

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

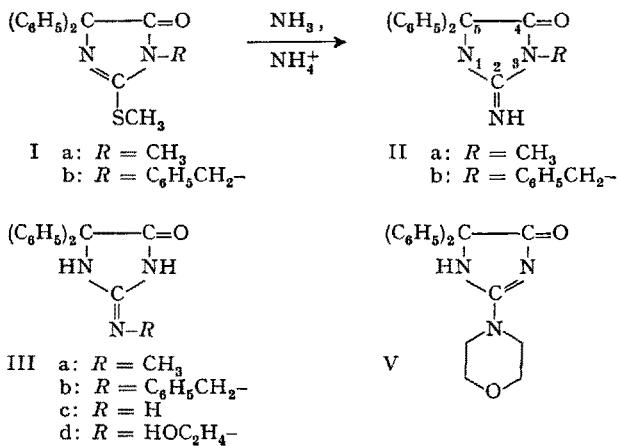
Crosslinked foils of pure (commercial) polyvinylalcohol, swollen in an acetate-puffer (pH = 5), in presence of 2-methylnaphtochinon 1,4 and platinum are found to act as redox-muscles contracting and dilating when treated with hydrogen and oxygen.

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. PRLOTY und C. FINCKH, Ann. Chim. 33, 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.

verschiedentlich in etwa 10%iger Ausbeute die am N² substituierten isomeren Verbindungen III a 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 Zugebung von Ammoniumjodid (3 M) nichts änderte. Die Zugebung 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-Diphenylglykocyanimidin (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 intermedial gebildeten Glykocyan-amiden (IV) eine langsamer als die Rezyklierung 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 eincrsits die Beobachtung, dass der dem Cyamidinring nahe verwandte Hydantoinring mittels alkoholischen Ammoniaks sowohl aufgespalten⁴ als auch geschlossen⁵ werden kann; und anderseits 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. LOCQUIN und V. CERCHEZ, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 309 (1931).

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

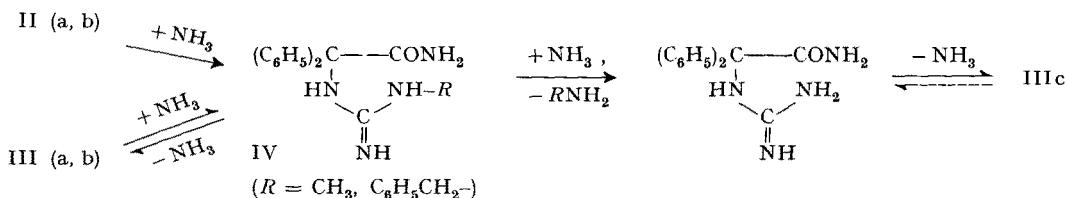
Über die Reaktion des 5,5-Diphenylglykocyanimids und seiner N-Alkylderivate mit Ammoniak und Aminen¹

Bei der Darstellung des 3-Methyl- und 3-Benzyl-5,5-diphenylglykocyanimids (IIa, b) durch Ammonolyse des 1-Methyl- bzw. 1-Benzyl-2-methylmercapto-4,4-diphenyl-2-imidazolin-5-ons (Ia, b) in Gegenwart von Ammoniumsalzen² isolierten wir als Nebenprodukt in beiden Fällen

¹ 7. Mitteilung über Hydantoin, Thiohydantoin und Glykocyanimide².

² 6. Mitteilung: K. LEMPERT, Magyar Tudományos 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).



So wird IIIc bei 3–4tägigem Kochen seiner butanolischen Lösung mit 11 M Benzylamin oder dessen Hydrojodid oder Acetat sowie dem Acetat des Äthanolamins oder des Morpholins in 75–90%iger Ausbeute zu IIIb, IIId⁶, bzw. 2-Morpholino-5,5-diphenyl-2-imidazolin-4-on (V)⁷ «alkyliert» und weiterhin IIIb mittels Äthanolaminacetat in 91%iger Ausbeute zu IIId «umalkyliert». Diese Reaktionen eröffnen somit zugleich einen auch präparativ gangbaren Weg für die «Alkylierung» des 5,5-Diphenylglycocyamidins am N².

JUDITH BREUER und K. LEMPERT

Institut für Experimentelle Medizin der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Abteilung für Pathophysiologie, Budapest, 4. August 1959.

Summary

5,5-Diphenylglycocyamidines bearing an alkyl group in position 3 are partly rearranged to the corresponding N²-alkyl derivatives on heating with alcoholic ammonia in the presence of ammonium acetate. Prolonged heating with ammonium acetate leads to N-dealkylation both of N³- and N²-alkyl derivatives. 5,5-Diphenylglycocyamide in turn is mono- or dialkylated at N² on heating with the acetates of primary and secondary amines respectively. A mechanism for these reactions is proposed.

⁶ H. C. CARRINGTON und W. S. WARING, J. chem. Soc. 1950, 365.

⁷ P. CHABRIER et al., C. R. Acad. Sci., Paris 237, 1531 (1953).

Observations sur le fuseau, au cours de la méiose dans *Listera ovata*, au moyen de la microradiographie

La microradiographie par contact¹ a été pratiquée sur des coupes d'anthères en méiose d'une Orchidée commune *Listera ovata*, sous une tension d'anode de 800 à 1000 volts. Le matériel consistait en tranches de 4 μ d'épaisseur. Le principe physique de la méthode conditionne son utilisation: absorption différentielle d'un rayonnement pénétrant produisant des ombres dont l'opacité est proportionnelle à la densité de la matière traversée. Ces observations ont eu pour objet l'étude du fuseau et son comportement structural en anaphase I.

Durant toute la *prophase*, les chromosomes et le nucléole sont les seuls éléments absorbants dans le noyau, la caryolymphe homogène et très transparente contraste fortement avec le cytoplasme beaucoup plus dense et à structure finement réticulée. En *métaphase*, la microradiographie permet de distinguer dans la cellule une zone périphérique de cytoplasme et une zone centrale

occupée par le fuseau et les chromosomes. Le fuseau apparaît très absorbant et construit selon une architecture précise: des fibres relient individuellement les chromosomes aux pôles (Fig. 1, 2, 3). Ce sont les «fibres chromosomiques» telles qu'elles ont été décrites par les cytologistes^{2,3}. La région polaire particulièrement dense paraît comme enracinée dans le cytoplasme qui l'entoure et même prendre appui par des structures fibreuses sur la face interne de la membrane. L'absorption relativement forte des fibres fusoriales est d'autant plus remarquable qu'elles n'ont qu'une épaisseur faible par rapport à celles de la tranche cellulaire radiographiée et qu'il s'agit de structures éphémères. On peut en conclure que leur édification s'est accompagnée d'une importante concentration de matière. Contrastant fortement avec les fibres fusoriales, l'espace qu'elles englobent est non absorbant, apparemment sans structure

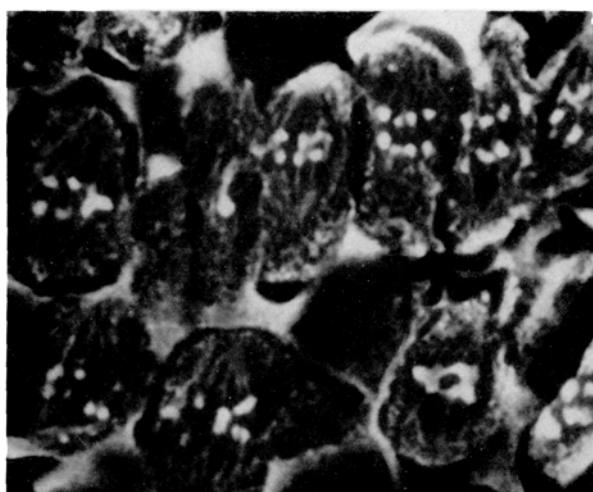


Fig. 1



Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Au cours de l'*anaphase*, le cheminement des chromosomes vers les pôles s'accompagne d'une disparition des fibres sur le trajet parcouru (Fig. 1). Aussi longtemps que dure l'ascension polaire, chaque chromosome apparaît suspendu à sa fibre respective comme à un fil qui se raccourcirait au fur et à mesure qu'il approche de son pôle.

¹ J. DIETRICH, Second Internat. Sympos. on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis, Stockholm (1959).

² F. SCHRADER, Mitosis (Columbia Univ. Press, New York 1944).

³ S. INOUE, Chromosoma 5, 487 (1953).