8 bei 1600–2300 °C hergestellte etwa 1 mm starke Graphitplatten mit parallel zur Unterlage (aus Kunstgraphit) orientierten Kohlenstoff-Schichten (c-Achse senkrecht zur Unterlage). Gitterdefekte in diesem „pyrolytic graphite“ wurden bei 3000 °C weitgehend ausgeheilt. Ihre Menge wurde bei Konzentrationen $< 10^{-3}$ aus Hall-Effekt und der Veränderung der Leitfähigkeit im Magnetfeld ermittelt. Extrem fehlerfreier Graphit ist silberhell, färbt sich aber an der Luft langsam dunkel.

Widersprüche in den Literaturangaben für das Verhältnis ρ_a/ρ_c der spezif. Widerstände in Richtung der a-Achse bzw. der c-Achse konnten erklärt werden. Mit abnehmender Konzentration der Fehlstellen sinkt ρ_a (ca. $10^{-4} \Omega\text{-cm}$) nur wenig, während ρ_c nach anfänglichem Steigen bei ganz fehlerfreien Kristallen eigenartigerweise von 1 auf $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ fällt. Die Zahl der Ladungsträger wird durch Fehlstellen oder Fremdatome stark beeinflusst.

Orientierter Graphit zeigt in der c-Richtung positive, in der a-Richtung je nach der Fehlstellenkonzentration eine kleine positive oder negative Thermospannung. Dies erlaubt den Bau von Thermoelementen aus orientiertem Graphit, die bis 2400 °C brauchbar sind.

Die Wärmeleitfähigkeit ist parallel zu den Schichten 3-mal, senkrecht dazu 0,01-mal so groß wie bei Cu. Die ungewöhnliche Anisotropie der Wärmeleitung des „pyrolytic graphite“ erlaubt den Bau von induktiv geheizten Tieglern, die bei nur 3 mm Wandstärke innen 3000 °C, außen nur 2000 °C heiß sind.

Graphitverbindungen mit Elektronendonatoren (z. B. C_8K) oder -Acceptoren (z. B. $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$) leiten den Strom besser als Graphit, da Elektronen in ein unbesetztes Leitfähigkeitsband gelangen bzw. einem besetzten Band entzogen werden. Die Kohlenstoff-Schichten sind als Makro-Anionen bzw. -Kationen aufzufassen.

[VB 596]

Enzymatische Reaktionen in festen Stoffen — ein lebensmittelchemisches Problem

L. Acker, Münster

Karlsruher Chemische Gesellschaft
und GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 17. Mai 1962

In lufttrockenen Lebensmitteln, die durch ihren niedrigen Wassergehalt gegen mikrobiellen Verderb geschützt sind, können sich noch enzymatische Vorgänge — vorwiegend Hydrolysen — abspielen und u. U. zum Verderb führen. Ihre Abhängigkeit vom Wassergehalt bzw. von der realiven Luftfeuchtigkeit wurde an Modellmischungen (Gerstenmalzschrot + Lecithin; Gerstenmalzschrot + Monophenylphosphat; Haferschrot + Glycerinmonooleat) bei konstanter Temperatur studiert. Bei niedriger relativer Luftfeuchtigkeit setzen die enzymatischen Reaktionen entweder überhaupt nicht ein oder laufen nur mit sehr geringer Geschwindigkeit ab, selbst wenn der damit im Gleichgewicht stehende Wassergehalt das Vielfache der zur vollständigen Hydrolyse des Substrats er-

forderlichen Wassermenge beträgt. Bei höherer relat. Luftfeuchtigkeit, etwa bei 60–70 %, können die Umsetzungen dagegen schon innerhalb weniger Stunden ein meßbares Ausmaß annehmen. Auffällig ist weiterhin, daß die Spaltung auf jeder Stufe der relat. Luftfeuchtigkeit auf einer anderen Höhe stehen bleibt. Stellt man Modellgemische auf eine höhere relat. Luftfeuchtigkeit als zuvor ein, steigt die Spaltung erneut an.

Die Diskussion der Befunde an Hand der Sorptionsisotherme dieser Gemische führt zu dem Ergebnis, daß mit enzymatischen Spaltungen erst bei einer relat. Luftfeuchtigkeit zu rechnen ist, die oberhalb des Wendepunktes der Sorptionsisotherme, also im Bereich der Kapillarkondensation, liegt. Dies läßt darauf schließen, daß die Reaktionen in diesen festen Stoffen eigentlich in Lösungen ablaufen, die sich in den Kapillaren gebildet haben. Jedenfalls unterbleibt im Bereich der monomolekularen Adsorption des Wassers eine Hydrolyse vollständig, wie hoch auch immer der adsorbierte Betrag an Wasser sein mag.

Da die Sorptionsisotherme leicht bestimmbar ist, bieten die aus solchen Untersuchungen ableitbaren Ergebnisse eine Möglichkeit, in einfacher Weise bei lufttrockenen Lebensmitteln den Wassergehalt festzulegen, unterhalb dessen mit dem Eintritt solcher Reaktionen nicht gerechnet zu werden braucht.

[VB 592]

Kollagen

M. Brenner, Basel

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M., am 24. Mai 1962

Aus dem löslichen Tropo-Kollagen soll in einem nicht enzymatischen Reifungsprozeß (Aggregation, chemische Vernetzung) über Pro-Kollagen das eigentliche, säure- und alkalilösliche Kollagen entstehen [1]. Die Reifung setzt sich in späteren Stadien als Alterung — bis zum Lebensende fort. In einer Untersuchung über diesen Vorgang hat der Vortr. mit F. Verzár (Basel) die verschiedenen Kollagen-Formen und die bei der thermischen Kollagen-Kontraktion gebildeten Produkte genau analysiert [2]. Als Versuchsmaterial dienten Schwanzsehnen von Ratten verschiedener Altersstufen. Resultate: 1. Tropo-Kollagen besitzt signifikant mehr lipophile Aminosäuren und weniger typische Kollagen-Aminosäuren als Pro-Kollagen oder Kollagen (Alter 3 Monate) [3]. 2. Bei der Hitze-Kontraktion (64 °C in Wasser) zerfallen Sehnen von jungen (7 Monate) und alten (30 Monate) Tieren in eine hochmolekulare, wasserlösliche Gelatine und einen elastischen Faden; der Zerfall erfolgt umso langsamer, je älter die Tiere sind, führt aber in der Größenordnung zu gleichen Mengenverhältnissen der Zerfallsprodukte (5–10 % Unlösliches als elastischer Faden). 3. Auffallenderweise erinnert das Unlösliche, unter dessen Hydrolyseprodukten sich bei zunehmendem Alter der Versuchstiere zunehmende Mengen von Aminosäuren finden, in der Aminosäure-Zusammensetzung an das Tropo-Kollagen, und zwar insbesondere an dessen α_2 -Komponente [4].

Folgerung: Kollagen ist sicher nicht lediglich vernetztes Tropo-Kollagen. Im Laufe des Reifungsprozesses muß entweder ein chemischer Umbau der Tropokollagen-Peptidketten, oder eine Vereinigung von Tropo-Kollagen mit einer zweiten unabhängigen Kollagen-Vorstufe (Pro-Kollagen?) stattfinden. Das Ergebnis zeigt, wie notwendig es ist, den Kollagen-Festkörper in die chemischen Kollagen-Untersuchungen einzubeziehen.

[VB 594]

[1] Vgl. z. B. E. Budecke, Angew. Chem. 72, 663 (1960).

[2] Dissert. A. Meyer, Basel 1962.

[3] Siehe dazu auch: D. S. Jackson u. Mitarb., Biochim. Biophys. Acta 27, 418 (1958).

[4] K. A. Piez u. Mitarb., Biochim. Biophys. Acta 53, 596 (1961).