

Pour purifier la lawsone contenue dans les culots de centrifugation, ces derniers sont dissous dans de l'eau. La solution est acidifiée par HCl et le précipité repris par de l'eau bicarbonatée à chaud. Après filtration, lavage à l'éther et réacidification, il se sépare 6 g de lawsone. F. 188°. Une sublimation sous vide permet d'obtenir des cristaux jaunes, F. 194°, identiques en tous points à la 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone préparée selon FIESER.

D. MOLHO et C. MENTZER

Laboratoire de chimie biologique de la Faculté des sciences, Lyon, le 1^{er} octobre 1949.

Zusammenfassung

Zur Darstellung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) kann man 2-Methoxynaphthalin direkt mit Chromsäureanhydrid oder Bleitetracetat in essigsaurer Lösung oxydieren. Das so erhaltene 2-Methoxy-1,4-naphthochinon kann leicht (nach FIESER) zum 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon entmethyliert werden. Leider sind die Ausbeuten dieser Verfahren gering. Eine bessere und praktischere Methode zur Darstellung dieser Verbindung besteht in der Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf α -Naphthol in wässriger, alkalischer Lösung. Dabei fällt das Natriumsalz des Lawsons als unlöslicher Niederschlag aus, und das Lawson kann auf diese Weise in reinem Zustand erhalten werden.

Über den Feinbau der Zellulose

Seit längerer Zeit wird die Zellulose zur Ergründung ihrer Depolymerisation und Feinstruktur von SVEDBERG und Mitarbeitern systematisch untersucht. Entsprechende zusammenfassende Darstellungen hat SVEDBERG laufend in Vorträgen gegeben¹.

Die Polymolekularität von nitrirten depolymerisierten Zellulosen untersuchte RÄNBY² eingehend mit Hilfe von fraktionierten Fällungen, kombiniert mit ultrazentrifugalen, osmotischen, viskosimetrischen und Diffusionsmessungen. Die hieraus resultierenden Frequenzkurven von technischen Zellulosen (Sulfit- und Sulfatzellstoff) und Baumwolle zeigten neben dem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von 1000–3000 kleinere Maxima bei einem DP von 70–100 und ungefähr 200.

Bei Depolymerisationsversuchen mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze, wie sie auch NICKERSON und HABRLE³ ausführten, kann festgestellt werden, daß nach einem anfänglich raschen Abbau der weitaus größte Anteil einen DP von ungefähr 100 Glukoseeinheiten (was einer Moleküllänge von ca. 500 Å entspricht) aufweist (Abb. 1). Neben dieser Hauptkomponente ergeben die Frequenzkurven ein kleineres Maximum bei einem DP von ungefähr 200. Nach längeren Hydrolysezeiten wird lediglich der Anteil mit größerem Molekulargewicht zugunsten der Hauptkomponente verringert.

Die Vermutung lag nahe, daß dieses Ergebnis in Zusammenhang mit den strukturellen Regelmäßigkeiten in der Zellulosewand steht und bei der angewandten

partiellen Hydrolyse die Mizellen (= gittermäßig geordnete Bezirke)¹ freigelegt werden, welche schon vor vielen Jahren SCHERRER³ sowie HERZOG und JANCKE⁴ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen postulierten⁵. Die später von HENGSTENBERG und MARK⁶,

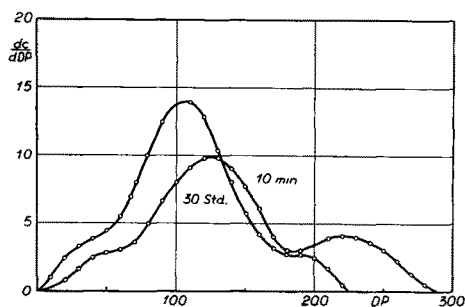


Abb. 1. Frequenzkurven von Baumwolle, 10 Min. und 30 Stdn. mit 2,5 n Schwefelsäure hydrolysiert (Ultrazentrifugierung der fraktionierten Nitrate).

ferner von KRATKY, SEKORA und TREER⁷ röntgenographisch ermittelten Dimensionen der geordneten Bezirke, ergaben eine Dicke von ca. 60 Å und eine Länge von 600 Å als untere Grenze.

Die Vermutung, wonach die Mizellen der Zellulose isolierbar sind, konnte in der Folge durch elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden.

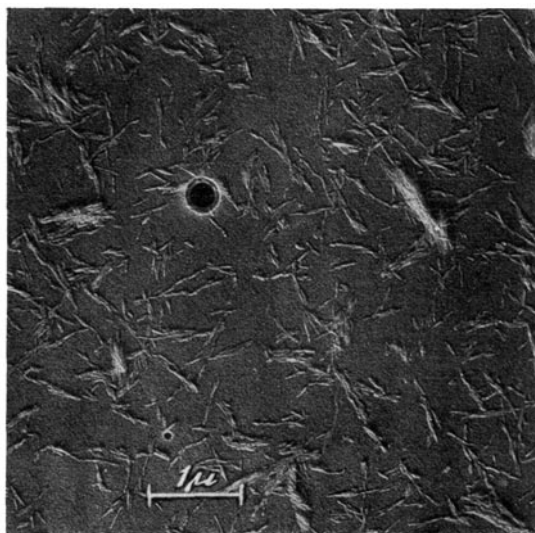


Abb. 2. Hydrolysierte Holzzellulose (12 Stdn. mit 2,5 n Schwefelsäure), präpariert auf anoxydierter Berylliummembran, beschattet mit Goldmanganin.

¹ T. SVEDBERG, Svensk Papperstidning 45, 444 (1942); Cellulosechemie 21, 57 (1943); J. Phys. Coll. Chem. 51, 1 (1947); Svensk Papperstidning 52, 157 (1949).

² Referiert von P. O. KINELL und B. G. RÄNBY in: *Advances in Colloid Science*, Vol. III, im Druck (New York).

³ R. F. NICKERSON und J. A. HABRLE, Ind. Eng. Chem. 39, 1507 (1947).

¹ Wir wollen uns an die von FREY-WYSSLING² eingeführte Definition halten, wonach die geordneten Gitterbezirke in einem submikroskopischen Gelgerüst, wie es bei der Zellulose vorliegt, nicht als «Kristallite», sondern «Mizellen» bezeichnet werden.

² A. FREY-WYSSLING, *Protoplasma* 25, 261 (1936).

³ P. SCHERRER, in: R. ZSIGMONDYS *Lehrbuch der Kolloidchemie* (Leipzig 1920), S. 387.

⁴ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 2162 (1920).

⁵ Auch R. F. NICKERSON und J. A. HABRLE i. c. haben angenommen, daß der von ihnen bei hydrolytischer Spaltung gefundene Grenzpolymerisationsgrad von 280 Glukoseeinheiten den Längen der Mizellen in der Faser entsprechen.

⁶ J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. 69, 271 (1928).

⁷ O. KRATKY, A. SEKORA und R. TREER, Z. Elektrochem. 48, 587 (1942).

Elektronenmikroskopisch kann nach bestimmten Hydrolysezeiten und geeigneter Präparation festgestellt werden, daß der Hauptteil aus Stäbchen mit Längen von 500–600 Å und Dicken von 50–100 Å besteht, freiliegend und in kleinen Aggregaten vereinigt (Abb. 2 und 3)¹. Die Zellulosemizellen gelangten als stabile wässrige Sole zur Präparation^{2,3}.

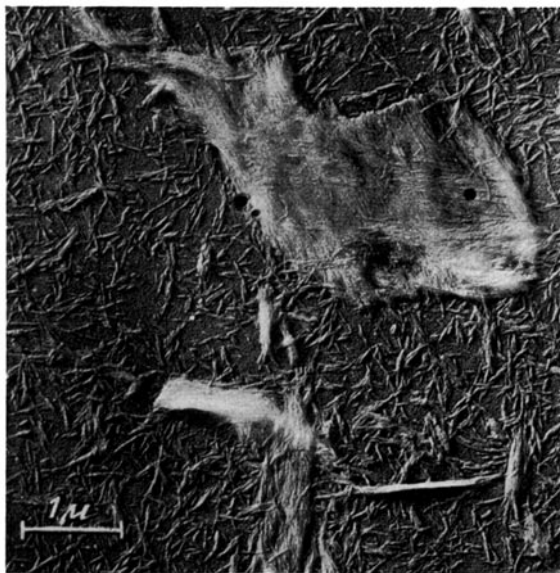


Abb. 3. Hydrolysierte Holzzellulose (12 Stdn. mit 2,5 n Schwefelsäure), präpariert auf anoxydierter Berylliummembran, beschattet mit Goldmanganin.

Nach dem erfolgten anfänglich raschen hydrolytischen Abbau der nativen Zellulose, wie er außer der Ermittlung der Polymerisationsgrade der nitrierten Spaltprodukte auch aus dem Substanzverlust und aus viskosimetrischen Messungen an Solen selbst hervorgeht, kann nach weiter ausgedehnten Hydrolysezeiten ebenfalls morphologisch keine sichtbare Veränderung festgestellt werden.

Nach FREY-WYSSLING⁴ besteht die Zellulosefaser aus einem kohärenten submikroskopischen Mizellargerüst. Es kommt dadurch zustande, daß die langen Zellulosemoleküle, aus welcher die Faser aufgebaut ist, stellenweise zu gittermäßig geordneten Bezirken (Mizellen) zusammentreten. Die Fadenmoleküle durchziehen meist mehrere Mizellen und dazwischenliegende amorphe⁵ Bereiche. Der Zusammenhalt der sich so bildenden Mizellar-

stränge kann dadurch erfolgen, daß Molekülfäden in benachbarte Stränge übergehen.

Wie früher bereits FREY-WYSSLING, HEUBERGER, MÜHLETHALER und WUHRMANN^{1,2,3}, untersuchten wir ebenfalls elektronenmikroskopisch mit Ultraschall dispergierte Zellulosefasern (Baumwolle und Holzzellulose). Wir teilen mit diesen Forschern die Ansicht, nach welcher die gröberen Faserspaltstücke, die neben Fäden mizellarer Dimensionen an ihren Aufnahmen auftreten, nicht individueller Natur sind. Wir können zudem zeigen, daß sämtliche Spaltstücke verschiedenster Durchmesser, aus Bündeln von Mizellarsträngen bestehen (Abb. 4). An dispergierter Baumwolle vermochten wir ebenfalls keine Stränge mit geringerer Dicke als 50–100 Å feststellen.

Durch die hydrolytische Einwirkung können an nicht aufgelösten Faserbruchstücken die Mizellen in ihrer ursprünglichen Lagerung in den Mizellarsträngen bzw. der Faserwand instruktiv sichtbar gemacht werden (Abb. 3).

Nach WUHRMANN, HEUBERGER und MÜHLETHALER¹ ist, auf Grund ihrer Resultate bei Ultraschalluntersuchungen, die röntgenographisch ermittelte Dicke der Mizellen «lediglich als Ausdruck eines Maximums in einer flachen Häufigkeitskurve aufzufassen, die alle möglichen Bündeldurchmesser von der Dicke einer einzigen Zellulosekette bis zum Durchmesser von weit über 100 Å erfaßt». Gestützt auf unsere Ergebnisse dürfen wir sagen, daß diese Auffassung heute nicht mehr gelten kann.



Abb. 4. Ultraschallte Baumwolle, beschattet mit Palladium und Goldmanganin.

Zur strukturellen Untersuchung der Hydrolyseprodukte wurden Debye-Scherrer-, Guinier- und Elektronenbeugungsdiagramme hergestellt. Ein Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme von sorgfältig desorientierter nativer Zellulose und Mizellprodukten zeigt, daß dieselben Reflexe auftreten. Das Diagramm der nativen Zellulose weist gegenüber dem Mizellendiagramm eine

¹ Auch E. HUSEMANN und A. CARNAP, J. makromol. Chem. 1, 16 (1943), Naturwiss. 32, 79 (1944), untersuchten hydrolytisch abgebaute Zellulosefasern elektronenmikroskopisch. Trotzdem die Hydrolyse von Holz- und Baumwollzellulose bis zu DP-Werten von 100–200 getrieben wurde, stellten sie lediglich eine Anhäufung von Partikeln mit Längen von 2000–2500 Å fest. Es darf angenommen werden, daß es sich dabei um Mizellaggregate handelte und das Auflösungsvermögen nicht genügte, um die Mizellen sichtbar zu machen.

² Über die Herstellung und Eigenschaften der Sole hydrolysierte Zellulose berichtet RÅNBY in Acta chem. Scand.

³ Über die angewendete Präparationsmethodik zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Zellulosemizellen berichten RIBI und RÅNBY gleichzeitig in dieser Zeitschrift.

⁴ A. FREY-WYSSLING, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938).

⁵ Wir möchten darauf hinweisen, daß bei der Mizellarstruktur neben echt-amorphen und echt-kristallinen Bereichen auch parakristalline (Zwischenzustände) anzunehmen sind.

¹ K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER, Exper. 2, 105 (1946).

² A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, Textile Research J. 17, 32 (1947).

³ K. MÜHLETHALER, Die makromolekulare Chemie 2, 143 (1948).

etwas größere Untergrundschwärzung und eine wenig verminderte Intensität der Interferenzen auf (Abb. 5).

Um die beiden Diagramme in bezug auf die Intensität der Reflexe und der Untergrundschwärzung miteinander vergleichen zu können, mußten zu ihrer Herstellung sorgfältig gleiche Versuchsbedingungen eingehalten werden. Die Präparate wurden zu Stäbchen von übereinstimmender Breite und Schüttdicke gepreßt, in gleicher Kamera mit derselben Intensität der Strahlung während gleichen Zeiten geröntget und schließlich die Filme gleich entwickelt und photometriert.

Dieses Ergebnis kann so gedeutet werden, daß bei der angewandten Behandlung der Zellulose mit verdünnter Schwefelsäure, Mizellenverknüpfende amorphe Anteile entfernt werden. Da der Diagrammunterschied, trotz einem Substanzverlust von nur 8%, erhalten wird, ist auch eine Rekristallisationserscheinung nicht auszuschließen¹.

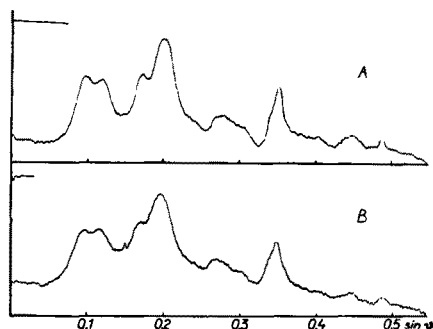


Abb. 5. Photometerkurven von Debye-Scherrer-Aufnahmen. A Hydrolysierte Baumwolle (2 Stdn. mit 2,5 n H_2SO_4). B Native Baumwolle (desorientiert).

Vor kurzer Zeit haben HERMANS und WEIDINGER² durch Intensitätsmessungen an Röntgendiagrammen die kristallisierten Anteile in nativen und regenerierten Zellulosefasern quantitativ erfassen können. Für Baumwolle berechneten sie beispielsweise eine Kristallinität von 70%.

Die Auswertung der Debye-Scherrer-, Guinier- und Elektronenbeugungsaufnahmen der verschiedenen Mizellpräparate (mercerisierter und unmercerisierter Baumwolle und Holzzellulose) führte zu denselben Gitterdimensionen, wie sie bisher von mehreren Forschern aus den Faserdiagrammen der entsprechenden Zellulosen ermittelt wurden.

Besonders leicht sind die Hydrolyseprodukte der Elektronenbeugung zugänglich. Es werden scharfe linienreiche Diagramme erhalten, welche sich zur Auswertung besser als die Röntgenaufnahmen eignen.

Entsprechende Untersuchungen an Viskose sind im Gange. Wir können aber jetzt schon darauf hinweisen, daß bei der Einwirkung mit verdünnter Schwefelsäure auch hier, nach einer anfänglich raschen Depolymerisation, eine Anreicherung von Mizellen erfolgt. Aus der qualitativen Betrachtung der Röntgendiagramme geht hervor, daß die Dimensionen dieser kristallisierten Teilchen kleiner sein müssen. Kleinere Dimensionen erhielten HENGSTENBERG und MARK³ auch bei der röntgenographischen Teilchengrößermittlung an Faserdiagrammen von Kunstseide. KRATKY⁴ weist darauf hin,

daß die Größe dieser Mizellen stark von den Herstellungsbedingungen der Faser abhängt.

Prof. THE SVEDBERG danken wir für wertvolle Diskussionen und sein reges Interesse, das er unserer Arbeit laufend entgegenbrachte.

Für die röntgenographischen Untersuchungen stellte uns Prof. GUNNAR HÄGG in liebenswürdiger Weise seine Röntgenapparate zur Verfügung. Wir möchten ihm wie auch seinen Mitarbeitern, welche uns stets in zuvorkommender Weise behilflich waren, bestens danken.

Schließlich danken wir auch den schwedischen Zellulosefirmen Billeruds AB, Mo och Domsjö AB, Stora Kopparbergs Bergslags AB, Svenska Cellulosa AB und Uddeholms AB für ihre großzügige finanzielle Unterstützung.

B. G. RANBY und ED. RIBI

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden, den 25. August 1949.

Summary

The frequency curves of many cellulose samples contain common maxima for DP-values of 70–100 and 200. After a strong degradation most of the cellulose accumulates at a DP of about 100. This tendency is shown to be caused by the crystallinity of the cellulose walls. The crystalline areas, the micelles, have been isolated as an aqueous colloidal solution, and in the electron microscope they are found to be rod-like particles with a length of 500–600 Å and a width of 50–100 Å. These results are in agreement with earlier X-ray investigations. Electron and X-ray diffraction studies have proved that the crystalline structure and the lattice dimensions of the isolated micelles are exactly the same as those of the fibre cellulose. After treatment with ultrasonic waves, an electron microscope investigation has demonstrated that the whole cellulose fibre is built up of elementary fibrils (micellar strings) of the same thickness as the micelles.

Zum qualitativen Nucleoproteingehalt und zur Morphologie der Mitochondrien

(Phasenmikroskopische Untersuchungen)

Die Untersuchungen von OPIE und LAVIN¹ an gefärbten Schnitten und die von uns² früher mitgeteilten phasenmikroskopischen Befunde ergaben übereinstimmend mit den chemischen Untersuchungen von BENSLEY u. a., daß das Protein der Mitochondrien fast ausschließlich Ribonucleoprotein ist. MONNÉ³ dagegen bestreitet das Vorkommen wesentlicher Mengen dieses Proteins in den Mitochondrien und glaubt, daß Verunreinigungen mit Chromidien zu falschen chemischen Resultaten geführt hätten. Es schien uns deshalb gegeben, Versuche mit Reinenzymen vorzunehmen, und zwar nach der von uns entwickelten Methode, wobei die Einwirkung unter phasenmikroskopischer Kontrolle der Mitochondrien durchgeführt werden kann. Wir hofften damit, einerseits den Einwurf von MONNÉ zu prüfen, und da andererseits gezeigt werden konnte², daß das Mitochondrion zum mindesten aus zwei Komponenten, dem Körper und der Membran, besteht, interessierte uns weiter die Frage der Lokalisation des Nucleoproteins in diesen Elementen.

¹ E. L. OPIE und G. I. LAVIN, J. Exper. Med. 84, 107 (1946).

¹ F. C. BRENNER, V. FRILETTE und H. MARK, J. Amer. Chem. Soc. 70, 877 (1948), haben auf Grund von Dichtemessungen an hydrolysierte Zellulose eine Rekristallisation angenommen.

² P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, J. Applied Phys. 19, 491 (1948); J. Polymer Science 4, 135, 145 (1949).

³ J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. 69, 271 (1928).

⁴ O. KRATKY, Z. angew. Chem. 53, 153 (1940).

² H. U. ZOLLINGER, Amer. J. Pathol. 24, 569 (1948); Schweiz. Z. Pathol. 11, 617 (1948).

³ L. MONNÉ, Exper. 2, 153 (1946).