

Liebigs Ann. Chem. 588, 24 (1954). — ³) GRASSMANN, W., u. E. WUNSCH: Chem. Ber. 91, 449, 455 (1958). — ⁴) WINNICK, TH., u. E. M. SCOTT: Arch. Biochemistry 12, 201 (1947). — ⁵) BAMANN, E., H. TRAPMANN u. A. ROTHER: Chem. Ber. 91, 1744 (1958).

Einfluß des Cer (3)-Ions auf die alkoholische Gärung *)

Bei den früher¹⁾ mitgeteilten Versuchen fiel auf, daß die Hefegärung in einer Zuckerlösung ohne Zusatz von Nährsalzen erst durch hohe Cer-Dosen eine Hemmung erfährt, während man doch wegen der bekannten²⁾ phosphatatischen Wirkung einen Einfluß bei geringen Konzentrationen erwarten sollte. Andererseits ist freilich in Betracht zu ziehen, daß in den Verlauf der Gärung sowohl eine Phosphorylierung als auch eine Dephosphorylierung eingebaut ist. Indem die Cer-Ionen den ersten Vorgang verzögern, den zweiten aber (angenommen im gleichen Maße) beschleunigen, ist es wohl denkbar, daß nach außen kein Effekt sichtbar wird. Es kann aber auch sein, daß der Ort der einen Reaktion früher, der der anderen später von den in die Zelle eindringenden Cer-Ionen erreicht wird und daß es daher zu einer vorübergehenden Beschleunigung oder Verlangsamung des Gärungsverlaufs kommt. Tatsächlich konnte ein solcher Effekt beobachtet werden, und zwar bei Zimmertemperatur innerhalb der ersten halben bis ganzen Stunde. (Bei den früheren Versuchen wurde die Gärgeschwindigkeit durch Wägung von zwei zu zwei Stunden festgestellt.)

Ansatz: Es wird so viel frische Preßhefe in einer Glukose-lösung unter Zusatz von Borsäurepuffer pH 8,2 aufgeschwemmt, daß in 9 ml 1 g Hefe [Berechnung der Hefemenge nach³⁾], 0,45 g Glukose und 2,5 ml Pufferlösung enthalten sind. Man bestimmt in zwei Einhornschen Saccharometern die in der Minute erzeugte Menge CO₂. Hat man sich überzeugt, daß die Geschwindigkeit in beiden Proben gleich ist (Abweichungen < 10%), so gibt man zu der einen 1 ml CeCl₃-Lösung der gewünschten Konzentration, zu der anderen (Kontrolle) 1 ml einer äquivalenten NaCl-Lösung. Wie Tabelle 1 als

Tabelle 1. Gärgeschwindigkeit in ml CO₂/min nach Zusatz von 1 ml m/10 CeCl₃ zu 9 ml Gärgut

Zeit (min)	0	5	10	20	30	40	60	70	80
Versuch	0,1	0,03	0,09	0,15	0,18	0,18	0,16	0,15	0,12
Kontrolle	0,1	0,12	0,20	0,20	0,18	0,16	0,14	0,15	0,12

Beispiel zeigt, wird durch die Zugabe von m/10 CeCl₃ die Gärleistung zunächst stark, nämlich auf 25% der Kontrolle heruntergedrückt. Später wird die Hemmung wieder ausgeglichen. Auch bei einer 10mal geringeren Konzentration (Tabelle 2) ist die Hemmung noch deutlich: Rückgang der

Tabelle 2. Der gleiche Versuch, jedoch mit m/100 CeCl₃-Lösung

Zeit (min)	0	5	10	20	30	50
Versuch	0,15	0,10	0,16	0,18	0,17	0,20
Kontrolle	0,15	0,16	0,20	0,20	0,20	0,21

Gärgeschwindigkeit auf 60% der Kontrolle. Sie ist nicht mehr nachzuweisen bei m/10000 CeCl₃. Eine Förderung bei noch geringerer Konzentration konnte nicht beobachtet werden.

Der Anstieg der Geschwindigkeit in der Kontrolle liegt daran, daß für den Beginn des eigentlichen Versuches nicht die Erreichung der vollen Gärtätigkeit abgewartet wurde, was ja unnötig ist.

Die Anfangshemmung durch Cer-Ionen ist also noch bei einer Konzentration von 0,14 mg Cer-Ion je Gramm Hefe deutlich, während für die früher beobachtete Dauerhemmung mindestens 60 mg Cer-Ion je Gramm Hefe erforderlich sind.

Eine ausführliche Mitteilung folgt an anderer Stelle.

Wissenschaftliche Abteilung der Firma CEFAC Chem. pharm. Fabrik Dr. Brand & Co. K.G., Kempten/Allgäu

W. LOOS

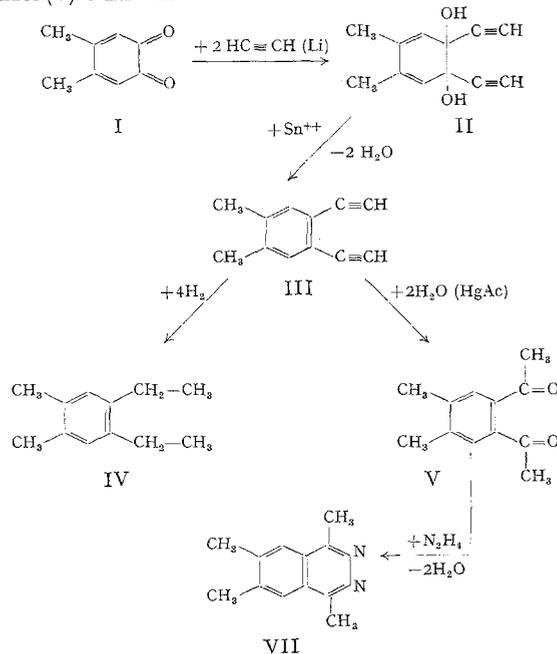
Eingegangen am 7. November 1958

*) 2. Mitteilung über physiologische Wirkungen der seltenen Erden.

¹) Loos, W.: Arch. Pharmaz. 290/62, 400 (1957). — ²) BAMANN, E.: Dtsch. Apotheker-Ztg. 97, 1103 (1957) (Sammelreferat). — ³) HOLZER, H.: Biochem. Z. 324, 144 (1953).

Über die Äthinierung eines o-Chinons aus der Benzolreihe*)

Im Anschluß an frühere Arbeiten^{1), 2), 3), 4)} gelang uns in guter Ausbeute die Äthinierung von 4,5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) (I)⁵⁾ mit Li-Acetylid in flüssigem Ammoniak bei -50° zum 1.2-Diäthynyl-1.2-dihydroxy-4,5-dimethyl-cyclohexadien-(3.5) (II), das wir mit Zinn(II)-chlorid in 50%iger Essigsäure^{1), 3)} bei 60 bis 70° zum 1.2-Diäthynyl-4,5-dimethylbenzol (III) reduzierten. III zeigt ebenso wie die p-Diäthynylaromaten^{1), 3)} in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform und Dioxan, eine starke blauviolette Fluoreszenz. Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur wurde aus III 1.2-Diäthyl-4,5-dimethylbenzol (IV) und durch längeres Kochen mit Quecksilberacetat in 90%igem Eisessig 1.2-Diacetyl-4,5-dimethylbenzol (V) erhalten:



V gibt mit Ammoniak und primären Aminen analog dem o-Diacetylbenzol^{6), 7)} eine violette Färbung, die jedoch nur für wenige Minuten erhalten bleibt. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erhielten wir ein Bis-(2,4-dinitro-phenyl)-hydrazon (VI) und durch kurzes Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Eisessig 1,4,6,7-Tetra-methyl-phthalazin (VII).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die beschriebenen Verbindungen und ihre Eigenschaften.

Tabelle 1

II	1.2-Diäthynyl-1.2-dihydroxy-4,5-dimethyl-cyclohexadien-(3.5)	167 bis 168°	fbl. bis schwach gelbliche Prismen aus Benzol
III	1.2-Diäthynyl-4,5-dimethylbenzol	109°	fbl. Sechsecke aus verd. Essigsäure
IV	1.2-Diäthyl-4,5-dimethylbenzol	Kp 225°	fbl. Öl $n_D^{20} = 1,5095$
V	1.2-Diacetyl-4,5-dimethylbenzol	98°	fbl. Nadeln aus Methanol
VI	Bis-(2,4-dinitro-phenyl)-hydrazon von V	276°	orangerote Nadeln Eisessig
VII	1,4,6,7-Tetramethyl-phthalazin	215°	rechteckige Tafeln aus Benzol

Über die Darstellung der Verbindungen sowie über die Äthinierung anderer o-Chinone, einschließlich des unsubstituierten o-Benzochinons und über die aus den Folgereaktionen erhaltenen Substanzen werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt a. Main

W. RIED und K. WESSELBORG (unter Mitarbeit von K.H. SCHMIDT)

Eingegangen am 10. Dezember 1958

*) X. Mitteil. der Reihe: Äthinierungsreaktionen¹⁾.

¹) IX. Mitteil.: RIED, W., H. J. SCHMIDT u. A. URSCHEL: Chem. Ber. 91, 2472 (1958). — ²) WESSELBORG, K.: Diss. Frankfurt a.M.

1958. — ³) RIED, W., H. J. SCHMIDT u. K. WESSELBORG: *Angew. Chem.* 70, 270 (1958). — ⁴) RIED, W., u. H. J. SCHMIDT: *Chem. Ber.* 90, 2553 (1957). — ⁵) TEUBER, H. J., u. G. STAIGER: *Chem. Ber.* 88, 802 (1955). — ⁶) WINKLER, W.: *Chem. Ber.* 81, 256 (1948). — ⁷) WEYGAND, F., H. WEBER u. G. EBERHARDT: *Angew. Chem.* 66, 680 (1954).

Isomerisierung und Chloraustausch des Hexachlorcyclohexans

³⁶Cl- und ¹⁴C-markiertes Hexachlorcyclohexan (HCH) wurden synthetisiert; die α - und γ -Isomeren wurden in reiner Form isoliert. Unter Verwendung dieser markierten Isomeren bzw. ³⁶Cl-markierter Salzsäure wurde die Austauschfähigkeit der Chloratome des HCH untersucht; dabei wurde folgendes beobachtet:

1. In einem homogenen Butanol-Wasser-Gemisch fand im p_H -Bereich 0 bis 10 und bei Temperaturen bis 90° C kein Austausch zwischen den Chloratomen des α - und γ -HCH und Chlorionen statt.

2. Bei Temperaturen bis 150° C (Bombenrohr) tauschte α -HCH im heterogenen System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser (p_H der wäßrigen Phase 0 bis 12) keine Chloratome gegen Chlorionen aus. Nach HORIUTI und TANABE¹) findet unter den gleichen Verhältnissen zwischen den Chloratomen des Tetrachlorkohlenstoffs und Chlorionen im p_H -Bereich 0 bis 14 und bei Temperaturen bis 98° C kein Austausch statt.

3. In Anwesenheit eines Überschusses von wasserfreiem Aluminiumchlorid (7 Mol/Mol HCH) fand in siedendem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 17 Std eine etwa 20%ige Isomerisierung des vorgegebenen γ -HCH zu δ -HCH statt; 0,116 ± 0,025% der aktiven Chloratome des γ -HCH befanden sich nach der Reaktion im AlCl₃ (Austauschgrad 0,039 ± 0,008%), 16,0 ± 2,1% im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff (Austauschgrad 0,023 ± 0,006%). Setzt man voraus, daß während des Vorganges der Isomerisierung ein Chloratom des γ -HCH aktiviert wird, so entfallen auf einen Isomerisierungsvorgang etwa fünf Austauschvorgänge, bei denen Chloratome zwischen HCH und CCl₄ bzw. AlCl₃ ausgetauscht werden. α -HCH zeigte unter den gleichen Bedingungen weder Isomerisierung noch Chloraustausch mit AlCl₃.

4. Die Wiederholung des Versuches mit γ -HCH und Aluminiumchlorid unter extrem wasserfreien Bedingungen (Hochvakuum) ergab, daß das unter 3. erhaltene Ergebnis unabhängig davon ist, ob AlCl₃ als Bodenkörper vorhanden ist oder nicht.

5. Bei Verwendung anderer Katalysatoren (FeCl₃, SbCl₃) wurde unter gleichen Versuchsbedingungen wie unter 3. bei α -HCH und γ -HCH keine Isomerisierung und kein Austausch beobachtet.

Die unter 1. und 2. beschriebenen Versuche lehren, daß ohne Katalysator weder eine Isomerisierung noch ein Austausch zwischen den Chloratomen des HCH und Chlorionen stattfindet; wahrscheinlich ist wegen der Ringstruktur oder aus sterischen Gründen eine S_N2-Reaktion nicht möglich.

Die unter 3. und 4. beschriebenen Versuche zeigen, daß in Anwesenheit von wasserfreiem AlCl₃ als Katalysator sowohl Isomerisierung als auch Austausch von Chloratomen zwischen HCH und CCl₄ bzw. AlCl₃ stattfinden. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

K. H. LIESER und H. ELIAS

Eingegangen am 23. Dezember 1958

¹) HORIUTI, J., u. K. TANABE: *Proc. Japan Acad.* 28, 127 (1952).

Das Molekulargewicht synthetisch gewonnenen Lignins

Von Herrn Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Heidelberg, wurden uns drei verschiedene Lignin-Präparate übergeben, deren Molekulargewicht bestimmt werden sollte. Das Präparat I ist ein biosynthetisches Produkt und heißt Zutropf-DHP. Zum Vergleich diente ein Ligninpräparat II, das durch kalte Extraktion des Fichtenholzes mit Aceton hergestellt wurde, und ein Fichten-Lignin III, das durch Feinmahlen des Holzes und anschließende Extraktion nach BJÖRKMÄN gewonnen wird. Die Präparate sind in Dioxan-Wasser (9:1) löslich; beim Zutropf-DHP (I) wurde ein darin unlöslicher Anteil abgetrennt; vom Präparat III wurde aus der Lösung in Dioxan-Wasser (9:1) ein Teil durch Fällung mit Benzol in Gegenwart von Al₂O₃

entfernt, um gefärbte und polysaccharidhaltige Bestandteile zu beseitigen. Alle Präparate sind durch Behandlung mit kaltem Butanol von niedermolekularen Anteilen befreit worden.

Diese Substanzen wurden in einer Ultrazentrifuge der Phywe A. G., Göttingen, untersucht, wobei wegen der niedrigen Sedimentationsgeschwindigkeit eine Unterschichtungszelle¹) benutzt wurde. Gleichzeitige Diffusionsmessungen erlaubten die Berechnung der Molekulargewichte, da auch das partielle spezifische Volumen V_2 der Präparate in Heidelberg (Präparat II und III) und in Mainz (Präparat I) gemessen wurde. Die *partiellen spezifischen Volumina* waren:

Präparat	I	II	III
V_2 [cm ³ g ⁻¹]	0,69 ± 2%	0,69 ± 2%	0,70 ± 1%

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen ein Gemisch von Dioxan-Wasser mit 9:1 Volumenanteilen, das bei 20° C eine Dichte $\rho = 1,04$ g cm⁻³ aufweist. Mit der bereits früher beschriebenen Meßmethodik²) ergaben sich bei 20° C folgende Diffusions- und Sedimentationskonstanten (Konzentration in [g cm⁻³] · 10³):

Präparat	Diffusion	Sedimentation
I	$c = 5; D_A = 6,2 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,79 \cdot 10^{-13}$
	$c = 10; D_A = 6,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$
	$c = 10; D_A = 5,1 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,74 \cdot 10^{-13}$
II	$c = 10; D_A = 7,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,60 \cdot 10^{-13}$
	$c = 5; D_A = 7,8 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,40 \cdot 10^{-13}$
III	$c = 10; D_A = 9,0 \cdot 10^{-7}$	$c = 10; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$
	$c = 5; D_A = 9,0 \cdot 10^{-7}$	$c = 5; S = 0,65 \cdot 10^{-13}$

Hiernach scheint nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Diffusions- und der Sedimentationskonstante von der Konzentration vorzuliegen. Nach der Formel

$$M = \frac{RT S_0}{D_0(1 - V_2 \rho)}$$

von SVEDBERG ergeben sich dann mit $(1 - V_2 \rho) = 0,28$ die Molekulargewichte:

Präparat	$S_0 \cdot 10^{12}$	$D_0 \cdot 10^7$	M
I	0,73	6,0	10600
II	0,60	7,8	6700
III	0,65	9,0	6300

Die Größenordnung der gefundenen Molekulargewichte ist dieselbe wie bei BJÖRKMÄN und PERSON³), die für ein auf andere Weise aufgearbeitetes Fichten-Lignin aus feingemahltem Holz in Methylcellosolve aus Sedimentation und Diffusion ein Molekulargewicht von rund 11000 fanden. Wegen weiterer Literatur über Molekulargewichtsbestimmungen von Ligninpräparaten verweisen wir auf diese Arbeit³).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte uns die apparative Ausrüstung dankenswerter Weise zur Verfügung.

Institut für physikalische Chemie der Universität, Mainz

G. MEYERHOFF

Eingegangen am 18. Dezember 1958

¹) MEYERHOFF, G.: *Makromol. Chem.* 15, 68 (1955). — ²) MEYERHOFF, G., u. G. V. SCHULZ: *Makromol. Chem.* 7, 294 (1951). — ³) BJÖRKMÄN, A., u. B. PERSON: *Svensk Papperstidn.* 60, 158 (1957).

Die präparative Trennung von Huminsäuren im Schwerfeld der Ultrazentrifuge

Die Uneinheitlichkeit der Huminsäuren ist die Hauptschwierigkeit, die chemischen und physikalischen Untersuchungen zu ihrer Charakterisierung entgegensteht. So wurde schon früher von einigen Autoren¹⁻⁴) die Auftrennung der Huminsäuren nach verschiedenen Methoden, von denen hier nur die Papierelektrophorese, die Adsorptionschromatographie und die fraktionierende Fällung mit NaCl genannt seien, beschrieben. Es stellte sich aber heraus, daß die so gewonnenen Fraktionen nicht immer einen Anspruch auf Einheitlichkeit erheben können. Immerhin konnte das polydisperse System der Huminsäuren in mehrere paucidisperse Fraktionen zerlegt werden.