

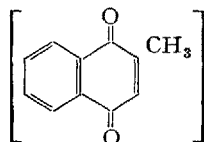
Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Kontraktiler Redox-System bestehend aus reinem Polyvinylalkohol in Gegenwart von 2-Methylnaphtochinon-1,4

Vor einiger Zeit wurde von KUHN und RAMEL¹⁻³ ein kontraktiler Redox-System beschrieben, welches im wesentlichen aus einem Copolymerisat von Allylalloxan und Vinylalkohol bestand. Bei der Fortführung und Variation der Versuche wurde die unerwartete Feststellung gemacht, dass schon reiner, bzw. käuflicher Polyvinylalkohol unter ähnlichen Bedingungen wie das genannte Copolymerisat durch Einwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln in reversibler Weise zur Dilatation und Kontraktion gebracht werden kann.

Zur Herstellung der Folien wurde eine 5%ige Polyvinylalkohol-Lösung (käufliches Elvanol) in solcher Schicht auf eine nivellierte Glasplatte gegossen, dass beim Abdunsten des Wassers bei Zimmertemperatur eine feste Schicht von etwa 10^{-2} cm Dicke erhalten wurde. Die Folie, welche sich von der Unterlage leicht abziehen lässt, wurde während 30 min auf 120°C erwärmt und dadurch wasserlöslich, jedoch in Wasser beschränkt quellbar gemacht. Das Bad, in welches Streifen solcher Folien von etwa 5 cm Länge und 0,5 cm Breite hineingebracht wurden, bestand aus einer 0,1 n Na-Acetat-Pufferlösung (pH = 5), welcher auf je 50 cm³ etwa 100 mg 2-Methylnaphtochinon der Firma Hoffmann-La Roche AG., Basel, zugesetzt

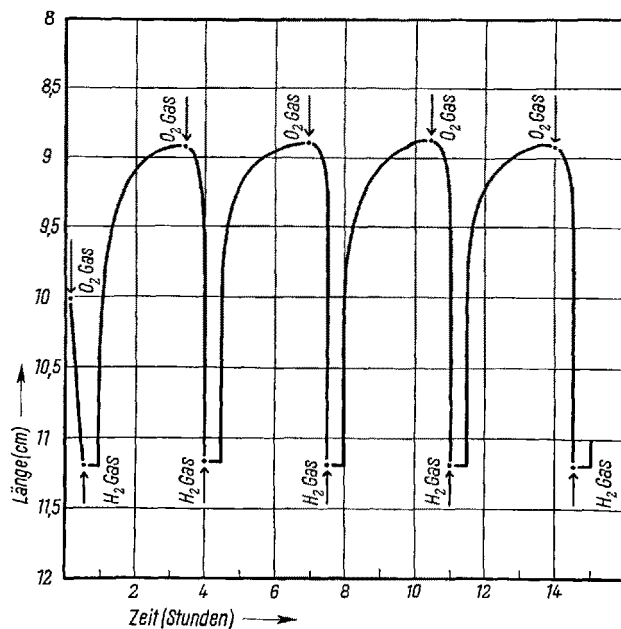


2-Methylnaphtochinon = Vitamin K

wurde, sowie etwa 50 mg eines Katalysators, welcher aus 10% Pt enthaltender Aktivkohle bestand. Leitet man durch dieses System unter Luftausschluss abwechselnd O₂- und H₂-Gas hindurch, so zeigt der Gelstreifen ebenso abwechselnd eine Dilatation und Kontraktion. Die beobachteten Längenänderungen, welche etwa 20% der Länge der gequollenen Folie betragen, sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Kontraktion, welche sich beim Einleiten von H₂-Gas ausbildet, erfolgt in einer Zeitspanne von etwa 2-3 h, die Dilatation, welche beim Einleiten von O₂-Gas zustande kommt, im Verlauf von etwa 30 min.

Die Vorgänge, welche sich bei dieser reproduzierbaren Dilatation und Kontraktion abspielen, sind im einzelnen noch nicht völlig geklärt. Es konnte sichergestellt werden, dass es sich um einen Redox-Vorgang handelt, indem eine im Acetattuffer befindliche PVA-Folie in Gegenwart von

Pt in erheblichem Masse 2-Methylnaphtochinon zu Methylnaphtohydrochinon reduziert, welches letzteres sich im Gemisch nachweisen lässt. Ob diese Reduktion des PVA durch ein Vorhandensein von Carbonyl-Gruppen, von einzelnen vorliegenden oder von konjugierten Doppelbindungen, also durch Abweichungen der Zusammensetzung des PVA von der theoretischen Formel bedingt ist, steht noch offen. Dass solche Gruppen (C=O-Gruppen und Doppelbindungen) im käuflichen PVA in nachweisbarem Ausmasse vorhanden sind, ist vor einiger Zeit durch Untersuchung des Ultraviolett-Absorptionsspektrums von CLARKE und BLOUNT nachgewiesen worden⁴. Auch von uns selbst an dem von uns benützten PVA durchgeführte Messungen zeigten die für die genannten Gruppen charakteristischen Absorptionsmaxima bei 285, 215 und 192,5 mμ.



Längenänderung eines aus Polyvinylalkohol bestehenden Gelfadens, bei abwechselnder Einwirkung von H₂- und O₂-Gas

Einbettungsflüssigkeit: n/10 Acetattuffer mit Pt-Katalysator und 2-Methylnaphtochinon-1,4.

Ordinate: Länge des Fadens

Abszisse: Zeit in h. Die Zeitpunkte, in welchen mit dem Einleiten von H₂-Gas bzw. von O₂-Gas begonnen wurde, sind durch Pfeile kenntlich gemacht

Indem die vorstehend genannten Versuchsbedingungen variiert wurden, konnte weiter festgestellt werden, dass die Kontraktion und Dilatation der Folien ausbleibt, wenn das 2-Methylnaphtochinon durch Benzochinon, durch Cyclohexandion-1,4 oder durch Alloxan ersetzt wird.

¹ A. RAMEL, Diss. Basel (1957).

² W. KUHN, A. RAMEL und D. H. WALTERS, Angew. Chemie 70, 58, 314 (1958); Chimia 12, 123 (1958); Fourth International Congress of Biochemistry (Wien 1958), Vol. 9, 174 (1959) [Pergamon Press, London].

³ W. KUHN, Nature 182, 762 (1958); Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. math.-nat. Kl. 1958, 543 (Abhandl. 2).

⁴ J. T. CLARKE und E. R. BLOUNT, J. Polymer Science 1, 419 (1946). - Siehe auch: M. MATSUMOTO, K. IMAI und Y. KAZUSA, J. Polymer Science 23, 426 (1958). C. S. MARVEL und G. E. INSKEEP, J. Amer. chem. Soc. 65, 1710 (1943). G. TAKAYAMA, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 59, 1432 (1956). - H. STAUDINGER und H. WARTH, J. prakt. Chem. 153, 277 (1940).

Ebenso blieben die Längenänderungen aus, wenn der Na-Acetatpuffer durch einen Dimethyl-ammoniumacetatpuffer⁵ vom selben pH (pH = 5) ersetzt oder wenn der Pt-Katalysator oder das Methylnaphtochinon weggelassen wurde.

Parallel zu den aus reinem PVA hergestellten Folien wurden weiterhin die aus dem Kopolymer von PVA und Allylalloxan hergestellten Folien untersucht. Sie zeigen hinsichtlich des Auftretens der Kontraktion und Dilatation ein ähnliches Verhalten wie die aus reinem PVA hergestellten Lamellen.

Sowohl bei der aus dem Kopolymer wie bei der aus reinem PVA hergestellten Folie wurde als Gegenstück zu der an der unbelasteten Folie durch Redox-Vorgänge bewirkten Längenänderung festgestellt, dass bei rein mechanischer Dehnung der teilweise oxydierten Folie eine Änderung des Redox-Potentials in der mit der Folie im Gleichgewicht stehenden Einbettungsflüssigkeit eintritt⁶. Die Potentialänderung, welche in einem bestimmten Fall 20 mV betrug, steht in Parallele zur bei mechanischer Dehnung eines pH-Muskels in der Einbettungsflüssigkeit auftretenden pH-Änderung. Sie gewährleistet die quantitative Umwandlung, hier von Redox-Energie, in mechanische Energie durch das kontraktile redoxempfindliche System.

W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN
und D. H. WALTERS

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel,
16. Dezember 1959.

Summary

Crosslinked foils of pure (commercial) polyvinylalcohol, swollen in an acetate-puffer (pH = 5), in presence of 2-methylnaphtochinon 1,4 and platinum are found to act as redox-muscles contracting and dilating when treated with hydrogen and oxygen.

Mechanical stretching of the filaments is associated with a shift of the redox-potential.

⁵ in welchem nicht nur das 2-Methylnaphtochinon und Hydrochinon, sondern auch das Alloxan und die Dialursäure löslich sind. [Über letzteres siehe: O. PRIOTY und C. FINCKH, Ann. Chim. 333, 65 (1904)].

⁶ Vorläufige Mitteilung hierüber siehe: W. KUHN, Prinzip der Erzeugung mechanischer Energie durch makromolekulare Systeme (Vortrag am Internationalen Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden am 12. 10. 1959), Makromolekulare Chemie 1960, im Erscheinen.

Über die Reaktion

des 5,5-Diphenylglykocyamidins und seiner N-Alkylderivate mit Ammoniak und Aminen¹

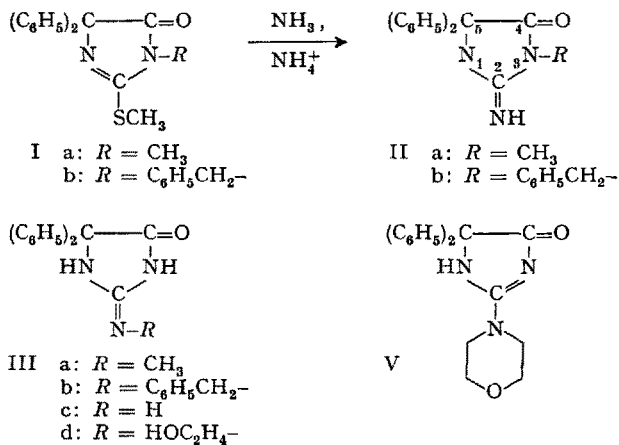
Bei der Darstellung des 3-Methyl- und 3-Benzyl-5,5-diphenylglykocyamidins (IIa,b) durch Ammonolyse des 1-Methyl- bzw. 1-Benzyl-2-methylmercapto-4,4-diphenyl-2-imidazolin-5-ons (Ia, b) in Gegenwart von Ammoniumsalzen³ isolierten wir als Nebenprodukt in beiden Fällen

¹ 7. Mitteilung über Hydantoine, Thiohydantoine und Glykocyamidine².

² 6. Mitteilung: K. LEMPert, Magyar Tudományok Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei [Ber. Ung. Akad. Wiss., Kl. Chem. Wiss.] 12, 59 (1959). – Chem. Reviews 59, 667 (1959).

³ K. LEMPert und J. BREUER, Chem. Ber. 92, 1710 (1959). – K. LEMPert, J. BREUER und M. LEMPert-SRÉTER, Chem. Ber. 92, 235 (1959).

verschiedentlich in etwa 10%iger Ausbeute die am N² substituierten isomeren Verbindungen IIIa und b, welche wir für sekundäre Umlagerungsprodukte von IIa bzw. IIb hielten.



Um diese Hypothese zu bestätigen und eventuell gleichzeitig einen präparativ gangbaren Weg von Verbindungen des Typs II zu solchen des Typs III zu erschliessen, haben wir IIa und IIb unter verschiedenen Reaktionsbedingungen der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und/oder Ammoniumsalzen unterworfen.

Durch 4–9stündiges Erhitzen von IIa oder b mit 4 bis 19 Mol alkoholischem Ammoniak auf 110–140°C wurden diese Verbindungen nicht verändert, woran auch die Zugabe von Ammoniumjodid (3 M) nichts änderte. Die Zugabe von Ammoniumacetat (2 M) führte jedoch zur partiellen Umlagerung, zum Beispiel im Falle der Benzylverbindung nach 4 h zu 30–50% IIIb. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer konnte die Ausbeute an umgelagertem Produkt nicht erhöht werden, da sich statt und auf Kosten dessen sowohl aus IIa als auch aus IIb das N-desalkylierte Produkt, 5,5-Diphenylglykocyamidin (IIIc) bildete. (Optimale Reaktionsbedingung: 24–72stündiges Erhitzen mit 15 M alkoholischem Ammoniumacetat im Bombenrohr auf 110°C, Ausbeute 85–95%). Im Einklang damit wurden auch IIIa und IIIb unter den genannten Reaktionsbedingungen in 82–95%iger Ausbeute zu IIIc desalkyliert.

Als Mechanismus dieser Reaktionen schlagen wir gemäss untenstehendem Schema eine vorübergehende Aufspaltung des Cyamidinringes, sodann erneuten Ringschluss vor, wobei sich – bei genügend langer Reaktionsdauer – an den intermediär gebildeten Glykocyamin-amiden (IV) eine langsamer als die Rezyklisation verlaufende Transguanylierung abspielen kann; demnach soll es sich bei diesen Reaktionen nicht um wahre Alkylwanderungen bzw. Desalkylierungen handeln.

Der vorgeschlagene Mechanismus soll mit Hilfe ¹⁵N-markierter Verbindungen streng bewiesen werden, es liegen jedoch bereits experimentelle Befunde vor, die ihn wahrscheinlich machen, nämlich einerseits die Beobachtung, dass der dem Cyamidinring nahe verwandte Hydantoinring mittels alkoholischen Ammoniaks sowohl aufgespalten⁴ als auch geschlossen⁵ werden kann; und andererseits unsere weiter unten beschriebenen Versuche, nach welchen sich unter den Bedingungen der «N-Desalkylierungen» auch «N-Alkylierungen» (sogar mittels Morpholin) und «N-Umalkylierungen» verwirklichen lassen.

⁴ C. GRANACHER und G. WOLF, Helv. chim. Acta 10, 799 (1927). – R. LOQUIN und V. CERCHEZ, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 309 (1931).

⁵ C. HARRIES, Liebigs Ann. Chem. 361, 69 (1908).