Die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexane

Von HORST LUTHER, HERBERT KOELBEL, ERNST RUSCHENBURG und FRITZ LAMPE

Aus dem Institut für Chem. Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Rheinpreußen, Werk Homberg
(Z. Naturforsch. 4b, 133–138 [1949]; eingegangen am 19. April 1949)

Als Grundlage für quantitative Analysen der isomeren Hexachlorcyclohexane mit Hilfe der Raman-Spektren ihrer Gemische wurde der Gesamtgehalt an Hexachlorcyclohexanen durch alkalische Zersetzung bei etwa 70–80° bestimmt. Der Abspaltungsmechanismus an den einzelnen Isomeren, deren von Slade und Daasch angenommene Struktur auch durch die Raman-Spektren wahrscheinlich gemacht werden konnte, wurde diskutiert und *trans*-Abspaltung des Chlorwasserstoffs nach einer E₂-Reaktion als begünstigt angesehen. Die sich dabei ergebende Reihenfolge der Zersetzungsgeschwindigkeiten deckte sich mit eigenen Messungen und Literaturwerten. Die Endprodukte der Zersetzung wurden ramanspektroskopiert.

Die zunehmende Bedeutung des γ -Hexachlorcyclohexans als Insektizid hat die Entwicklung einer brauchbaren qualitativen und quantitativen Analysenmethode für die bisher bestimmten isomeren Hexachlorcyclohexane stärker erforderlich gemacht.

Während van der Linden¹ und Slade² die einzelnen Isomeren im wesentlichen durch mühsame fraktionierte Kristallisation isolierten und analysierten, sind jetzt auch physikalisch-chemische Methoden zu ihrer Analyse ausgearbeitet worden.

Es sind u. a. zu nennen Bowen und Pogorelskin³ mit einer kryoskopischen Methode, Aepli und Mitarbeiter^{4a} sowie Fuchs^{4b} mit der Verteilungschromatographie, Schwabe⁵ und Dragt⁶ mit der Polarographie, Kauer⁷ und Daasch⁸ mit der Ultrarotspektroskopie, Goubeau und Luther⁹ mit der Raman-Spektroskopie und schließlich eine Reihe von Bearbeitern des Problems mit einem Verfahren, das sich auf der verschiedenen Zersetzlichkeit der einzelnen Isomeren in Alkalien zu Trichlorbenzolen aufbaut. Unter ihnen seien Herrmann¹⁰, Goldenson¹¹, Gunther¹², La Clair¹³ und besonders Cristol¹⁴ genannt. Der Vollständigkeit halber sei noch auf konventionelle Methoden hin-

gewiesen, die Rückschlüsse auf den γ -Gehalt aus der Wirksamkeit gegen Fliegen⁶, Kornkäfer, orientalische Küchenschaben oder Mikroorganismen¹⁵ ziehen.

Nachdem die Brauchbarkeit der ramananalytischen Methode durch Goubeau und Luther unabhängig voneinander festgestellt worden war, wurde dieses Verfahren auch zur Prüfung weiterer Fragen herangezogen⁹.

Die bisher ausgearbeiteten Methoden für die quantitative Auswertung der Raman-Analyse beruhen im wesentlichen auf der Bildung von Intensitätsverhältnissen bestimmter, für die zu analysierenden Substanzen charakteristischer Linien¹⁶. Dieses Verfahren setzt also voraus, daß der Gehalt an einer Bezugssubstanz bekannt sein muß, um, von ihr ausgehend, den Gehalt an den übrigen Komponenten zu bestimmen.

In den technischen Hexachlorcyclohexangemischen können jedoch neben den Isomeren auch Produkte vorhanden sein, die einen anderen Chlo-

⁹ Über die quantitative Raman-Analyse der Hexachlorcyclohexane werden J. Goubeau und H. Luther gemeinsam in einer gesonderten Arbeit berichten.

¹⁰ R. Herrmann, Chemische Werke Rheinpreußen, Homberg 1947, unveröffentlichte Versuche.

¹¹ J. Goldenson u. S. Saß, Analytical Chem. 19, 320 [1947].

¹² F. N. Gunther u. R. C. Blinn, J. Amer. chem. Soc. 69, 1215 [1947].

¹³ J. B. La Clair, Analytical Chem. 20, 241 [1948].

¹⁴ St. J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 69, 338 [1947].

¹⁵ R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 3b, 267 [1948].

¹⁶ J. Goubeau u. L. Thaler, Ver. Dtsch. Chem. Beih. 41 [1941]; W. Otting, Diss. Göttingen 1946; O. H. Theimer, Diss. München 1944.

¹ T. van der Linden, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 241 [1942].

² R. E. Slade, Chem. and Ind. 40, 314 [1945].

³ C. V. Bowen u. M. A. Pogorelskin, Analytical Chem. 20, 346 [1948].

^{4a} O. T. Aepli, P. A. Munter u. J. F. Gall, Analytical Chem. 20, 610 [1948].

^{4b} N. A. Fuchs, Chem. Zbl. 1948 II, 424 (Akad. Verl.).

⁵ K. Schwabe, Z. Naturforsch. 3b, 5 [1948].

⁶ G. Dragt, Analytical Chem. 20, 737 [1948].

⁷ K. C. Kauer, R. B. Du Vall u. F. N. Alquist, Ind. Engng. Chem. 39, 1335 [1947].

⁸ L. W. Daasch, Analytical Chem. 19, 779 [1947].

rierungsgrad und eine andere Chlorierungsform besitzen, so daß zu bildende Intensitätsverhältnisse nicht auf einen Hexagehalt von 100%, sondern auf einen geringeren Wert zu beziehen sind. Es war daher wichtig, eine Methode zu besitzen, die es gestattete, den Gesamtgehalt hexachlorierter Produkte zu bestimmen, ohne über die Zusammensetzung im einzelnen etwas auszusagen.

I. Die Gewinnung der Reinkomponenten

Die für die Bestimmung der Raman-Spektren und die Durchführung der hier behandelten Versuche benötigten Rein-Isomeren wurden aus eigenen Chlorierungsprodukten isoliert. Unter den gewählten Versuchsbedingungen war ein Endprodukt angefallen, das etwa folgende Zusammensetzung besaß (bezogen auf eingesetztes Benzol):

- 15 Gew.-% nicht umgesetztes Benzol,
- 60 Gew.-% Kristallbrei (im wesentlichen α -, β -, ϵ -Komponente),
- 25 Gew.-% Öl (im wesentlichen γ - und δ -Komponente).

Nach Abnutschen des Kristallbreies wurde das Benzol von dem Öl durch Destillation getrennt. Kristallbrei und Öl wurden gesondert zur Entfernung von Benzolresten und kernchlorierten Produkten mit Heißdampf abgeblasen.

a) α - und β -Komponente

Der Kristallbrei wurde mit Methanol gewaschen und bei Zimmertemperatur in einer Extraktionssäule mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Dabei ging das gesamte α -Produkt mit geringen Teilen der β -Komponente in Lösung. Das zurückgebliebene β -Hexachlorcyclohexan wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. (unter Sublimation) = 309°.

Der α -reiche Extrakt wurde zur Abtrennung der letzten Reste β -Produkt nach Verdampfen des Lösungsmittels noch einmal in der Kälte extrahiert. Aus Alkohol-Eisessig ergab sich ein Endprodukt vom Schmp. 157,5°.

b) ϵ -Komponente

Kauer und Mitarbeiter⁷ berichteten zum erstenmal über die im Ultrarot verfolgte Anreicherung, die Gewinnung und die Eigenschaften des ϵ -Isomeren. Bei der ramanspektroskopischen Verfolgung der fortschreitenden Reinigung der α - von der β -Komponente war aufgefallen, daß neben der erwarteten Intensitätsschwächung der β -Linien ursprünglich der α -Verbindung zugeschriebene Linien unsystematische Intensitätsschwankungen zeigten. Eine folgerichtige Untersuchung dieser Beobachtung ließ die Anwesenheit einer dritten Substanz vermuten. Diese konnte schließlich auch durch aufeinanderfolgende fraktionierte Umkristallisationen des anfallenden Kristall-

breies aus Trichloräthylen, Chloroform, Äthylalkohol und Aceton rein dargestellt werden; sie schmolz bei 218° und stand damit in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Kauer für das ϵ -Isomere.

c) γ -Komponente

Aus dem bei der Chlorierung entstandenen Öl fiel beim Stehenlassen noch etwas α -Hexachlorcyclohexan aus. Nach Abtrennung dieser Reste erstarrte das Öl nach etwa 8 Tagen weitgehend. Die nach Abnutschen gewonnenen Kristalle wurden nach van der Linden und Slade auf die γ -Komponente aufgearbeitet. Das Endprodukt wurde nacheinander noch mehrere Male aus Methanol und 80-proz. Eisessig umkristallisiert. Es zeigte sich dabei, daß zwar Schmelzpunktänderungen nicht mehr auftraten, daß aber nicht derart intensiv gereinigtes Material im Raman-Spektrum noch Fremdlinien zeigte, die bisher noch nicht zugeordnet werden konnten, und daß in den Verunreinigungen auch die Träger einer störenden Fluoreszenz sowie des irrtümlich der γ -Verbindung zugeschriebenen Geruches waren. Das Endprodukt hatte einen Schmp. von 111,8° und war absolut geruchlos.

d) δ -Komponente

Das von den γ -Kristallen abgesaugte Öl wurde in sehr wenig Methanol aufgenommen; bei 5° fielen nach längerem Aufbewahren kleine Nadeln aus, die aus Aceton und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform (1:1) umkristallisiert wurden. In noch stärkerem Maße als die γ -Komponente war das δ -Hexachlorcyclohexan von Fremdstoffen begleitet, welche die bei dem γ -Isomeren erwähnten Eigenschaften besaßen und darüber hinaus auch noch kristallisationsverzögernd wirkten. Oft war daher noch eine Intensivreinigung mit Aktivkohle und Chromatographie an Aluminiumoxyd notwendig, um ein spektroskopisch reines Produkt mit dem Schmp. 136° zu gewinnen. Die unangenehmen Geruchstoffe des Gammexans reicherten sich in der δ -Fraktion besonders stark an, waren jedoch auch dieser Komponente nicht eigen.*

II. Die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexane

a) Grundlagen

Die alkalische Zersetzung entsprechend der Umsetzung

wurde von van der Linden¹ an den α -, β - und γ -Isomeren untersucht, um u. a. festzustellen, in welchem Verhältnis sich Trichlorbenzole bildeten. Als Hauptprodukt der Zersetzung erhielt van der Linden in allen Fällen das 1.2.4-Trichlor-

* Über Versuche zur Isolierung und Bestimmung der ϵ -Komponente¹⁷ wird später⁹ berichtet werden.

¹⁷ Bastiansen u. Hassel, Acta chim. Scand. 1, 683 [1947].

benzol. Daneben konnte er die beiden anderen isomeren Trichlorbenzole nachweisen. Je nach Wahl des die Salzsäure abspaltenden Mittels betrug der Anteil an 1.2.4-Trichlor-benzol 76—84%.

Gunther und Blinn¹² fanden beim Kochen der reinen isomeren Hexachlorcyclohexane mit einem 80-proz. Überschuß an 1-n. KOH das 1.2.4-Trichlor-benzol in einer Ausbeute bis zu 90%.

Der qualitative und quantitative Nachweis der Trichlorbenzole ist mit z. Tl. recht langwierigen Operationen verbunden. Es war daher naheliegend, spektroskopische Untersuchungsmethoden für die Bestimmung der Zersetzungsprodukte heranzuziehen. So führte K. C. Kauer⁷ auch den Abbau des ϵ -Isomeren durch und fand im Ultrarotspektrum in der Hauptsache 1.2.4- neben kleinen Mengen 1.2.3-Trichlor-benzol. Die Entstehung von 1.3.5-Trichlor-benzol konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Es wurden daher die sich bei der Zersetzung der Hexachlorcyclohexane bildenden Trichlorbenzole ramananalytisch untersucht. Die Spektren der reinen Trichlorbenzole sind bekannt. Ihre charakteristischen Linien unterscheiden sich soweit, daß die Erkennung und Bestimmung der drei Isomeren im Gemisch möglich ist.

Die Zersetzung, die im folgenden näher beschrieben ist, wurde mit α - und δ -Hexachlorcyclohexan durchgeführt, um festzustellen, ob bei der Zersetzung des δ -Hexachlorcyclohexans wesentliche Unterschiede im Vergleich mit den anderen Isomeren auftreten würden. Es wurden die auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Reinsubstanzen eingesetzt.

b) Versuchsbedingungen

Für gewöhnlich wurde folgendermaßen zersetzt: In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen, dreifach tubulierten Kolben wurden 10 g α - bzw. δ -Hexachlorcyclohexan in 200 cm³ absol. Methanol gelöst und unter ständigem Rühren bei konstanter Temperatur von 30° 50 g KOH im Laufe von 2 Stdn. zugefügt. Die durch Salzabscheidung trübe gewordene Flüssigkeit wurde danach zunächst 6 Stdn. bei der genannten Temperatur gehalten und weitere 4 Stdn. bei der Siedetemperatur des Methanols unter anhaltendem Rühren gekocht. Anschließend wurde das Methanol bei 80 mm Hg und bei einer Wasserbadtemperatur von +45 bis 50° abdestilliert und zu dem zurückbleibenden Öl und Salz 400 cm³ Wasser hinzugefügt. Hierbei fielen die Trichlorbenzole aus. Sie wurden mit insgesamt 400 cm³ Äther extrahiert. Nach Trocknung der ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach zwei-

maliger Destillation über sehr wenig P₂O₅ ging eine wasserklare Flüssigkeit über: Sdp.₂₁ 110,5°, Sdp.₁ 80°. Von den erhaltenen Substanzen wurden Raman-Aufnahmen auf der Steinheilschen Raman-Apparatur hergestellt.

c) Die Zersetzungsprodukte des α - und δ -Hexachlorcyclohexans

Tab. 1 zeigt die Raman-Spektren der Zersetzungsprodukte des α - und δ -Hexachlorcyclohexans und zugleich die Spektren der isomeren Trichlorbenzole nach K. W. F. Kohlrausch¹⁸. Die zusammengehörigen charakteristischen Bezugsfrequenzen sind gekennzeichnet.

1.2.4-Trichlorbenzol	1.2.3-Trichlorbenzol	1.3.5-Trichlorbenzol	Zersetzung α -Hexachlorcyclohexan	Zersetzung δ -Hexachlorcyclohexan
182 (2)	—	188 (12)	180 (2)	
198 (4)	205 (4)			
216 (1)		210 (10)		
310 (2)			311 (3) →	307 (2)
330 (5)	333 (1/2)		329 (4)	332 (3)
	353 (1/2)	375 (10)		
398 (2)			399 (3)	396 (1)
		425 (6b) →	428 (1) →	425 (1)
459 (2)				459 (3)
	486 (1)		497 (2)	
	505 (4)	501 (1)		501 (2)
515 (0)		530 (1)	523 (2)	519 (1)
677 (6)			674 (6) →	681 (5)
816 (2)			820 (1)	821 (2)
868 (0)			874 (2)	863 (1)
		995 (12) →	991 (2) →	1003 (3)
1036 (4)			1045 (2) →	1041 (3)
1052 (1)		1060 (2)	1060 (1)	
	1076 (2)		1076 (1) →	1075 (1)
1098 (2)	1090 (1)	1098 (2)		
	1112 (3)		1115 (2) →	1113 (1)
1131 (3)		1146 (8)	1133 (3)	1134 (2)
1158 (5)	1151 (3)		1166 (5)	1162 (4)
	1176 (1/2)			
	1248 (3)		1248 (2)	
1261 (1)				1261 (1)
		1315 (1/2)		
1375 (2)				
	1554 (2)	1563 (3)		1554 (4)
1571 (3)			1572 (3)	

Tab. 1. Raman-Spektren der isomeren Trichlorbenzole und der Zersetzungsprodukte des α - und δ -Hexachlorcyclohexans.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich in der Hauptsache 1.2.4-Trichlor-benzol neben geringen Mengen 1.2.3- und 1.3.5-Trichlor-benzol bildete.

Eine halb quantitative Abschätzung der Zusammensetzung mit Hilfe der Intensitäten charak-

¹⁸ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Leipzig 1943.

Beobachter	Subst.	1.2.4-Trichlorbenzol in %	1.2.3-Trichlorbenzol in %	1.3.5-Trichlorbenzol in %	Temperatur in °C
v. d. Linden eig. Messung	α	77,2	16,9	5,9	80
v. d. Linden	α	80,0	15,0	10,0	30
v. d. Linden	β	86,4	5,3	8,3	80
v. d. Linden	γ	82,4	4,7	12,9	80
eig. Messung	δ	80,0	10	10–15	30

Tab. 2. Zersetzungsprodukte des α -, β -, γ - und δ -Hexachlorcyclohexans.

teristischer Linien ist in Tab. 2 den Werten von van der Linden gegenübergestellt.

Eine Zersetzung der δ -Komponente wurde von van der Linden nicht durchgeführt.

Bei der Zersetzung der Hexachlorcyclohexane ist der Anteil an gebildetem 1.2.4-Trichlorbenzol bei allen Komponenten annähernd gleich. Die Entstehung von 1.2.3-Trichlorbenzol gegenüber dem 1.3.5-Trichlorbenzol ist bei der α -Komponente bevorzugt. Bei dem δ -Isomeren ist es umgekehrt.

d) Die Kinetik der Zersetzung

Eingehend haben in neuerer Zeit I. B. La Clair, Kauer und Cristol die Zersetzungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Isomeren untersucht, die von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen abhängen. In Tab. 3 sind ihre Ergebnisse mit den Resultaten eigener Versuche zusammengestellt. Die Reihenfolge abnehmender Zersetzungsgeschwindigkeit geht also von der α - über die δ -, γ -, ϵ - zu der β -Komponente. Durch Temperatur- oder Konzentrationsänderungen wird die Absolut-, aber nicht die Relativgeschwindigkeit der Zersetzung beeinflusst. Hierauf haben La Clair¹³ sowie Herrmann¹⁰ Analyseverfahren zur Bestimmung des Gehaltes einer Probe an β -, $\alpha + \delta$ - und γ -Hexachlorcyclohexan aufgebaut. Die Erklärung für die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit sieht Cristol darin, daß die Zersetzung unter Bevorzugung der *trans*-Abspaltung

Beobachter	Mengen (Mol)		Zeit Min	Temp. °C	Prozentuale Zersetzung				
	Hexachl.	NaOH			α	β	γ	δ	ϵ
Christol	0,001	0,005	60	20	100	0	45	80	—
Kauer	0,007	0,04	300	0	100	0	52	75	42
La Clair	0,00034	0,1667	10	0	90	0	43,7	83,3	32,8
eig. Messg.	0,0005	0,2667	10	20	100	0	45	82	—

Tab. 3. Prozentuale Zersetzung der Hexachlorcyclohexane in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

der Salzsäure bei primärer Lockerung des Protons nach dem E_2 -Typus vor sich geht^{19,20}. Nach Hückel würden dabei vornehmlich sterische Momente die Abspaltung *trans*-ständiger Atome begünstigen, wie die beiden folgenden Schemen bei Aufhebung der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindung (z. B. im Cyclohexan) zeigen:

Bei *cis*-Stellung (I) würde das mit dem Proton auf der gleichen Seite liegende Chloratom das Anion abstoßen und daher die Abspaltung des Protons erschweren. Bei *trans*-Stellung (II) würde die Abstoßung geringer sein.

Cristol macht dazu noch geltend, daß diese Reaktionen zweiter Ordnung mit einer Waldenschen Umkehrung verbunden sind. Danach stellt sich die rasch verlaufende *trans*-Abspaltung folgendermaßen dar:

Das nach Lösung des Protons freiwerdende Elektronenpaar an C_1 ruft bei gleichzeitiger Abspaltung eines Chlorions die Umkehrung an C_2 und die Bildung der Doppelbindung hervor.

Dagegen ist der Ablauf bei *cis*-Stellung ein anderer:

An C_2 kann keine direkte Auslösung der Umkehrung erfolgen, sondern bei dem sich bildenden

¹⁹ E. D. Hughes u. Ch. K. Ingold, J. chem. Soc. **1937**, 1241; Trans. Faraday Soc. **37**, 657 [1941].

²⁰ W. Hückel, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946, Bd. **34**, Wiesbaden 1948, S. 116.

Carbanion findet intermediär erst eine Umlagerung an C_1 statt, ehe das Chlor an C_2 abgespalten wird. Für nähere Einzelheiten beider Theorien muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Die Hauptreaktion zur Bildung des 1.2.4-Trichlor-benzols wird wahrscheinlich von beiden Einflüssen bestimmt werden.

Aus den erhaltenen Raman-Spektren der reinen Isomeren konnte zwar die Konfiguration der einzelnen Substanzen noch nicht einwandfrei bestimmt werden, da die Spektren, in Benzol und Tetrahydrofuran aufgenommen, besonders über 1000 cm^{-1} noch unvollständig sind. Es konnten aber andererseits keine Anhaltspunkte dafür gefunden werden, daß die Modellbilder von Slade und Daasch falsch seien. Sie schienen vielmehr durch die Befunde gestützt zu werden. Der Verlauf der Abspaltung ist in Abb. 1 für ein ebenes Cyclohexangerüst schematisiert wiedergegeben.

Bei Aufstellung der Abspaltungsmöglichkeiten ist berücksichtigt, daß bei Ablauf der nachfolgenden Reaktionen:

— von denen für das α - und γ -Isomere nach Cristol k_1 für die gesamte Dehydrochlorierung geschwindigkeitsbestimmend ist — das zweite Proton in o -, p - oder m -Stellung zum ersten gelockert, und daß auch der Angriff auf das dritte entsprechend festgelegt werden kann. o - und p -Abspaltungsreihenfolge liefern in gleicher Weise 1.2.4-Trichlor-benzol. Sie werden bei der Protonenlockerung bevorzugt sein. m -Verlauf wird vorwiegend 1.3.5- neben geringen Mengen 1.2.4-Trichlor-benzol liefern. Die Bildung von 1.2.3-Trichlor-benzol ist in jedem Fall nur durch einen grundsätzlich anderen Reaktionsmechanismus oder durch nachträgliche Umlagerung denkbar. Versuche, letztere im Modellversuch unter den üblichen Zersetzungsbedingungen nachzuweisen, blieben erfolglos.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit läuft der Zahl der vorhandenen *trans*-Abspaltungsmöglichkeiten in den Isomeren völlig parallel. Die α - und δ -Komponenten besitzen bei der Zersetzungsgeschwindigkeit 100 bzw. 80 zwei, die γ - und ϵ -Komponenten bei der Zersetzungsgeschwindigkeit 40—45

Abb. 1. Abspaltungsschema der isomeren Hexachlorcyclohexane.

□ = H } abgespalten; ■ H } nicht abgespalten;
 ○ = Cl }
 — — — — — Abspaltungsrichtung.

eine und die β -Komponente bei der Zersetzungsgeschwindigkeit 0 keine *trans*-Abspaltungsmöglichkeit.

Bis zu einem gewissen Grade beweisen sich also *trans*-Abspaltungstheorie und angenommene Strukturen gegenseitig. Der gleichmäßig hohe Gehalt an 1.2.4-Trichlor-benzol unter den Zersetzungsprodukten aller Isomeren macht es unwahrscheinlich, daß evtl. in dem einen oder anderen Isomeren mehrere Chloratome an einem Kohlenstoffatom sitzen. Zu dem gleichen Resultat führt die beobachtete Konstanz der C-Cl-Schwingung in den Spektren der Hexachlorcyclohexane. Die feinen Unterschiede in dem Anteil des 1.3.5- und 1.2.3-Trichlor-benzols an den Zersetzungs-

produkten lassen sich qualitativ auch noch aus dem angenommenen Abspaltungsmechanismus ableiten. Bevor jedoch nicht mehrfach bestätigte Analysenwerte vorliegen, sind Schlüsse in dieser Richtung unsicher.

III. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Hexachlorcyclohexanen durch die alkalische Zersetzung

Nach den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen wurde schließlich folgende Vorschrift für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Hexachlorcyclohexanen ausgearbeitet:

2,0 g Substanz werden in einen 250-cm³-Schliffkolben mit 20 cm³ Methanol gespült und 20 cm³ einer 2-n.

methanolischen Kalilauge tropfenweise zugegeben. Anschließend wird 2 Stdn. bei leichtem Sieden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser nachgespült und mit 2-n. Schwefelsäure auf Phenolphthalein titriert.

Entsprechend den Feststellungen von Golden-son und Saß ergaben sich bei Vorliegen von technischen Chlorierungsprodukten, die mit Wasserdampf behandelt waren, nach Volhard keine starken Abweichungen.

Die Ergebnisse der quantitativen Raman-Analysen, die meist nur den Gehalt an α - und γ -Komponente bestimmten, wurden dann auf den Gesamtgehalt an Hexachlorcyclohexanen bezogen.

Über die Abgabe von Kernstoffen in das Protoplasma der menschlichen Leberzelle*

VON HANS-WERNER ALTMANN

Aus dem Pathologischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 4b, 138—144 [1949]; eingegangen am 19. Januar 1949)

Untersuchungen an menschlichem, bioptisch und autoptisch gewonnenem Lebergewebe bestätigen die Beobachtung von Berg, daß der Inhalt nucleolärer Blasen mit Hilfe eines „Schleusenmechanismus“ aus dem Kern in das Protoplasma übertreten kann, ohne daß der Binnenraum des Kernes eröffnet wird. Auch ganze Nucleolen und umfangreiche nucleoläre Blasen werden gelegentlich auf gleiche Weise in den Zelleib abgegeben. Solche Vorgänge werden nur bei abnormer Vergrößerung des Kernes beobachtet und sind deshalb bei chronischer Hepatitis epidemica besonders häufig. Dies erklärt sich damit, daß stark hypertrophierte Kerne eine im Vergleich zu ihrem Volumen zu kleine Oberfläche haben, so daß eine ausreichende Stoffabgabe auf dem Wege der Diffusion nicht mehr möglich ist. Daher tritt kompensatorisch der Schleusenmechanismus in Tätigkeit. Gelegentlich ist der Inhalt der nucleolären Blasen basophil. In solchem Falle führt seine Abgabe ans Protoplasma zur Bildung basophiler Schollen, die ihre Färbbarkeit nach den Ergebnissen von Brachet, Opie u. a. dem Gehalt an Ribose-nucleinsäuren verdanken. Darin wird ein neuer Beleg für die Vorstellung Casperssons über die Kernabhängigkeit cytoplasmatischer Nucleinsäuren erblickt. Die Bildung solcher ungewöhnlich großer basophiler Schollen in hypertrophierten menschlichen Leberzellen wird mit der Vermehrung zelleigenen Eiweißes in Verbindung gebracht, die normale diffuse Basophilie wird dagegen als Ausdruck der hepatozellulären Entstehung von Bluteiweißkörpern aufgefaßt.

Vor einer Reihe von Jahren hat Berg¹⁻³ an den Leberzellen der südamerikanischen Blindwühle *Siphonops annulatus* und des Menschen erstmalig einen Übertritt nucleolärer Substanzen aus dem Kern in das Protoplasma beschrieben,

der auf sehr eigenartige Weise vor sich geht und morphologisch gut zu erfassen ist. Zunächst schwillt der von kleinen Chromatinbröckeln fast lückenlos besetzte Nucleolus zu einer anfangs dickwandigen, später dünnwandigen, schwach ge-

* Vortrag, gehalten vor der Freiburger Medizinischen Gesellschaft am 19. Oktober 1948.

¹ W. Berg, Z. mikroskop.-anat. Forsch. 28, 565 [1932].

² W. Berg, Z. mikroskop.-anat. Forsch. 35, 146 [1934].

³ W. Berg, Z. mikroskop.-anat. Forsch. 38, 644 [1935].