

eines nicht kontinuierlichen Ordnungsvorganges zeigt. An diesem Punkt zeigen alle physikalischen Eigenschaften nach vorherigen Anomalien eine Änderung ihres Verlaufes in Abhängigkeit von der Temperatur. Volumen und Energieinhalt z. B. besitzen einen Knick, spezifische Wärme und Ausdehnungskoeffizient Diskontinuitäten. Die Umwandlung verläuft also völlig analog derjenigen, die flüssiges Helium bei  $2,2^\circ$  K erfährt, und die EHRENFEST eine Umwandlung 2. Ordnung oder wegen des charakteristischen Verlaufs der spezifischen Wärme einen  $\lambda$ -Punkt genannt hat. Ähnliche Umwandlungen erfahren viele andere Legierungen.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse am *Curiepunkt* ferromagnetischer Metalle, über die W. GERLACH berichtete. Auch der Curiepunkt ist ein typischer  $\lambda$ -Punkt, wobei es wieder nicht sehr wichtig erscheint, wie scharf die ideale Form wirklich erreicht wird. Der Vortragende wies besonders darauf hin, daß in sämtlichen physikalischen Eigenschaften sich deutliche Vor- und Nachumwandlungsbereiche bemerkbar machen, die, wie gesagt, von der allgemeinen Theorie als wesentlicher Zug kooperativer Phänomene erwartet werden — daß aber ebenfalls alle bei ein und derselben Temperatur, der Curietemperatur, das Maximum ihrer Anomalie zeigen. Dies entspricht der WEISSschen Theorie der spontanen Magnetisierung, die übrigens bei der BRAGG-WILLIAMSschen Theorie auch Pate gestanden hat.

Am wenigsten durchsichtig sind die Befunde bei den sog. *Rotationsumwandlungen* in Kristallen, über die A. EUCKEN berichtete. Zweifellos braucht es sich bei diesen Änderungen nicht immer um Wechsel im Rotationszustand der Moleküle zu handeln; Orientierungsänderungen würden dieselben Erscheinungen hervorgerufen können. Es treten hier oft und besonders deutlich Hysteresen z. B. des Energieinhaltes auf (Beispiel: festes HBr bei  $89^\circ$  K). Die Hystereseschleifen besitzen außerordentliche Stabilität z. B. gegen Ultraschall, und eine befriedigende Deutung für sie ist bisher nicht gefunden. Ihrem allgemeinen Habitus nach gehören diese Umwandlungen wohl auch zu den  $\lambda$ -Punkten, obwohl Hysteresen bei diesen nicht auftreten sollten (v. LAUE). Es ist bisher nicht entschieden, ob die Hysterese unter dem Gesichtspunkt einer Störung oder als zum Wesen der Umwandlung gehörig anzusehen ist. Die Theorie hält im Augenblick ersteres für plausibler.

Der Vortrag von W. KAST über die spontane Bildung *kristalliner Mesophasen in Flüssigkeiten*, deren Moleküle eine ausgeprägte Stäbchenform besitzen, war deswegen besonders interessant, weil er die große Fruchtbarkeit der neueren anschaulichen Vorstellungen von F. C. FRANK [vgl. z. B.: Naturwiss. 26, 687, 698 (1938)] über das Zustandekommen dieser Umwandlungen zeigte. Es handelt sich natürlich auch um einen kooperativen Vorgang. Infolge der Stäbchenform der Moleküle tritt schon im flüssigen Zustand eine Fernordnung des Parallelismus der Stäbchen ein, die unter

Erhaltung des flüssigen Zustandes die optischen Erscheinungen (Doppelbrechung) kristalliner Phasen hervorruft. Mit Sicherheit ist bei einigen dieser Umwandlungen eine latente Wärme beobachtet worden, woraus man also auf eine reguläre Phasenumwandlung im üblichen Sinn schließen kann. Dennoch beobachtet man in keinem Fall irgendeine Form von Hysterese. Dies hängt sicher damit zusammen, daß es sich um Übergänge zwischen zwei *flüssigen* Zuständen handelt, und der Verdacht wird verstärkt, daß die Hysteresen der Kristallumwandlungen mit behinderter Bewegungsmöglichkeit der Moleküle zusammenhängen, von denen man nur noch nicht beurteilen kann, wie eng sie mit dem Wesen der Umwandlung verknüpft sind. Bekanntlich ist ja auch bei dem  $\lambda$ -Punkt des flüssigen Heliums nie eine Hysterese beobachtet worden.

Gerade eine Orientierungsumwandlung in einer Flüssigkeit, die Bildung „flüssiger Kristalle“, wie man mit einem wenig glücklichen Namen früher sagte, bot, worauf A. EUCKEN in der Diskussion hinwies, bekanntlich noch vor wenigen Jahren dem Verständnis fast unüberwindliche Schwierigkeiten; und hier zeigt sich besonders eindrucksvoll die Bedeutung der neueren Vorstellungen, wie sie in den Theorien der Kooperation üblich sind und in die man sich gerade an Hand der FRANKSchen Theorie besonders leicht hineinfinden kann.

Zu den ungelösten Fragen, die hier übrigbleiben, gehört vor allem folgende Beobachtung. Der spontane Übergang in den kristallinen Zustand erfolgt innerhalb kleiner Blöcke mit willkürlicher gegenseitiger Orientierung. Die Flüssigkeit ist trübe. In einem Magnetfeld erfolgt eine gegenseitige Orientierung der Blöcke (Klärung der Flüssigkeit) ganz analog wie bei den Ferromagnetika. Nach dem bisherigen Stand der Theorie sollte dieser Zustand stabil sein. In Wirklichkeit geht er nach Abschalten des Magnetfeldes alsbald wieder in den trüben Zustand über, bei dem die Einzelblöcke willkürlich orientiert sind. Unwillkürlich drängt sich hier der Gedanke auf, daß eine enge Verwandtschaft mit der Ausbildung der hypothetischen WEISSschen Elementarbezirken der spontanen Magnetisierung in Ferromagnetika vorliegen muß.

Wenn man also in vieler Hinsicht über das gewonnene Maß von Einsicht in die Ordnungsphänomene Freude und Befriedigung empfinden darf, so weisen die offenen Fragen, wie wir sie hier und bei der Schallabsorption, bei den Kautschukproblemen, bei den Hysteresen der Rotationsumwandlungen und an vielen anderen Stellen finden, doch eindringlich darauf hin, wieviel mehr zu tun übriggeblieben ist.

Alle Tagungsteilnehmer schieden mit herzlichem Dank an Professor WAGNER für die außerordentlich anregenden und leider zu kurzen Tage in Darmstadt. Vorträge und Diskussionsbemerkungen erscheinen ausführlich im Januarheft 1939 der Zeitschrift für Elektrochemie.

## Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

### Über ein neues Fermentprotein der Hefe und eine reversible enzymatische Synthese des Glykogens.

Die von O. WARBURG und W. CHRISTIAN<sup>1</sup> beschriebenen Fermentproteine A und B katalysieren nach O. MEYERHOF, W. KISSLING und W. SCHULZ<sup>2</sup> sämtliche einzelne Teilreaktionen des Zuckerabbaues mit Ausnahme der carboxylatischen Spaltung der Brenztraubensäure zu Acetaldehyd

<sup>1</sup> Biochem. Z. 287, 291 (1936).

<sup>2</sup> Biochem. Z. 292, 26 (1937).

und CO<sub>2</sub>. Die „Phosphorolyse“ des Glykogens, d. h. die Veresterung von Glykogen mit anorganischem Phosphat wird damit jedoch nicht erfaßt. In der Fortführung früherer, gemeinsam mit O. MEYERHOF begonnener Arbeiten ist dies nun gelungen. Aus Hefemazerationssaft und ähnlich aus Muskelextrakt läßt sich nach der Abtrennung von Protein B durch wiederholtes Fällen mit 0,3 bis 0,35 gesättigtem Ammonsulfat eine Fermentfraktion (Protein C) gewinnen, die anorganisches Phosphat mit Glykogen verestert, dagegen Phosphobrenztraubensäure mit Hilfe des Adenylsäure-

systems auf Glukose nicht mehr umestert, also kein Protein A mehr enthalten kann. Die Veresterung beträgt etwa 15% des zugesetzten anorganischen Phosphats (Fig. 1), und das veresterte Produkt ist Glukose-1-phosphorsäure (Cori-Ester), die sich wegen der Abwesenheit von Protein B nicht mehr zu Glukose-6-Phosphorsäure (Robison-Ester) umlagern kann. Gibt man umgekehrt zu Protein C Cori-Ester, so erfolgt eine Aufspaltung dieses Esters zu 85% in anorganisches Phosphat und Glykogen. Es liegt also hier ein neues enzymatisches Gleichgewicht vor, dessen Einstellung, wie die nähere Untersuchung zeigt, monomolekular verläuft, obwohl 3 Reaktions Teilnehmer daran beteiligt sind. Glykogen, das zur

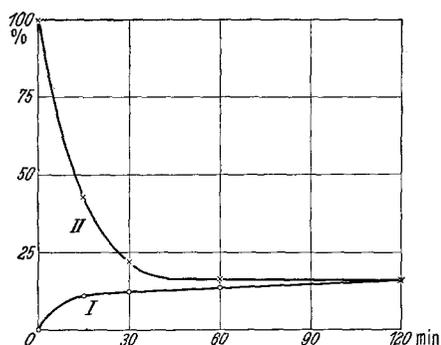


Fig. 1. I. Abnahme des anorganischen Phosphats in Prozent bei der Veresterung von Glykogen mit anorganischem Phosphat. — II. Abnahme des Cori-Ester-Phosphats bei der Aufspaltung des Cori-Esters, ungespalten = 100%.

Veresterung unbedingt notwendig ist, greift nicht in die Gleichgewichtseinstellung ein, weil es als Kolloid in einer anderen Phase vorliegt. Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c(\text{anorgan. Phosphat})}{c(\text{Cori-Ester})} = 5,2$$

bei 28° und einer Gesamt-Phosphatkonzentration von  $2,04 \times 10^{-2}$  Mol bis  $22,24 \times 10^{-2}$  Mol. Die Veresterungswärme dieser Reaktion ist negativ und beträgt etwa -1200 g-Kalorien pro Mol Phosphorsäure. Umgekehrt liefert die Aufspaltung dieselbe positive Wärme. Eine Abhängigkeit des K-Wertes von der Temperatur war wegen der Temperaturempfindlichkeit des Ferments bis jetzt nicht zu erfassen.

Ein dialysables Co-Ferment benötigt Protein C anscheinend nicht, da nach 85 Stunden Dialyse gegen 0,3 gesättigtes Ammonsulfat keine Wirkungsänderung eintritt. In Vergleichsversuchen, bei denen Adenylsäure mit dem Ferment ausgefällt wurde, war diese schon nach kurzer Dialyse verschwunden. Die bei ausdialysierten Muskelextrakten beobachtete Wirkung von Adenylpyrophosphat, Adenylsäure oder Inosinsäure (vgl. CORI, PARNAS, EULER, KENDAL u. a.) auf die Bildung von Cori-Ester kann damit vorläufig nicht erklärt werden.

Daß das aus Cori-Ester neben dem anorganischen Phosphat auftretende Produkt Glykogen ist, beweisen folgende Eigenschaften: Die Substanz gibt mit Jod die typische Glykogen-Braunfärbung, dialysiert nicht durch Kolloidumhüllen, gibt unverändert keine Zuckerreaktion, aber nach Säurehydrolyse mit 100prozentiger Ausbeute Glukose; die Drehung des polarisierten Lichtes ist dieselbe wie bei Glykogen (Leberglykogen  $[\alpha]_{5461}^{20} = +238^\circ$ ; Glykogen aus Cori-Ester  $[\alpha]_{5461}^{20} = +234^\circ$ ). Viskositätsmessungen nach STAUDINGER<sup>1</sup> geben in 0,075 molarer Lösung  $\eta_{sp}/c = 2,0$  für Glykogen aus Cori-Ester und 0,88 für Leberglykogen. Wenn sich diese Werte auch nicht decken, so beweisen sie doch, daß ein hochpolymerer Körper vorliegt. Ferner verestert sich die Substanz mit anorganischem Phosphat und Protein C genau so wie Leberglykogen.

Daß Protein A und C ganz verschiedene Funktionen besitzen, läßt sich auch an einer anderen Beobachtung zeigen. Phosphobrenztraubensäure estert sich nämlich im Mazerations-

saff bei Gegenwart von  $\frac{m}{75}$  bis  $\frac{m}{100}$  Phlorizin, das bekanntlich die „Phosphorolyse“ des Glykogens hemmt, mit diesem nicht um. Verfolgt man diesen Vorgang nun ohne Phlorizin in kurzen Zeiten, so sieht man, daß vor der Spaltung der Phosphobrenztraubensäure erst eine Veresterung des Glykogens mit anorganischem Phosphat unter Bildung von Hexosemonophosphat erfolgt, das dann erst von der Phosphobrenztraubensäure zu Hexosediphosphat aufgestert wird. Dies letztere wird von A-Protein, die Veresterung des Glykogens von C-Protein besorgt. Durch diese Erscheinung erklärt sich auch die über die HARDEN-YOUNG'sche Gleichung hinaus erfolgende Bildung von Hexosediphosphat bei der normalen Gärung mit Glykogen. Im Muskelextrakt dürften die Verhältnisse ähnlich liegen.

Da sich Stärke wie Glykogen mit Protein und anorganischem Phosphat verestert, ist mit dieser Gleichgewichtsreaktion auch eine enzymatische Umwandlung von Stärke zu Glykogen möglich.

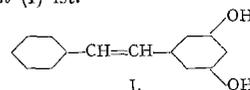
Heidelberg, Institut für Physiologie am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, den 1. Februar 1939.  
W. KIESSLING.

### Zur Kenntnis der Extraktivstoffe des Kiefernkerholzes.

Es ist bekannt, daß Kiefernkerholz nach dem Sulfiterverfahren nicht normal aufgeschlossen werden kann. Dies beruht nach E. HÄGGLUND<sup>1</sup> auf einem besonders im Kernholz vorkommenden Stoff, der mit Aceton und Alkohol extrahierbar ist, aber nicht mit Benzol oder Äther herausgelöst werden kann. Dieses sog. „Acetonharz“ wurde später von E. HÄGGLUND, J. HOLMBERG und T. JOHNSON<sup>2</sup> näher untersucht, und es zeigte sich dabei, daß es sich um ein Gemisch von verschiedenen Substanzen handelte, worin Fett- und Harzsäuren fehlten. In dieser Mischung konnte eine methoxylhaltige Verbindung nachgewiesen werden. Auf Anregung von Professor HÄGGLUND wurden diese Untersuchungen von mir fortgesetzt.

Aus dem „Acetonharz“ wurden durch Adsorption von Verunreinigungen an Aluminiumoxyd und fraktionierte Kristallisation des Rückstandes zwei optisch inaktive Verbindungen isoliert, die zusammen 0,5–1,0% des trockenen Kernholzes ausmachen.

Durch Analyse und Mol.gew.-Bestimmung wurden für diese Stoffe die Elementarzusammensetzungen  $C_{14}H_{16}O_2$  bzw.  $C_{15}H_{14}O_2$  ermittelt. Die Verbindung  $C_{14}H_{16}O_2$ , welche *Pinosylvin* genannt wurde, schmilzt bei 155,5–156° und die Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2$  bei 122°.  $C_{15}H_{14}O_2$  ist der Monomethyläther des Pinosylvins, denn beide Verbindungen liefern bei der Methylierung denselben Methyläther  $C_{16}H_{18}O_2$  vom Schmp. 56–57°. Pinosylvin-dibenzoat schmilzt bei 150–151° und das Diacetat bei 100–101°. Pinosylvin-monomethyläther-benzoat schmilzt bei 84,5–86°. Pinosylvin enthält eine doppelte Bindung, denn sein Dimethyläther nimmt bei der katalytischen Hydrierung genau 1 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt ist ölig und gibt mit Brom ein Dibromid  $C_{16}H_{18}O_2Br_2$  vom Schmp. 141–142°. Pinosylvin-dimethyläther gibt mit Brom ein Tetrabromderivat  $C_{16}H_{14}O_2Br_4$ , welches mit Zink und Essigsäure in das obige Dibromid vom Schmp. 141–142° übergeführt wird. Pinosylvin-dimethyläther liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Benzoessäure* und  $\alpha$ -*Resorcyssäure-dimethyläther*. Hierdurch ergibt sich, daß Pinosylvin 3:5-Dioxy-stilben (I) ist.



Die Verbindung  $C_{15}H_{14}O_2$  ist entsprechend 3-Oxy-5-methoxy-stilben.

Stoffe vom 3:5-Dioxy-phenyl-Typus sind bisher in der Natur selten gefunden. Aus Buchenholzlignin gewann A. v. WACKER<sup>3</sup>  $\alpha$ -Resorcyssäure-dimethyläther, und aus türkischen Rhabarberwurzeln isolierte S. KAWAMURA<sup>4</sup> das Gly-

<sup>1</sup> E. HÄGGLUND u. Mitarbeiter, *Cellulosechem.* 8, 25 (1927); 9, 38 (1928).

<sup>2</sup> Svensk Papperstidn. Spec.num 1936.

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 283, 2984 (1930).

<sup>4</sup> J. pharmacol. Soc. Jap. 58, 83 (1938) — Chem. Zbl. 1939 I, 130.

<sup>1</sup> Die hochmolekularen organischen Verbindungen. S. 56 (1932).