

Tabelle 3.

Mischungen von rohem Holzöl mit unbehandelten Ölen.

Fremdöl	Erhalten		Differenz
	Art	%	
Mohnöl	85	93	+ 8
Rüböl	70	66	- 4
Leinöl	50	56	+ 6
Rüböl	30	36	+ 6
Mohnöl	20	30	+ 10
Tran	10	24	+ 14

Der Jodverbrauch ist bei dem Verfahren gering, da in den verwendeten 5 ccm Chloroform nur 0,3 g Jod gelöst sind.

Bei der Untersuchung von Lacken ist zu berücksichtigen, daß neben fettem Öl, Harz und Siccativen flüchtiges Lösungsmittel zugegen ist. Man kann daher die Holzölbestimmung nicht durch Ausziehen des unangegriffenen Öles vornehmen, muß vielmehr das geronnene Holzöl, nach dem Extrahieren mit Chloroform, als solches zur Wägung bringen. Um dies zu ermöglichen, verwendet man, behufs feiner Verteilung des Gels, getrocknetes Natriumsulfat, das nachher durch Wasser ausgezogen wird. Bei hohem Holzölgehalt wird die Masse übrigens so fest, daß sie leicht zerkleinert werden kann, und daß Sandbehandlung sich erübrigkt. Das Abwägen der Lacks für die Holzöluntersuchung erfolgt zweckmäßig nicht in Tiegeln, sondern in kleinen Körbchen, die nötigenfalls (wenn die Masse nach dem Stehen über Nacht nicht fest geworden ist) am Rückflußkühler erwärmt werden. Unterläßt man diese Vorsicht, so kann durch Verflüchtigung des Lösungsmittels und Ausscheidung von Siccativen Gelatinieren eintreten, ohne daß Holzöl zugegen ist.

Da Holzöl in der Lackindustrie in steigendem Maße Verwendung findet, anderseits aber die bisherigen Methoden zur Kennzeichnung eines Holzölzusatzes nicht ausreichen, sind mit dem Jod-Chloroformverfahren neue Grundlagen für die Lack- und Farbenuntersuchung geschaffen.

[A. 17.]

Auslandsrundschau.

Zur Isolierung von Vitamin A.

Im „Biochemical Journal“ (Nr. 6, Dezember 1925) veröffentlichten J. C. Drummond, H. J. Channon und K. H. Coward das Ergebnis 5 jähriger Arbeiten über die chemische Natur des Vitamins A. Obwohl die Publikation mit dem Eingeständnis beginnt, daß es nicht gelungen ist, das Ziel, also die chemische Identifizierung des Vitamins A zu erreichen, ja daß es kaum möglich war, überhaupt nennenswerte Fortschritte zu erzielen, verdient die Arbeit doch Beachtung weiterer Kreise. Erstens sind die angewandten Methoden eingehend dargelegt, mittels deren es Drummond und seinen Mitarbeitern immerhin gelang, eine Reihe physiologisch inaktiver Bestandteile aus der rohen Vitaminsubstanz abzutrennen und so dem aktiven Kern näherzukommen. Und zweitens werden die aufsehenerregenden Meldungen aus Japan über eine geglückte Isolierung von Vitamin A als „Biosterin“ von berufener Seite, wie man wohl sagen darf, kritisch beleuchtet.

A. Methoden zur Konzentrierung und Reinigung der vitaminhaltigen Substanz. Durch Verseifung und Extraktion läßt sich relativ leicht und ohne merkliche Verluste die Vitamin A-haltige Substanz aus Lebertran als unverseifbarer Teil in einer Ausbeute von etwa 0,9% erhalten. Wegen der Empfindlichkeit des Vitamins gegenüber Sauerstoff empfiehlt es sich, alle Operationen in einer Stickstoffatmosphäre vorzunehmen. Durch weitere Reinigungen mit Natriumäthylat wird die Ausbeute noch etwas herabgedrückt. Das so erhaltene Konzentrat stellt eine halbfeste teilweise kristalline Masse dar von wachsartiger Beschaffenheit und

hell goldgelber bis tief oranger Farbe. Durch Tierversuche und die für Vitamin A charakteristischen Farbreaktionen wird die Aktivität des Konzentrats nachgeprüft. Die kristallinen Bestandteile, flache Prismen, sind das bereits 1886 von Salikowski im Lebertran erkannte Cholesterin. Mit Methylalkohol läßt es sich nur zu 90% aus dem Konzentrat entfernen — handelsübliche Vitaminpräparate enthalten z. B. stets 5—9% Cholesterin — vollständig dagegen durch Ausfällen mit Digitonin nach der Methode von Windaus. Cholesterin zeigt die für Vitamin A charakteristischen physiologischen Eigenschaften nicht, dagegen das von ihm befreite Konzentrat.

Letzteres ist in diesem Stadium der Reinigung rein organischer Natur und besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Dagegen sind entgegen anderen Befunden weder Stickstoff noch Jod nachzuweisen. Zur weiteren Aufteilung des Konzentrats wird fraktionierte Destillation versucht. Bei Anwendung von überhitztem Dampf von 115—125° geht die aktive Komponente über in Form eines orangegelben Öls in einer Ausbeute von 0,3—0,4% bezogen auf den ursprünglichen Lebertran. 0,05% bleiben als dunkelbraune gummiartige Masse als Destillationsrückstand zurück. Bei der Vakuumdestillation liegt die wachstumsfördernde Fraktion in der Hauptsache bei 2—3 mm Druck zwischen 180 und 220°. 10 l Lebertran („Lofotenöl“) geben z. B. zuerst 69 g Unverseifbares, dann 33 g Cholesterin und 25 g klares, hellgelbes Öl und schließlich 8,29 g aktive Fraktion zwischen 180 und 230° und 6,23 g schwächer aktive zwischen 240 und 260° bei 3 mm Druck. Während bis dahin die physiologische Kraft durch die Operationen kaum beeinflußt wird, treten bei Versuchen, jetzt nochmals zu destillieren, aus bisher unerklärlichen Gründen starke Verluste ein.

Die chemische Prüfung der genannten aktiven Fraktionen deutet auf ungesättigte Alkohole. Man findet Jodzahlen von 110—130, Acetylwerte von 170 und 164 und Molekulargewichte von ungefähr 320 und 350, dagegen in keinem Falle optische Aktivität. Diesen Zahlen kommt indessen bestens orientierende Bedeutung zu, da über die Unreinheit der Fraktionen kein Zweifel bestehen kann. Ein Beweis dafür und zugleich für das Unvermögen, durch fraktionierte Destillation eine weitere Aufarbeitung zu erzielen, stellt die Abtrennung einer kristallinen Substanz aus den Fraktionen durch ätherische Bromlösung dar. Das abgeschiedene Bromierungsprodukt scheint ein Derivat des bereits von Tsujimoto und Chapman als $C_{30}H_{50}$ oder $C_{29}H_{48}$ beschriebenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs Spinacen zu sein. Die Identifizierung ist auf dem Wege über das Hexahydrochlorid gelungen, das mit einem von Chapman aus reinem Spinacen hergestellten Präparat übereinstimmt. Für den physiologischen Effekt ist indessen Spinacen ohne Belang, da die höchst siedende Fraktion, welche am meisten Spinacen enthält, im Tierversuch nur schwach aktiv ist. Direkt hat Chapman das nachher bestätigt mit einem 85% igen Spinacenpräparat aus dem unverseifbaren Teil des Lebertrans. Der Spinacengehalt der Drummond'schen Fraktionen zwischen 180 und 220° liegt etwa bei 8%. Die Jodzahl dieses Kohlenwasserstoffs ist zu 371 bestimmt worden.

Nach Befreien vom Spinacen scheiden die höheren Fraktionen bei mehrtätigem Stehen noch eine zweite kristalline Substanz ab vom Schmelzpunkt 60°. Sie stellt eine gesättigte Verbindung dar, die der Analyse nach mit dem von japanischer Forschern als Batylalkohol bezeichneten Produkt identisch sein dürfte; sicher steht jedenfalls ihre physiologische Unwirksamkeit fest.

Da, wie oben schon begründet, durch Destillation keine weitere Reinigung der Fraktionen mehr möglich scheint, ist noch ein anderer Weg, vorläufig allerdings nur kurz, versucht worden. 2 g aktive Fraktion lassen sich durch Schütteln mit Leichtpetroleum und Methylalkohol trennen, indem 1,42 g in das Petroleum übergehen, die gegenüber dem im Methylalkohol verbliebenen Rest eine höhere Jodzahl und deutliche stärkere physiologische Aktivität zeigen.

Zusammenfassend ist also folgendes festgestellt worden: Die im unverseifbaren Teil des Lebertrans konzentrierte physiologisch wirksame Vitaminsubstanz besteht nach Abtrennung der nicht aktiven Produkte Cholesterin, Spinacen und des gesättigten Alkohols vom Schmelzpunkt 60° (Batylalkohol?) nur noch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und stellt wahrscheinlich einen ungesättigten Alkohol dar. Diese

noch unerkannte Verbindung, also voraussichtlich das Vitamin A, enthält eine Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung und hat ungefähr die Jodzahl 103, den Acetylwert 215 und das Molekulargewicht 300.

Bei den Isolierungsversuchen haben sich Reaktionen an der Hydroxylgruppe wie Acetylierung, Benzoylierung und Behandeln mit Phtalsäureanhydrid oder substituierten Benzoylchloriden ohne Schaden für die physiologische Kraft durchführen lassen; dagegen ist letztere stets zum Verschwinden gebracht worden durch Angriffe an der Doppelbindung, also wie z. B. durch Reduktion oder Bromierung.

Die Lipochrom (Pigmentfarbstoff) des Lebertrans, welche Salkowsky bereits 1863 entdeckt hatte, sind noch nicht chemisch erkannt. Es scheint als ob zwischen dem Pigmentationsgrad des Lebertrans und seiner physiologischen Aktivität eine gewisse Beziehung besteht, ohne daß aber bisher darüber Klarheit zu erhalten gewesen ist. Andere Lipochrom wie das Carotin und sein Isomeres, das Lycopin (Tomatenfarbstoff), besitzen jedenfalls die wachstumfördernden Eigenschaften des Vitamins A nicht, was auch für das dem Chlorophyll nahestehende Phytol $C_{20}H_{38} \cdot OH$ (ungesättigter Alkohol) gilt. Der von Toyama 1922 aus Fischleberöl isolierte Oleylalkohol $C_{18}H_{36}O$ ist von Drummond in seinen aktiven Fraktionen nicht gefunden und außerdem auch durch Tierversuche direkt als inaktiv festgestellt worden. Endlich haben Tsujimoto und Toyama noch den Selachylalkohol $C_{20}H_{40}O_3$ entdeckt, welcher zwei Wasserstoffatome weniger enthält als Batylalkohol. Doch kann er auch nicht das gesuchte Vitamin A sein, da Drummond den unverseifbaren Teil des Lebertrans von Scymnodon squamulosus, welcher fast ganz aus Spinacen und Selachylalkohol besteht, nur schwach physiologisch wirksam findet.

B. Kritik des japanischen reinen Vitamins „Biosterin“. Im Jahre 1925 haben Takahashi, Kawakami, Nakamya und Kitasato sowohl aus Lebertran als auch aus Spinat- und Meerblättern ein rotes viscoses Öl isoliert, das sie „Biosterin“ nannten und als chemisch reines Vitamin A betrachteten. An Hand der darüber vor kurzem in englischer Sprache erschienenen Monographie kommt Drummond unter Berücksichtigung seiner eigenen Forschungen auf diesem Gebiete zu dem Schluß, daß „Biosterin“ unrein und nicht das gesuchte Vitamin A sein kann. Die wichtigsten Punkte seiner Kritik sind:

Der konstante Siedepunkt des „Biosterins“ (147° bei 0,02 mm Druck) kann nicht als Kriterium für die Reinheit des Präparates gelten, zumal Takahashi nur einmalige Destillation vorgenommen hat. Denselben Siedepunkt hat z. B. auch Phytol, und es dürfte sicherlich wenigstens in dem aus grünen Blättern gewonnenen „Biosterin“ enthalten sein. „Biosterin“ soll drei Doppelbindungen haben und eine Jodzahl von 190. Die höchste Jodzahl, welche Drummonds Fraktionen je zeigten, war 140, und das war ein Präparat, welches mindestens noch 8% Spinacen enthielt, dessen Jodzahl 371 beträgt. Das tierische und pflanzliche „Biosterin“ differiert im Kohlenstoff- und auch im Wasserstoffgehalt und zeigt merkwürdigerweise ganz verschiedene große Jodzahlen, nämlich 180 und 125. Auch der hohe Bromverbrauch von „Biosterin“ steht im Widerspruch zu Drummonds Befunden; ebenso sind Refraktionsindex und spezifisches Gewicht von ungewöhnlicher Höhe. Um gutes Wachstum bei einer Ratte von 90—100 g Körpergewicht zu erreichen, sind folgende Tagesdosen notwendig: $1 \cdot 10^{-3}$ g des von Takahashi als Ausgangsmaterial für sein „Biosterin“ benutzten Lebertrans und $5 \cdot 10^{-3}$ g von Drummonds rohem Lebertran; für denselben physiologischen Effekt braucht Takahashi $1 \cdot 10^{-5}$ g bis $5 \cdot 10^{-6}$ g seines „Biosterins“ und Drummond $5 \cdot 10^{-5}$ g seiner aktiven Fraktionen. Es ist also im Verhältnis zum Ausgangsmaterial Vitamin A im „Biosterin“ etwa gleich stark konzentriert wie in Drummonds Fraktionen. Über die Unreinheit der letzteren besteht aber keinerlei Zweifel. Drummond hat oft viel höhere Tagesdosen verfüttert, ohne irgendwelche nachteilige Folgen für das Versuchstier; aus den Befunden Takahasis, daß Überdosierungen schwerste Gesundheitsstörungen bewirken, ist deshalb zu schließen, daß sein „Biosterin“ Spuren giftiger Beimischungen enthält. Die unsichtbaren Strahlen, mit denen „Biosterin“ auf

photographische Schichten einwirken soll, dürfen auf falschen Deutungen beruhen und sind ein sogenannter „Russelleffekt“. Die Wirkung bleibt z. B. aus, wenn eine Glas- oder Quarzplatte dazwischen geschoben wird, was Drummond und Webster schon gegenüber Kugelmaß und McQuarrie (1924) für eine Vitamin enthaltende Substanz festgestellt haben.

H. Bausch.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Der Deutsche Kalk-Bund G. m. b. H.

Der Deutsche Kalk-Bund G. m. b. H., Berlin, wird seine diesjährige Gesellschafterversammlung voraussichtlich am 1. und 2. Juni in Verbindung mit der Wanderausstellung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft in Breslau abhalten.

Verein Deutscher Gießereifachleute.

Außerordentliche Tagung des Elektro-Ofenausschusses.

Berlin, den 16. Januar 1926.

Der Vorsitzende, Direktor Dr.-Ing. E. h. H. Dahl, Berlin, wies darauf hin, daß der Elektro-Ofen am besten den Bestrebungen entgegenkommt, durch Qualitätsverbesserung die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Eisen- und Stahlindustrie wieder zu gewinnen. Der in Deutschland von Lindenbergs geschaffene Elektro-Ofen hat seinen Siegeszug durch die Welt angetreten, die Führung mußte Deutschland leider an das Ausland abgeben.

Direktor M. K. v. Kerpely, Berlin: „Erzeugung von hochwertigem Gußeisen im Elektro-Ofen“.

Durch die Fortschritte der Technik werden an den mechanischen Baustoff Gußeisen immer größere Anforderungen gestellt, so daß die Gießereien gezwungen sind, dem Gußeisen metallurgisch mehr Aufmerksamkeit zu schenken, um so insbesondere der Forderung nach erhöhten physikalischen Eigenschaften Rechnung zu tragen. Die Arbeiten der letzten Jahre, im Elektro-Ofen Gußeisen mit erhöhten physikalischen Eigenschaften zu erzeugen, haben sich als erfolgreich bewiesen, so daß eine Anzahl von Gießereien sich zur Einführung des Elektro-Ofens für die Erzeugung von Gußeisen entschlossen hat. Vortr. hat in einer neuzeitlichen Gießerei die Erzeugung von hochwertigem Gußeisen nach dem Duplex-Verfahren eingerichtet. Das Duplex-Verfahren arbeitet mit der Kombination Kupolofen-Elektro-Ofen. Es sollte nun Gußeisen mit mindestens 28 kg/qmm Zerreißfestigkeit und 40 kg/qmm Biegefestigkeit erzeugt werden. Eine besondere Schwierigkeit lag darin, daß aus wirtschaftlichen Gründen mit einem hochphosphorhaltigen Einsatz gearbeitet werden mußte, und der Phosphorgehalt bei hochwertigem Gußeisen 0,3% nicht überschreiten soll. Es gelang dem Vortr. im Duplex-Verfahren ein hochwertiges Material zu erzielen durch Überhitzung des flüssigen Eisens. Auf diese Weise ließen sich betriebstechnisch bei entsprechender Schmelzbehandlung ein hochwertiges Gußeisen — entgegen der bisher vertretenen Ansicht — mit einem Kohlenstoffgehalt über 3% und Phosphorgehalten bis 0,8% mit erhöhten physikalischen Eigenschaften erzeugen aus Schmelzungen, die auch ohne jeden Roheisenzusatz aus minderwertigem Bruch mit hohem Phosphor-, Kohlenstoff- und Siliciumgehalt geschmolzen wurden. Die hohen Festigkeitswerte wurden einzig durch die der Zusammensetzung entsprechende Überhitzung zwischen 1500 und 1700° geregelt. In dem Grade, wie das Eisen unter Beibehaltung gewisser Bedingungen, die in erster Linie von der Schlackenführung im Elektro-Ofen abhängig sind, im Elektro-Ofen überhitzt wird, wird der Einfluß des Kohlenstoffs auf die physikalischen Werte am günstigsten bei Kohlenstoffgehalten, die zwischen 2,95 und 3,05% liegen. Der Phosphor kann 0,8% und darüber betragen, ohne daß die Festigkeitswerte des Gusses dadurch beeinflußt werden, und nur der Siliciumgehalt wirkt im geringen Maße mit zunehmendem Gehalt erklärlicherweise erniedrigend auf die Festigkeiten. Eine besondere Eigenschaft des überhitzten Elektrogußesens hebt der Vortr. hervor. Wurden aus einer Probeplatte Probestücke mit wechselndem Durchmesser entnommen, so sieht man eine Erhöhung der Festigkeitswerte mit fallendem Querschnitt. Nach unseren bisherigen Kenntnissen über die Erstarrungstheorie