

(270), $C_6(CH_3)_6CrCO^+$ (242), $C_6(CH_3)_6Cr^+$ (214), Cr^+ (52) und CO^+ (28) sowie $C_6(CH_3)_6^+$ (162) auf.

Konstitutionsbeweisend^[6] ist schließlich auch die Freisetzung von Hexamethyl-Dewarbenzol aus (1) mit Pyridin.

Eingegangen am 5. Mai 1967 [Z 511]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, C. G. Kreiter und W. Berngruber
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962); vgl. auch R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[2] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[3] M. A. Bennett, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 2037.

[4] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen u. W. Semmlinger, Chem. Ber. 91, 2763 (1958).

[5] Untersuchungen von J. Müller, Atlas CH4, 50 eV.

[6] Röntgenographische Strukturuntersuchungen sind im Gange.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Aktiver Transport von Ionen durch biogene Membranen

Von E. Broda^[*]

Aktiver Transport wird nur an biogenen Membranen beobachtet und führt zu einer Verschiebung von gelösten Stoffen entgegen dem Gradienten des elektrochemischen Potentials. Beispielsweise wird NaCl durch die überlebende Froschhaut auf der Innenseite angereichert; demnach tritt, wenn eine NaCl-Lösung durch eine Froschhaut in zwei Räume geteilt wird, Entmischung ein. Versuche mit anderen Salzen und besonders Versuche nach der „Kurzschlußmethode“ von Ussing und Zerahn^[1] haben bewiesen, daß im Falle der Froschhaut spezifisch nur Natrium transportiert wird; allerdings folgt das Gegenion der sich ergebenden Potentialdifferenz. Das zuerst von DuBois-Reymond 1848 beobachtete elektrische Potential zwischen den Seiten der Froschhaut ist nach Ussing auf aktiven Transport zurückzuführen.

Durch aktiven Transport wird die Summe der freien Energien der durch die Membran getrennten Lösungen vergrößert, die Summe der Entropien vermindert. Offenbar findet eine kompensierende Verminderung der freien Energie und Vergrößerung der Entropie infolge der Stoffwechselvorgänge in der Membran statt. Vermutlich treibt das beim Stoffwechsel gebildete Adenosintriphosphat die „Ionenpumpe“ an, und zwar mit einem recht hohen Wirkungsgrad (ca. ein halb). Das unbekannte endogene Substrat kann im Experiment durch definiertes exogenes Substrat (Radioglucose) ersetzt werden. Das gebildete CO_2 wird mit einem Gaszählrohr gemessen, wobei noch ein Glucoseverbrauch von 10^{-12} mol·cm⁻²·Std.⁻¹ erfaßt werden kann. Der experimentell gefundene Anteil der Glucose an der Transportleistung kann über fünf Zehnerpotenzen der Glucosekonzentration durch einen Mechanismus quantitativ dargestellt werden, nach dem durch die Hexokinase-reaktion erzeugtes Glucose-6-phosphat mit endogenem (unmarkiertem) Glucose-6-phosphat konkurriert.

Anscheinend sind sämtliche biogene Membranen zu spezifischem aktivem Transport irgendwelcher Stoffe (auch neutraler Moleküle) befähigt, wobei schließlich unter Beteiligung der gegenläufigen „passiven“ Diffusion stationäre Zustände erreicht werden.

Radiochemische Untersuchungen an Chlorella-Algen zeigen, daß die Energie für den Kalium-Transport (Aufnahme aus Nährlösung) entweder durch Atmung oder durch Lichteinwirkung (Photophosphorylierung) bereitgestellt werden kann. Der Kalium-Transportmechanismus ist für Kalium (und Rubidium) weitgehend spezifisch. Auch Bromid wird durch die Alge aktiv aufgenommen; durch das Bromid-Transport-

system können außer Bromid- lediglich Chlorid-, nicht aber andere Anionen in das Zellinnere gebracht werden. Ungeklärt ist vorläufig, warum Glucose den aktiven Bromid-Transport hemmt; es handelt sich nicht um osmotische Effekte, da Galaktose und Mannit unwirksam sind. Auch Spurenelemente, etwa (radioaktives) Zink, können durch Algen aktiv angereichert werden. Die Messung ist allerdings bei mehrwertigen Kationen insofern schwieriger, als sie auch durch Ionenaustausch, also einen passiven Prozeß, reichlich aufgenommen werden.

Die durch aktiven Transport erreichten stationären Zustände sind ein Spezialfall der für das Leben charakteristischen dynamischen Zustände. Einen anderen Spezialfall hat man, wenn organische Verbindungen in Organismen stationär in höheren Konzentrationen vorliegen, als dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Dies trifft z.B. für das Serumalbumin in Koexistenz mit den Aminosäuren, aus denen es zusammengesetzt ist, zu. Auch diese dynamischen Zustände müssen durch Zufuhr freier Energie (beim Serumalbumin über Adenosintriphosphat) aufrechterhalten werden.

Da für die Aufrechterhaltung stationärer Zustände selbst bei extrem reduzierter Lebensfähigkeit Arbeitsleistung notwendig ist, wurde die Atmung markierter Sporen von *Bacillus cereus* gemessen. Sie entsprach (in Wasser bei 30°C) einer Halbwertszeit für „Selbstveratmung“ von mehreren hundert Jahren und war um Zehnerpotenzen kleiner als die Atmung der vegetativen Formen. Bei 19°C oder im trockenen Zustand war die Sporenatmung unmeßbar klein, hingegen wurde sie durch exogene Glucose oder Dinitrophenol stark gesteigert. Es ist möglich, daß bei weiterer Verbesserung der Empfindlichkeit der radiochemischen Methodik bei allen kryptobiotischen Systemen ein Energiestoffwechsel nachgewiesen werden kann.

[Kolloquium des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung und des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, am 7. Februar 1967]

[VB 68]

Vernetzte Polymere aus $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitril})$

Von W. Funke^[*]

p-Phenylendiacylonitril reagiert mit Formaldehyd (Molverh. 1:2) sowohl in homogenem Medium (0,128 mmol Nitril/ml CH_3OH ; 0,57 mmol CH_3ONa /mol Nitril; ca. 65°C; 1 Std.) als auch heterogenem Medium (0,04 mmol Nitril/ml H_2O ; 0,22 mol NaOH/mol Nitril; 60–100°C; 1 Std.) unter Bildung von $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitril})$, das unter diesen Reaktionsbedingungen (wie auch das aus Phenylacetonitril und Formaldehyd entstehende α -Cyanstyrol) aber nicht isolierbar ist, da es sofort anionisch polymerisiert.

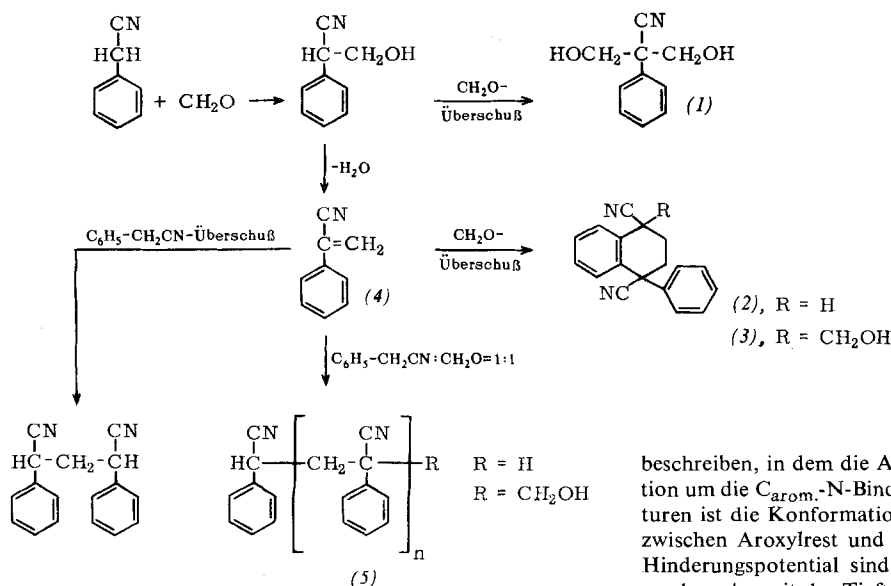
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Funke
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

[*] Prof. Dr. E. Broda
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wien IX (Österreich), Währingerstraße 42

[1] H. H. Ussing u. K. Zerahn, Acta physiol. scand. 23, 110 (1951).

In heterogenem Medium erhaltene vernetzte Polymere des $\alpha, \alpha'-(p\text{-Phenylendiacylnitrils})$ besitzen, im Gegensatz zu den in homogenem Medium gebildeten Produkten, nur >CH- und $\text{-CH}_2\text{OH}$ -Endgruppen. Dadurch wird die quantitative Bestimmung der Endgruppen und die Untersuchung der Start- und Abbruchreaktion einfacher. Eine quantitative Analyse der Endgruppen gelingt bei den vernetzten Polymeren nur unbefriedigend. Deshalb wurden die Endgruppen der aus Phenylacetonitril und Formaldehyd über α -Cyanstyrol gebildeten linearen Polymeren (5) untersucht. Bei Reaktionen in homogenem Medium wurde bereits früher festgestellt, daß diese linearen Polymeren gute Modelle für die vernetzten Polymeren sind.

Die Hydroxymethyl-Endgruppen wurden durch Titration mit Phenylisocyanat sowie kernresonanzspektroskopisch bestimmt. Aus dem Sauerstoff- und Stickstoffgehalt wurde das Verhältnis Hydroxymethyl-/Phenyl- berechnet. Das Verhältnis >CH/Phenyl- wurde kernresonanzspektroskopisch ermittelt. Dabei ergab sich ein Endgruppenverhältnis $\text{>CH/-CH}_2\text{OH} = 2,7$ bis 3,0. Es ist daher zu schließen, daß das Phenylacetonitril-Anion auch in Gegenwart von Wasser der bevorzugte Initiator für die anionische Polymerisation der intermediär entstehenden Monomeren ist, daß also dabei die >CH- Endgruppen nicht nur durch Addition eines Protons an das anionische Kettenende bei der Abbruchreaktion gebildet werden.



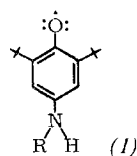
Durch hohen Formaldehyd-Überschuß (Molverh. 10:1) konnte in heterogenem Medium bei 64 °C α, α' -Bis(hydroxymethyl)-phenylacetonitril (1) isoliert sowie dimeres α -Cyanstyrol (2) und sein Formaldehyd-Addukt (3) nachgewiesen werden. Nach kurzer Reaktionszeit (10 min) konnten größere Mengen α -Cyanstyrol (4) durch Hydrierung, IR-Spektrum und durch Bildung des Dimeren nachgewiesen werden. [Vortrag bei den Chemischen Werken Hüls A.G., am 7. Dezember 1966] [VB 48]

Nachweis mesomerer Grenzstrukturen durch Elektronenspinresonanz

Von H. B. Stegmann und K. Scheffler[*]

4-Amino-2,6-di-tert.butyl-phenole lassen sich durch Oxidation mit alkalischer Ferricyanidlösung oder mit Schwermetalloxiden in Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äther, Benzol

und Pyridin in stabile paramagnetische Verbindungen überführen.



R = H, CH₃, CH(CH₃)₂, C₆H₅

Die ESR-Spektren dieser Radikale (1) lassen eine Hyperfeinstruktur erkennen, die auf eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons sowohl mit dem Stickstoff als auch mit den Protonen der Aminogruppe und des Substituenten R zurückzuführen ist. Das bedeutet, daß bei der Beschreibung derartiger Systeme außer den bei Aroxylen üblichen mesomeren Grenzstrukturen solche berücksichtigt werden müssen, die einer Spindichte am Aminostickstoff Rechnung tragen.

Die Hyperfeinstruktur ist außerordentlich stark temperaturabhängig, was auf eine Abnahme der Stickstoffkopplung a_N und der Aminoprotonen-Aufspaltung a_{NH} mit steigender Temperatur zurückgeführt werden kann. Die Temperaturabhängigkeit beider Kopplungskonstanten ist zwischen 200 und 500 °K linear und die Steigungen betragen im Falle R = H – 13 mG/°K für a_{NH} und – 1,3 mG/°K für a_N . Die Verhältnisse lassen sich qualitativ am besten durch ein Modell

beschreiben, in dem die Aminogruppe eine behinderte Rotation um die $C_{arom.}-N$ -Bindung ausführt. Bei tiefen Temperaturen ist die Konformation bevorzugt, die eine Konjugation zwischen Aroxyrest und Aminogruppe begünstigt. Für das Hinderungspotential sind nicht die sterischen Verhältnisse, sondern der mit der Tieftemperaturanordnung des Moleküls verbundene Gewinn an Delokalisierungsenergie ausschlaggebend.

Eine experimentelle Prüfung der 4-Amino-2,5-di-tert. butyl-phenoxyle ergab, daß auch bei erheblicher Veränderung der sterischen Umgebung der Aminogruppe qualitativ und quantitativ dieselben Temperaturabhängigkeiten für Stickstoff und Aminoprotonen gefunden werden. Darüber hinaus kann aus den mit der Temperatur steigenden Kopplungsparametern des Protons in 6-Stellung auf eine Zunahme der Spindichte im Aroxyring geschlossen werden. Damit lassen sich Aminoaroxyle (1) als mesomere Radikale beschreiben, in denen bei tiefer Temperatur Grenzstrukturen, die einer freien Elektronendichte am Stickstoff Rechnung tragen, erheblich beteiligt sind, während mit steigender Temperatur diese Grenzformen zugunsten der „Aroxystrukturen“ abnehmen.

[Vortrag in Isny/Allgäu, am 25. Januar 1967]

[VB 62]

[*] Dr. H. B. Stegmann und Dr. K. Scheffler
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33