

vailler sur des quantités de quelques milligrammes avec des erreurs inférieures à 15 %.

Nous remercions le Prof. K. H. MEYER qui fut l'instigateur de ce travail.

R. A. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie organique et inorganique de l'Université de Genève, le 27 mars 1947.

Summary

The qualitative and quantitative analysis of synthetic mixtures of non-isomeric and isomeric methylated glucoses, as present in the hydrolysate of methylated glucopolysaccharides, has been achieved by hydrogenation of the methylated sugars to the corresponding methylated hexitols, esterification with *p*-azobenzoyl-chlorid, and chromatographic analysis on activated alumina.

Mise en évidence d'une réaction d'échange de brome entre le brome libre et le tétrabromure de sélénium

1^o Etude du système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$

Dans le but de rechercher la possibilité d'existence d'une réaction d'échange d'atomes de brome entre les molécules de brome et les molécules de bromure de sélénium, nous avons réalisé les expériences suivantes: Le bromure de sélénium est préparé par action d'une solution de brome dans le sulfure de carbone sur du sélénium amorphe. Ce dernier est placé dans un creuset contenu dans une fiole de Erlenmeyer à tubulure latérale. La solution de brome est versée par une ampoule à brome qui traverse le bouchon de la fiole de Erlenmeyer.

On met un léger excès de brome (500 mg pour 100 mg de Se). Le sélénium disparaît alors entièrement et se transforme en Br_4Se qui reste dissous dans CS_2 .

Une solution de radiobrome dans le sulfure de carbone est alors directement versée dans le creuset par l'ampoule à brome.

On met autant de radiobrome que le tétrabromure renferme de brome inactif.

Le système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$ est alors constitué et des réactions d'échange peuvent se produire.

Pour les constater, il reste à séparer le brome du tétrabromure de sélénium. Dans ce but, la tubulure de la fiole de Erlenmeyer est reliée par l'intermédiaire d'une garde à chlorure de calcium à un tube de Liebig contenant une solution de soude.

On chauffe la fiole de Erlenmeyer au bain-marie à 45° C et on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau dans l'installation.

Dans ces conditions, le sulfure de carbone s'évapore puis le brome passe et est absorbé dans le tube de Liebig par la soude.

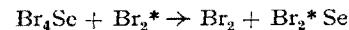
On précipite alors la solution du Liebig par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité de bromure d'argent N° 1.

Dans le creuset, il reste le composé Br_4Se qui est décomposé par l'eau, puis traité par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité N° 2.

Une partie du radiobrome utilisé ici est d'ailleurs directement transformé en bromure d'argent, afin de servir d'élément de comparaison (précipité N° 3).

L'expérience montre que l'activité spécifique des précipités 1 et 2 sont sensiblement égales. Celle du précipité 3 est sensiblement double.

On en conclut que dans les conditions de l'expérience (durée de l'évaporation du CS_2 : environ 1 heure) il y a échange complet entre Br_2Se et Br_2^* :



2^o Etude du système $\text{Br}_4^* \text{Se}-\text{Br}_2$

A titre de contre-épreuve, l'étude complémentaire classique a été effectuée.

Le radiobromure de sélénium était préparé d'abord. Afin d'être sûr de ne pas laisser de radiobrome libre, $\text{Br}_4^* \text{Se}$ était formé par action successive de 2 atomes-g de radiobrome et de 2 atomes-g de brome inactif sur 1 atome-g de sélénium (dans CS_2).

Enfin, le brome inactif supplémentaire était introduit par une deuxième ampoule à brome que comportait l'installation afin d'éviter toute souillure.

Les résultats de cette étude ont confirmé entièrement ceux de la première.

SAINT PRIEST, SAUTREAUX, MUXART,
P. et R. DAUDEL

Institut du Radium, Paris, le 17 février 1947.

Summary

A complete exchange is observed between Br_4Se and Br_2 in CS_2 at 45° C.

Zur Kenntnis der Vernetzungspolymerisation

Die Eigenschaften der Mischpolymerivate zwischen einer Monovinylverbindung und kleinen Mengen einer Divinylverbindung wurden von STAUDINGER und seinen Mitarbeitern an der Mischpolymerisation von Styrol und Divinylbenzol in grundlegenden Arbeiten untersucht¹. Danach entstehen unter geeigneten Bedingungen unlösliche, begrenzt quellbare Polymerivate. Die Quellfähigkeit dieser Mischpolymerivate, welche sie als geeignete Modellsubstanzen für verschiedene kolloid-chemische Probleme erscheinen läßt², ist durch zwei Größen bestimmt: durch die mittlere Kettenlänge der Polymerivate und durch die Anzahl der Vernetzungsstellen zwischen den Kettenmolekülen. Während die erste Größe mit der Sicherheit bekannt ist, mit der das für die mittlere Kettenlänge Hochpolymerer überhaupt der Fall ist, bildet die Ermittlung des Vernetzungsgrades ein neuartiges Problem.

Man wird vielleicht zunächst geneigt sein, die Zahl der Vernetzungsstellen gleich der Zahl der in der ursprünglichen Mischung vorhandenen Moleküle der Divinylverbindung – des Vernetzers – zu setzen. Macht man die – wohl in den meisten Fällen zutreffende – Voraussetzung, daß der Einbau des Vernetzers in das Polymerisat überwiegend bei der Wachstumsreaktion erfolgt, so ist diese Gleichsetzung aber nur dann berechtigt, wenn der zeitliche Abstand, in dem die beiden ungesättigten Gruppen einer Vernetzermolekül zur Reaktion gelangen, klein ist gegenüber der gesamten Polymeri-

¹ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934). – H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

² Vgl. J. W. BREITENBACH und H. P. FRANK, Mh. Chem., im Druck.

Tabelle I
Vernetzung mit *m,m'*-Divinylazobenzol bei 110° C (thermisch)

Polymerisationsdauer, Stunden	3	7	10	21	44	100
Ohne Vernetzer	Umsatz %	13,4	—	42,5	—	—
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,143	—	0,139	—	—
$8,88 \cdot 10^{-5}$ Mole Vernetzer/Mol						94
Styrol	Umsatz %	13,4	29,4	42,1	73,9	85,7
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,145	0,150	0,158	0,179	0,193
$4,08 \cdot 10^{-4}$ Mole Vernetzer/Mol						93
Styrol	Umsatz %	11,0	—	38,6	—	—
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,161	—	0,278	—	—
						unlösliches Polymerisat

sationsdauer. Anders sind die Verhältnisse, wenn die beiden Vinylgruppen völlig unabhängig voneinander in wachsende Ketten eingebaut werden. Für den Fall, daß die Geschwindigkeitskonstanten aller möglichen Wachstumsreaktionen¹ untereinander gleich sind, erhält man das Ergebnis, daß bei vollständiger Polymerisation nur 50 % der Divinylverbindung mit beiden Doppelbindungen in Kettenmolekel eingebaut sind. Die anderen 50 % haben nur einmal reagiert, besitzen daher noch eine intakte Doppelbindung und wirken nicht vernetzend. Läßt man aber die Voraussetzung von der Gleichheit der Wachstumsgeschwindigkeits-Konstanten fallen, so sind für den vernetzenden Bruchteil einer Divinylverbindung alle Werte zwischen 0 und 1 möglich.

Die Annahme eines unabhängigen, stufenweisen Einbaues der beiden Vinylgruppen des Vernetzers führt zu der weiteren Folgerung, daß auch bei Gegenwart des Vernetzers zuerst Polymerisate entstehen müssen, die in ihrer Kettenlänge denen der reinen Monovinylverbindung entsprechen. Mit fortschreitender Polymerisation sollte dann, in dem Maße, als die einfach eingebauten Moleküle des Vernetzers mit ihrer zweiten Doppelbindung in eine zweite wachsende Kette eingebaut werden, zunehmende Vernetzung eintreten.

Zur Klärung des Vernetzungsmechanismus wurden daher einige kinetische Versuche mit reinem Styrol einerseits, unter Zusatz von *m,m'*-Divinylazobenzol² und *p*-Divinylbenzol³ andererseits ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen erhalten.

Wie man sieht, werden bei Vernetzerzusatz am Anfang der Polymerisation Polymerisate gebildet, die sich in ihrer Grundviskosität nur wenig von den unter gleichen Bedingungen ohne Vernetzer entstehenden unterscheiden. Im Verlaufe der Polymerisation nimmt die Grundviskosität zu und schließlich entstehen, bei genügend hohem Vernetzergehalt, unlösliche, begrenzt quellbare Polymerisate, die allerdings immer noch mit Benzol extrahierbare, lösliche Anteile enthalten.

¹ Bezeichnen wir die Monovinylverbindung mit *M*, die Divinylverbindung mit *D*, die mit einer Doppelbindung bereits eingebaute Divinylverbindung mit *D*₁ und weiters die wachsenden Ketten je nach ihrem wachsenden Ende mit *KM*^{*}, *KD*^{*} und *KD*₁^{*}, so sind in unserem Fall (geringe *D*-Konzentrationen) vor allem die Wachstumsreaktionen: *KM*^{*} + *M*, *KM*^{*} + *D* und *KM*^{*} + *D*₁ von Bedeutung. Grundsätzlich kommen natürlich auch die analogen Reaktionen von *KD*^{*} und *KD*₁^{*} in Betracht.

² Dargestellt nach G. KOMPPA, Ber. dtsch. chem. Ges., Referate 26, 677 (1893).

³ Reines *p*-Divinylbenzol wurde mir von Herrn Dr. H. HOPFF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danke.

Tabelle II
Vernetzung mit *m,m'*-Divinylazobenzol und *p*-Divinylbenzol bei 130° C (thermisch)

Polymerisationsdauer, Stunden	0,75	5	
Ohne Vernetzer	Umsatz %	13,0	—
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,103	—
$2 \cdot 10^{-4}$ Mol <i>m,m'</i> -Divinylazobenzol/Mol			
Styrol	Umsatz %	13,7	71,2
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,106	0,160
$2 \cdot 10^{-4}$ Mol <i>p</i> -Divinylbenzol/Mol Styrol	Umsatz %	14,4	74
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$		0,105	0,143

Tabelle III
Vernetzung mit *p*-Divinylbenzol bei 65° C (Benzoylperoxyd-Anregung, $2,15 \cdot 10^{-4}$ Mol Benzoylperoxyd/Mol Styrol)

Polymerisationsdauer, Stunden	1,25	22
Ohne Vernetzer		
Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$	0,061	0,073
$2 \cdot 10^{-4}$ Mol Vernetzer/Mol		
Styrol Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$	0,064	0,10
$7,2 \cdot 10^{-4}$ Mol Vernetzer/Mol		
Styrol Grundviskosität des Polymerisats $[\eta]$	0,073	unlösliches Polymerisat

Damit ist bewiesen, daß der Einbau der beiden Vinylgruppen des Vernetzers bei der Wachstumsreaktion unabhängig voneinander erfolgt. Man ist daher nicht berechtigt, von vornherein die Zahl der Vernetzungsstellen gleich der Zahl der im Reaktionsgemisch vorhandenen Moleküle der Divinylverbindung zu setzen. Zur Ermittlung des vernetzenden Bruchteiles von Divinylverbindungen werden weitere kinetische Versuche ausgeführt.

J. W. BREITENBACH

I. Chemisches Laboratorium der Universität Wien,
den 7. März 1947.

Summary

The intrinsic viscosity of cross-linked copolymers of styrene and *m,m'*-divinyl-azobenzene or *p*-divinyl-benzene was measured for different degrees of polymerization.

It has been shown that the two vinyl groups of the cross-linking agent are taken up by growing chains, each one independently of the other.

The number of cross-linkages is not absolutely identical with the number of the molecules of divinyl compound, but is determined by the magnitude of the various rates of growth.

Über eine rotfluoreszierende, als Porphyrin anzusehende Substanz in den Augen von *Hirudo medicinalis*

Porphyrine sind, wie bekannt, in der Pflanzen- und Tierwelt weit verbreitet. Kleine Mengen finden sich in den verschiedensten Zellen und Geweben. Über ihre Funktion weiß man nichts Sicherstes¹.

Vielfach beschrieben, und auch *in vitro* untersucht, ist eine schädigende Wirkung der Porphyrine: Sie sind imstande, biologisches Material gegen Licht zu sensibilisieren. Diese oft deletären photodynamischen Effekte kennt man von zahlreichen, mit Porphyrin angefärbten Objekten.

Die Sensibilisierung durch Porphyrine könnte auch im natürlichen Geschehen eine Rolle spielen, das heißt bei der zweckdienlichen Aufnahme und Verwertung von Lichtreizen. Danach ist aber bisher noch nicht eingehend geforscht worden. Der photodynamische Vorgang müßte in einem solchen Fall derart «gelenkt» oder «gebändigt»² sein, daß keine Schäden auftreten.

Bei Untersuchung der Lichtsinnesorgane niederer Tiere mit Hilfe des Fluoreszenzmikroskops konnte ein Befund erhoben werden, der in die Richtung einer natürlichen Sensibilisierung durch Porphyrine weist.

Geprüft wurden die Augen von *Hirudo medicinalis*. Diese bestehen aus einer in das lockere Gewebe des Kopfteils eingesenkten zylindrischen (etwa 0,5 mm langen und etwa 0,2 mm breiten) Ansammlung von großen blasigen Zellen, den eigentlichen Sehzellen. Jedes Auge ist von einer dunklen Pigmenthülle umgeben: Das Licht kann nur von der durchscheinenden Epitheldecke her eindringen³.

Bei den Versuchen wurde in folgender Weise vorgegangen: Der Kopfteil eines narkotisierten Blutegels wird ohne jede Fixierung auf das Gefriermikrotom gebracht. Es werden – aus verschiedenen Gründen – nicht die einzelnen Schnitte, sondern nur die jeweils erhaltenen Anschnitte (d. h. also die frischen Schnittflächen des gesamten aufgefrorenen Präparats) im ultravioletten Auflicht betrachtet. Um genau einstellen zu können, ist der Tubus eines (Ultrapak)-Mikroskops mit einem besonderen Kreuztisch verbunden. Das konzentrierte ultraviolette Licht fällt von der Seite schräg auf den gefrorenen Anschnitt. Durch scharfes Abkühlen werden die Fluoreszenzercheinungen erheblich brillanter⁴. Das ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, unmittelbar auf dem Gefriertisch zu untersuchen.

¹ H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 2 (Pyrrolfarbstoffe), 1. Hälfte (1937), S. 158 ff. – Vgl. auch: H. SCHÜLKE Biochem. Z. 311, dort S. 146 (1941/42).

² E. MERKER, Naturwiss. 28, dort S. 627 (1940).

³ B. L. MAIER, Zool. Jb. (Abt. Anatomie) 5, 552 (1892). – R. HESSE, Z. wiss. Zool. 62, 671 (1897).

⁴ Vgl. H. KAUFMANN, Handbuch biol. Arbeitsmethoden (Herausg. von E. ABERHALDEN), Abt. II, Teil 1, S. 166 (1925). – M. HÄTINGER, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie (1937), S. 36, 44 und 164.

In den gefroren gehaltenen Sehzellen konnte bisher, unter verschiedenen Bedingungen, nichts Auffälliges beobachtet werden. Hingegen macht sich eine intensive rote Fluoreszenz bemerkbar, wenn man das Präparat ein- oder mehrmals kurz an der Oberfläche auftauen, und wieder gefrieren läßt. Der fluoreszierende Körper verläßt hierbei allem Anschein nach die dunklen Pigmentzellen; er diffundiert allmählich in die Sehzellen, und, in geringerem Ausmaß, auch in die Umgebung der Augen. Nach einiger Zeit sind alle Sehzellen angefärbt. Das übrige Gewebe des Kopfteils zeigt keinerlei rote, sondern nur eine intensive bläulich-grüne Fluoreszenz. Durch Alkali oder Säure (in geringer Konzentration) wird die rote Fluoreszenz nicht vernichtet. Der Farbton und die Helligkeit werden hierbei – seltsamerweise – nicht, oder wenigstens nicht augenfällig verändert. Mit der verwendeten Methode und mit den derzeit gegebenen Hilfsmitteln erscheint es indessen schwierig, geringfügige Unterschiede exakt zu bestimmen. Im Mikrospektralokular gibt das Fluoreszenzlicht (ohne Zusatz von Alkali oder Säure) einen Streifen im Rot, der von etwa 605–627 m μ reicht.

Die Menge des fraglichen Farbstoffes ist sehr klein. Es war deshalb bisher nicht möglich, ihn zu isolieren und damit einwandfrei zu identifizieren. Abgesehen von den Porphyrinverbindungen, sind natürliche, im tierischen Organismus vorkommende, rotfluoreszierende Körper bekanntlich recht selten. Oxydirtes Cytochrom¹ oder Bilicyanin² wird man im vorliegenden Fall ausschließen dürfen. Wenn nicht ein besonderer, im Augenblick nicht klassierbarer Farbstoff vorliegt, so darf angenommen werden, daß es sich um ein Porphyrin handelt. Dieser Körper würde spezifisch gerade in der Pigmenthülle der Augen abgelagert: beim Abbau des aufgenommenen Bluts durch *Hirudo* treten Porphyrine sonst nicht, oder zum mindesten nicht in größerer Menge auf.

Die als Porphyrin anzusehende Verbindung ist zwar primär nicht in den eigentlichen Sehzellen nachzuweisen; sie wird aber funktionell wohl kaum bedeutungslos sein. Porphyrine können, wie erwähnt, biologische Objekte gegen Licht empfindlich machen. Deshalb ist es recht wahrscheinlich, daß die rotfluoreszierende Substanz in der Pigmenthülle des *Hirudo*-Auges etwas mit der Aufnahme von Lichtreizen zu tun hat. G. BOEHM

Normal-anatomische Anstalt der Universität Basel, den 6. Mai 1947.

Summary

With the aid of the fluorescence microscope a redly fluorescing substance, which can be regarded as a porphyrine, is found in the pigment layer of the eyes of *Hirudo medicinalis*. As is well known, porphyrines are able to sensitize biological objects to light. It may be assumed, therefore, that the pigment in question plays a part in the perception of light stimuli.

¹ C. LICHTENTHALER, Le cytochrome et la respiration cellulaire (1944), S. 55.

² J. U. T. GILLMAN und S. BRENNER, Nature 156, 689 (1946).

³ T. FUKUI, Z. vergl. Physiol. 4, 201 (1926).

Etude électrophorétique des variations de composition d'extraits musculaires de Lapin sous l'influence de la fatigue et de la contracture par le monobromacétate de soude

On sait que, dans certaines conditions, on extrait moins de protéines d'un muscle fatigué que d'un muscle