

Versamlungsberichte.

Auswärtige Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 1. Oktober, Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten am 2. Oktober und Sitzung der Deutschen Physiologischen Gesellschaft am 30. September 1927 in Frankfurt a. M.

Im Jahre 1913 fand zum ersten Male eine auswärtige „besondere Sitzung“ der Deutschen Chemischen Gesellschaft, und zwar zugleich mit der Naturforscherversammlung statt, als Emil Fischer in Wien über die Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen vortrug¹⁾. Im vorigen Jahre kam die Deutsche Chemische Gesellschaft wiederum außerhalb Berlins zusammen, es war anlässlich der Düsseldorfer Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte, und da damals der Wunsch nach Wiederholung dieser auswärtigen Sitzungen geäußert worden war, so beschloß der Vorstand, eine solche mit der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten und der Deutschen Physiologischen Gesellschaft in Frankfurt zu vereinigen. Daß der Gedanke dieser Zusammenlegung ein glücklicher war, bewies der sehr zahlreiche Besuch (etwa 450 Teilnehmer), und der vortreffliche Verlauf der Veranstaltung.

Am Freitag, dem 30. September, von 9–11 und von 3–6 Uhr, fanden die Vorträge der Deutschen Physiologischen Gesellschaft im „Theodor-Stern-Haus“ statt. Am Abend gab die Stadt Frankfurt einen Empfang im Römer. Stadtrat Lange begrüßte die Gäste, und für diese antwortete der Vorsitzende der Deutschen Physiologischen Gesellschaft, Prof. Winterstein.

Am Sonnabend tagte die Deutsche Chemische Gesellschaft im großen Hörsaal des Chemischen Instituts. Beim Mittagssmahl im Palmengarten dankte Hofrat Prof. Dr. Schlenk in seiner Ansprache besonders den Herren v. Braun und Duden für ihre erfolgreiche Mühewaltung und die ausgezeichnete Organisation des Kongresses. Abends gab man zu Ehren der Teilnehmer im Opernhaus die „Bohème“.

Am Sonntag: Sitzung der Südwestdeutschen Chemiedozenten im Chemischen Institut; abends war man Gast der I. G. Farbenindustrie im Ratskeller. Prof. Dr. Duden bewillkommnete die Gäste, deren Dank Geh. Rat Prof. Dr. Thoms zum Ausdruck brachte.

1. Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Der stellvertretende Vorsitzende, Prof. Dr. Wohl, eröffnete im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität in Frankfurt a. M. die Sitzung. Prof. v. Braun sprach im Namen aller Frankfurter Kollegen den Dank dafür aus, daß die auswärtige Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in dieser Stadt stattfindet. „Die Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Versammlung ist durch die verschiedenen Anlässe der Frankfurter Tagung und die besonderen lokalen Verhältnisse bedingt, durch die Tagung der Physiologischen Gesellschaft, der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Südwestdeutschen Chemiedozenten. Nur wenige Städte gibt es, in welchen die Verbindungen zwischen diesen drei wissenschaftlichen Kreisen und den Kreisen der Industrie so rege sind, und in denen die wissenschaftlichen Sitzungen von den in den Fabriken arbeitenden Kollegen so eifrig besucht werden, und in denen die Wünsche, die von wissenschaftlicher Seite an die Vertreter der Industrie gerichtet werden, eine so restlose Erfüllung erfahren wie hier. Der Tagung der Physiologischen Gesellschaft verdanken wir es, daß wir neben den Vertretern der Chemie auch solche der Medizin begrüßen dürfen. Wir sind der Deutschen Chemischen Gesellschaft dankbar, daß sie für die auswärtige Tagung unsere Stadt gewählt hat. Wir erblicken darin eine Anerkennung der Bestrebungen unserer jungen Hochschule, sich durch zähe Arbeit einen Platz unter den älteren Schwestern des Hochschulrings zu erobern, und eine Anerkennung der Arbeiten, die bisher hier in den chemisch-technischen Werken und den einzelnen

wissenschaftlichen Laboratorien der alten Main-Stadt vollbracht worden sind, bevor sie zu einer einheitlichen Hochschule zusammengefaßt wurden. Viele Namen von Glanz auf dem Gebiete der Chemie sind mit der Stadt Frankfurt verknüpft. Als einer der leuchtendsten Namen ist hier der Carl Graebes zu nennen. Es ist daher selbstverständlich, daß die Auswärtige Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit ehrenden Worten für Graebe eingeleitet wird.“

„Die Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten feiert eine Art Jubiläum. Die Vereinigung der Südwestdeutschen Chemiedozenten führte ein peripatetisches Dasein. Frankfurt ist die erste Stadt, in der zum zweitenmal eine Tagung stattfindet. Es ist schwer zu sagen, wen die Vereinigung der Südwestdeutschen Chemiedozenten eigentlich umfaßt; außer den Kollegen aus Südwestdeutschland kommen auch aus anderen Gegenden Deutschlands, aus dem Norden und Osten die Fachgenossen hierher, auch ausländische Gäste können wir mit Freude begrüßen, aus Österreich, Ungarn, Holland, Rußland und vor allem Exzellenz Nagai, den Altmeister der japanischen Chemie, der als früherer Assistent A. W. Hofmanns mit der deutschen Chemie eng verknüpft ist. Die Vereinigung der Südwestdeutschen Chemiedozenten wurde vor sechs Jahren auf Anregung von Wieland, Pfeiffer und v. Braun zu einer Zeit ins Leben gerufen, als es den Kollegen nicht möglich war, leicht andere Tagungen zu besuchen.“

„In diesem Winter jährt sich zum hundertsten Male die Zeit, da Wöhler das Reich der organischen Synthese erschloß. Möge die Tagung, die hier stattfindet, zu ebenso wichtigen, dauernden, fruchtbaren Ergebnissen führen.“ —

Prof. Dr. P. Duden, Höchst a. M.: Gedenkrede auf Carl Graebe. Wenn unsere Forschung heute auch den in die Zukunft gerichteten Problemen zugewendet ist, so zeigt der Umstand, daß wir heute Carl Graebes, des Erfinders des ersten synthetischen pflanzlichen Farbstoffs gedenken, die Kontinuität der Entwicklung. Vortr. dankt den Stellen, die ihn durch Überlassung von Material unterstützt haben, besonders Herrn Dr. Detter, der als Freund und Assistent die letzten Jahre mit Graebe gearbeitet hat. Er gibt sodann ein Bild vom Leben und Wirken Graebes, beginnend von dem Tage, da er vor sechzig Jahren, im Jahre 1867, auf der Naturforscherversammlung in Frankfurt im Hörsaal des Physikalischen Vereins seine Forschungen über das Chloranil vortrug. Nachdem Graebe in Heidelberg bei Bunsen gearbeitet hatte, ging er zunächst nach Marburg zu Kolbe, sodann als Assistent wieder zu Bunsen. Er trat dann für kurze Zeit in die Fabrik von Meister & Lucius ein, die, wie alle Farbstofffabriken, damals Fuchsin darstellten; dort untersuchte er die bei Behandlung mit Jod entstehenden grünen und violetten Farben. Nach kurzer Tätigkeit in der Fabrik ging Graebe zunächst zu Erlenneyer nach Heidelberg und dann nach Berlin zu Bayer. Die wissenschaftlichen Früchte dieser Zeit sind zwei bedeutende Arbeiten. Zunächst wandte Graebe sein Interesse den einfachen Chinonen zu und entwickelte den Zusammenhang zahlreicher Chinone zum Benzol und stellte eine Reihe von gefärbten Verbindungen her. Von dem leicht zugänglichen Martiusgelb ausgehend, konnte er durch Abbau des Dichlor-naphthochinons zu Phthalsäure den ersten eindeutigen Beweis für die Naphthalinformel von Erlenneyer erbringen. Seine Arbeiten auf diesem Gebiete sind besonders wichtig für die Klärung der Isomeriefrage in der Naphthalin- und Benzolreihe geworden. Das Problem vom Zusammenhang zwischen Farbe und ungesättigter Natur regte Graebe besonders an, und so wird es begreiflich, warum sich hier die Gedankenbrücke von den gechlorten Naphthalinchinonen zu dem Farbstoff der Krappwurzel spannte. Nach drei Tagen schon hatte Graebe die Anthracennatur des Farbstoffes, den vor ihm schon eine Reihe von Forschern in reinem Zustand in Händen gehabt haben, enthüllt und eine Formel dafür gegeben. Am 11. Januar 1869 konnte Graebe der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine Probe des synthetisch hergestellten Materials zeigen. Vortr. schildert nun die große praktische Bedeutung der Alizarinsynthese von Graebe. Der Wert des Krapps wurde auf jährlich 60 Millionen Mark geschätzt. Die Krappwurzel stand in wirtschaftlicher Bedeutung dem Indigo nur wenig nach; der Jahreswert des pflanzlichen Indigos war auf etwa 100 Millionen Mark zu schätzen. Vortr. schildert dann die Phasen der Ein-

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3253 [1913].

führung der Erfindung in die Technik. Bald entwickelte sich in Deutschland ein scharfer Konkurrenzkampf, und die Preise des Alizarins waren Ende der siebziger Jahre sehr niedrig. Dies führte im Jahre 1881 zu einer Preiskonvention, die aber nicht lange hielt, so daß eine scharfe Krisis für die ganze deutsche Teerfarbenindustrie einsetzte. 1900 wurde eine zweite Preiskonvention geschlossen. Der Preiskampf nötigte dazu, das Verfahren dauernd zu verbessern. Die deutsche Industrie stand vor viel schwierigeren Verhältnissen als die englische Industrie mit ihren großen Gasdestillieren, Kokereien, ihrer Teerindustrie und hochentwickelten Textilindustrie. Die Alizarinfabrikation in Deutschland mußte sich auf der Basis des synthetischen Anthracens entwickeln. Für die ganze Methode der Großtechnik und den chemischen Apparatebau ging aus der Erfindung eine große Anregung hervor, eine Anregung, die bis in die letzte Zeit nicht aufgehört hat. Was die äußere Entwicklung der Fabrikation betrifft, so waren die ersten Jahre eine Zeit des Kampfes, wie später beim Indigo, wo man es ebenfalls erlebte, daß die Färber erklärten, das natürliche Produkt sei dem künstlichen überlegen. Aber 1873 wurden bereits 100 000 kg 100%iges Alizarin erzeugt, nach zehn Jahren war die Menge auf 1,3 Millionen kg gestiegen, und 1900, als die zweite Preiskonvention abgeschlossen wurde, betrug die Menge des synthetischen Alizarins 2 Millionen kg; der Durchschnittswert um diese Zeit betrug etwa 12 Millionen M., also weniger als der Naturfarbstoff an Wert darstellte. Interessant ist, daß der englische Anteil an dieser Fabrikation bei der ersten Konvention nur 9% betrug, bei der zweiten bereits 15%. Nach dem Kriege ist die Bedeutung des Alizarins infolge der Einführung der Monoazofarbstoffe zurückgegangen. Die Gesamteinschätzung der Entdeckung Graebes wird erst dann richtig, wenn man sich erinnert, daß im synthetischen Alizarin überhaupt die erste große originelle Leistung der jungen deutschen Teerfarbenindustrie vorliegt, die damals im Schatten der englischen und französischen Industrie stand. Die Pioniere unserer Industrie, Martius, Caro, Gries, Lucius haben sich alle ihre Sporen erst in England geholt. Das Alizarin zeigt, daß man die echten Farbstoffe aus dem Teer herausholen kann. Es ist durch die Synthese des Alizarins der Bund zwischen wissenschaftlicher und technischer Arbeit geschlossen worden, auf der die Weltgeltung der deutschen Farbenindustrie beruht.

Im Jahre 1870 ging Graebe von Leipzig, wo er bei Kolbe arbeitete, nach Königsberg, dann nach Zürich, von dort wurde er an die neue Ecole de Chimie nach Genf berufen, wo er über zwanzig Jahre als Lehrer wirkte, bis er sich als 65jähriger nach Frankfurt, seiner Vaterstadt, zurückzog.

Für die Universität Genf nahm sodann Prof. Dr. Amé Pictet das Wort. „Es ist eine Dankspflicht, daß sich da, wo der Name Carl Graebes gefeiert wird, die Stimme der Hochschule, an der er 28 Jahre tätig war, vernehmen läßt. Ich bin glücklich, der Führer dieser Stimme sein zu dürfen und hier in dieser Stadt und in dieser Sitzung meinem hochverehrten und unvergeßlichen Lehrer zu huldigen. Ich kann dies aus eigener Erfahrung tun, denn ich bin wohl einer der ältesten Schüler Graebes, wenigstens seiner Genfer Schüler. Ich war sein Assistent und hatte das Glück, ein Vierteljahrhundert mit oder neben ihm zu arbeiten; ich bin also in der Lage, seine Verdienste um unsere Universität zu würdigen. Diese Verdienste sind unermesslich. Graebes Vorgänger auf dem Lehrstuhl der Chemie war Prof. Marignac, auch ein großer Forscher und Lehrer; er gehörte der französischen Schule an. Als er sich 1878 zurückzog, wurde es als großes Glück für unsere Universität betrachtet, als seinen Nachfolger einen Vertreter der deutschen Wissenschaft begrüßen zu können. Graebe brachte uns mit Meisterschaft, was wir bedurften, nämlich die Arbeitsmethoden, die Lehren, den gründlichen Geist der deutschen Chemie, und das war für uns — ich bin glücklich, es hier aufrichtig zu erklären — von äußerstem Vorteil; es wurde der Ausgangspunkt einer höheren Periode unserer Chemieschule; deshalb wird in Genf ein dauerndes Gefühl der Dankbarkeit und Bewunderung für Carl Graebe erhalten bleiben. Ich will diese kurzen Worte für unseren Geehrten nicht schließen, ohne mit Hochachtung seiner ausgezeichneten Gemahlin zu gedenken, die ihm in den Jahren der Arbeit und Krankheit jederzeit zur Seite gestanden hat.“

Prof. Dr. Wohl dankte im Namen der Chemischen Gesellschaft Herrn Prof. Duden für die schönen Worte, mit denen er ein Bild des menschlich und wissenschaftlich reichen Lebens Graebes gegeben und seinen tiefgreifenden Einfluß auf die chemische Industrie entworfen hat. Er dankte auch Herrn Prof. Dr. Amé Pictet, der in warmherzigster Erinnerung im Namen der Universität den Meister gefeiert hat. Wir sind dankbar, wenn wir jenseits unserer Reichsgrenzen liebevolles Verständnis und freundliche Gesinnung finden. Prof. Dr. Wohl dankt dann auch Frau Geheimrat Graebe für das schöne Geschenk des Bildnisses Graebes. Der Chemiker ist ja besonders geneigt, das, was ihn bewegt, nicht nur in Worten, sondern in greifbaren Eindrücken auf sich wirken zu lassen. So wird das schöne Bild im Hofmannhause Generationen von Fachgenossen das Bild dessen festhalten, den wir heute hier gefeiert haben.

Prof. Dr. Hans Fischer, München: „*Porphyrine und ihre Synthesen.*“

Aus dem Blut kristallisiert das Hämin aus. Beraubt man Hämin seines Eisengehaltes, so entsteht das Ätioporphyrin. Die Porphyrine können spektrographisch voneinander unterschieden und wieder in die eisenhaltigen Hämine übergeführt werden. Die Einführung des Eisens geht glatt vor sich. Die Struktur des Hämins ist noch nicht erwiesen, die Synthese des Hämins steht noch aus. Die Porphyrine sind in der Natur sehr verbreitet, sogar in den Pflanzen sind sie gefunden worden. In kranken Organismen kommen sie häufig vor, besonders bei unzureichender Ernährung. Über die physiologische Bedeutung der Porphyrine bestehen nur Vermutungen, wahrscheinlich wirken sie als Katalysatoren und steigern den Sauerstoffverbrauch.

Vortr. beschränkt sich bei seinen Ausführungen auf die chemische Seite der Erforschung der Porphyrine. Gerade die Spaltprodukte sind für die Charakterisierung der Porphyrine wichtig. Die Methoden der Spaltung sind die Reduktion nach Nencki, die Oxydation nach Küster und die reduzierende Spaltung. Nencki hat bei der Reduktion das Hämopyrrol gefunden; Piloty hat nachgewiesen, daß Hämin außer den Basen auch Säuren enthält. Er stellte die Carbonsäuren fest. Vortr. gibt eine Zusammenstellung der Hämopyrrolbasen und der entsprechenden Säuren. Es sind dies: Hämopyrrol, Kryptopyrrol, Phyllopyrrol und Opsopyrrol. Die entsprechenden Hämopyrrolsäuren sind die Hämopyrrolcarbonsäure, Kryptopyrrolcarbonsäure, Phyllopyrrolcarbonsäure und Opsopyrrolcarbonsäure; von den Säuren kommt man theoretisch durch Decarboxylierung zu den Basen, es ist dies aber schwierig durchzuführen. Besondere Erwähnung verdient die von Piloty gefundene Xanthopyrrolcarbonsäure, die auch synthetisch erhalten werden konnte. Bei der oxydativen Spaltung erhielt Küster die Hämatinsäure und Methyläthylmaleinimid, deren Konstitution durch die Synthese bewiesen ist. Bei der oxydativen Spaltung wurde weiter die Carboxyl-hämatinsäure erhalten. Außerdem erhielt Küster auch zwei Imide von den Schmelzpunkten 64° und 75°, deren Konstitution noch nicht durch Synthese bewiesen ist, und das Citraconimid. Vortr. beschreibt die Trennung der Basen und Säuren durch fraktionierte Kristallisation der Pikrate und Veresterung der Säuren. Zum Konstitutionsnachweis der basischen und Säurespaltprodukte wurden die ersten Versuche auf Grund des Küsterschen Versuchs der Synthese der Hämatinsäure gemacht. Wichtig ist auch die Synthese von Knorr und Heß. Es ist dem Vortr. gelungen, das Kryptopyrrol aus den Häminspaltprodukten herauszuschälen. Die Synthese des Phyllopyrrols konnte nach vier verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Hämopyrrol und Kryptopyrrol konnten glatt in Phyllopyrrol übergeführt werden. Die Synthese des Ätiopyrrols ist von Piloty durchgeführt worden, auch Opsopyrrol und die Hämopyrrolsäuren konnten synthetisch erhalten werden. Vortr. bespricht nun seine Synthesen der Hämopyrrolsäuren. Nahe verwandt mit dem Blutfarbstoff sind die Gallenfarbstoffe, bei deren Abbau die Bilirubinsäure entsteht. Die Konstitution der Bilirubinsäure konnte durch Synthese nachgewiesen werden. In Übereinstimmung hiermit steht die Oxydation zu Xanthobilirubinsäure, ein Produkt der milden Oxydation des Gallenfarbstoffes. Diese Ergebnisse zeigen schon, daß die Hämine und Porphyrine eine komplizierte Konstitution besitzen müssen.

Die Konstitutionsformel des Hämins nach Küster ist im Prinzip noch heute als die richtige anzusehen.

Aus dem Hämin kann man das Eisen direkt entfernen und das Protoporphyrin erhalten. Das Ätioporphyrin von Willstätter ist die Stammsubstanz der Blutfarbstoff-porphyrine und des Chlorophylls. Auf Grund des Abbaues ist eine weitgehende Aufklärung des Hämins erfolgt. Es stand zur Diskussion, ob man nach Willstätter eine ungesättigte Seitenkette annehmen sollte oder nicht. Die Aufklärung wurde durch den Abbau der natürlichen Porphyrine erbracht. Votr. interessierte besonders die Frage, ob die Gallenfarbstoffe in Beziehung zu den Porphyrinen gesetzt werden können. Es gelang ihm, aus einem von Krause erhaltenen Urin eines Patienten zwei Porphyrine kristallisiert als Ester abzuscheiden; die Analyse zeigte, daß diese Verbindungen sehr sauerstoffreich waren: Das Uroporphyrin ist $C_{40}H_{38}N_4O_{16}$, Koproporphyrin ist $C_{36}H_{38}N_4O_8$. Die Oxydation ergab carboxylierte Hämatinsäure. Der Zusammenhang zwischen Uro- und Koproporphyrin ließ sich auch experimentell nachweisen; Koproporphyrin gab bei der Oxydation die Hämapyrrolcarbonsäure und nicht eine Spur von Base. Bei der totalen Reduktion entstand das Ätioporphyrin Willstätters. Uro- und Koproporphyrine lassen sich durch Reduktion in die Leukoverbindungen überführen, die wieder umgekehrt die Porphyrine ergeben. Das Koproporphyrin ist ein primäres, weitverbreitetes Produkt. Im normalen Organismus treten Porphyrine in geringen Mengen auf. Votr. hat das Koproporphyrin auch in der Hefe gefunden. Unter bestimmten Verzuckerungsverhältnissen kann man die Hefe zwingen, große Mengen Koproporphyrin zu erzeugen. In der Hefe fand Votr. Hämin. Seine weiteren Versuche zeigten aber, daß das Koproporphyrin seine Entstehung einer primären Synthese verdankt, und die Verzuckerungsversuche an der Hefe haben ergeben, daß das Koproporphyrin direkt entsteht, und daß nicht das Hämin in Koproporphyrin übergeht.

Ooporphyrine wurde besonders in Möweneiern gefunden. Es gelang dem Votr. bald, das Ooporphyrin als Ester in reinem kristallisierten Zustande herzustellen. Es war sehr ähnlich, wahrscheinlich identisch mit dem Porphyrin von Kämmerer. Votr. hat dann aus dem Ooporphyrinester das Mesoporphyrin hergestellt, er hat den Ooporphyrinester, sowohl vom Tetramethylhämatoporphyrin als auch vom Hämatoporphyrin ausgehend, synthetisch herstellen können. Im Ooporphyrinester konnte Eisen eingeführt und so Häminester daraus hergestellt werden.

Die bisher besprochenen Porphyrine sind primäre Porphyrine, weil sie in der Natur vorgebildet sind. Durch Fäulnis oder Zersetzung von Blutfarbstoff entstehen die sekundären Porphyrine. Von Kämmerer wurde die Fäulnis des Blutes so geleitet, daß ein Porphyrin entsteht, das identisch ist mit Protoporphyrin; es ist also eine Abspaltung von Eisen eingetreten. Wenn man die Fäulnis bei sodaalkalischer Reaktion sehr lange fortsetzt, so beobachtet man eine Verschiebung des Hämochromogenstreifens. Die Darstellung des Hämins im reinen Zustand über Porphyrin ist gelungen. Unter Verlust von vier Kohlenstoffen entsteht aus dem Hämin das Deuteroporphyrin $C_{30}H_{30}N_4O_4$. Im Jahre 1911 hat Votr. Arbeiten begonnen, um synthetisch die Konstitution des Blutfarbstoffs aufzuklären. Piloty ist es gelungen, aus Dipyrrolmethenen durch Chloroform und Kalilauge Porphyrine zu erhalten. Aus bromsubstituierten Pyrrolen konnte Votr. Methene erhalten. 1915 wurde eine Reaktion der bromsubstituierten Pyrrole festgestellt; die Pyrrole reagieren mit Brom unter Bildung von Farbstoffen, für die die indigoide oder Kettenstruktur zur Frage stand. Diese Untersuchungen wurden 1922 wieder aufgenommen, und es konnte festgestellt werden, daß bei der Bromierung von carboxylierten trisubstituierten Pyrrolen die Bromierung in α -Stellung erfolgt. Votr. bespricht dann die Porphyrinsynthesen aus gebromtem Dipyrrolmethen und aus Methandicarbonsäure. Bei der Synthese des Porphyrins aus gebromtem Dipyrrolmethen und Methandicarbonsäure entsteht ein Ätioporphyrin, das mit dem Willstätterschen aus Chlorophyll übereinstimmt. Auf Grund der verschiedenen Synthesen kommt Votr. zu dem Schluß, daß die Küstersche Formel wahrscheinlich die richtige ist; über die Stellung der Seitenketten kann man auf Grund der Synthesen Auskunft geben. Die natürlichen Porphyrine sind 8-, bzw. 4fach carboxylierte Ätioporphyrine,

Votr. hat für das Koproporphyrin beide Synthesen in Angriff genommen. Die Schwierigkeiten der Identifizierung der Porphyrine liegen darin, daß sie keine scharfen Schmelzpunkte haben, während die natürlichen Porphyrine durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert sind. Die Kryptopyrrolcarbonsäure konnte in einem Falle als mit dem natürlichen Koproporphyrin identisch durch das Kupfersalz des Methyl- und Äthylesters nachgewiesen werden. Die Synthese, von den Methandicarbonsäuren ausgehend, gibt 60–70% Ausbeute an Isokoproporphyrin. Biologisch ist dieses Isokoproporphyrin seinem natürlichen Analogon sehr ähnlich. Der Abbau des Isoätioporphyrins führte zur carboxylierten Hämatinsäure, für die sich die Stellung der beiden Carboxylgruppen aus der Synthese ergibt. Diese Synthesen müssen eine Erweiterung erfahren. Der Blutfarbstoff ist aus zwei basischen und zwei Säurekernen aufgebaut. Man müßte also gemischte Porphyrine synthetisch herstellen. Votr. hat zu diesem Zweck ein biologisches Ausgangsmaterial benutzt, die Bilirubinsäure. Dies führte zu einer Mesoporphyrinsynthese über das gebromte Methen. Diese Synthesen sind weiter auszubauen, denn da für diese Synthese ein biologisches Material benutzt wurde, ist es nur eine partielle Synthese. Votr. ist daher auf das Opsopyrrol und die Opsopyrrolcarbonsäure zurückgegangen. Es entsteht aus diesem ein Gemisch, das mit Hilfe des Natriumsalzes getrennt wurde; es konnte so ein Körper vom Mesoporphyrintypus hergestellt werden. Diese Synthese hat Votr. nicht weiterverfolgt, sondern hat sich wieder der Synthese aus Methandicarbonsäuren zugewandt, indem er diese zu einer gemischten Synthese ausgestaltete. Es konnte tatsächlich ein Körper vom Mesoporphyrintyp erhalten werden. Es entstand ein Iso-mesoporphyrin. Auch zweifach gebromte Methene hat Votr. benutzt und konnte auch aus diesen Iso-mesoporphyrin erhalten. Die Synthese wurde dann noch modifiziert, und es konnte eine ganze Reihe von Porphyrinen synthetisiert werden, so daß jetzt mehr künstliche als natürliche Porphyrine bekannt sind. Es erhob sich sodann die Frage, ob man die Porphyrine auch aus den einfachen synthetischen Bausteinen aufbauen kann. Dies ist auch gelungen. Bei der Einwirkung von Eisessig, Bromwasserstoff oder Bernsteinsäure auf carboxylierte Kryptopyrrolsäure entsteht ein Gemisch von Porphyrinen, das als Hauptprodukt das natürliche Koproporphyrin enthielt. Es wird dies wahrscheinlich die Methode sein, um die Porphyrine im großen Maßstab herzustellen. Prinzipiell sind diese Synthesen auch geeignet, die Chlorophyllporphyrine zu synthetisieren. Als Ausgangsmaterial für die Synthese ist der Acetessigester sehr wichtig. Das ist biologisch interessant, weil die Acetessigsäure ein Material ist, das im Organismus in großen Mengen zur Verfügung steht. Votr. hält es nicht für ausgeschlossen, daß auch in einem normalen Organismus die Porphyrine wie im Reagensglas aus substituierter Acetessigsäure entstehen. Die chemische Forschung wird vielleicht aus diesen Ergebnissen auch noch weitere Vorteile ziehen. Zum Schluß bespricht Votr. noch einen neuen Typ der Abbauprodukte der Porphyrine. Die Xanthoporphyrine sind durch ihre große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es ist das erstmal, daß in der Blutfarbstoffreihe Körper hergestellt worden sind, die so gut kristallisieren. Die Xanthoporphyrine, die vier Sauerstoffe mehr enthalten, zeigen keine Ähnlichkeit mit den Porphyrinen, sie können aber leicht in diese übergeführt werden, wenn man sie mit Natriumamalgamen reduziert. Eine Analogie zu Bilirubin zeigen diese Körper nicht. Votr. glaubt aber, daß sowohl in chemischer wie in biologischer Hinsicht hier noch weitere Resultate zu erwarten sind.

2. Tagung

der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Nach einer kurzen Begrüßung durch Prof. Dr. von Braun übernahm zunächst Geh.-Rat Prof. Dr. Bernthsen den Vorsitz, den dann nacheinander Prof. Helferich, Prof. Hans Fischer und Prof. Manchot führten.

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: „*Neue Salze und Komplexe der Knallsäure*.“

Mit Hilfe des Amalgams werden aus Knallquecksilber unter CH_3OH außer den früher beschriebenen wasserfreien Fulminaten des Cu, Cd, Te, und Na neu gewonnen das des K und die des Ca, Sr, Ba, diese drei aber nur mit ein Mol CH_3OH .

Das Ammonsalz war nur im krist. Komplex mit Knallsilber zu erhalten, ebenso Magnesiumfulminat, das frei nur in Lösung darstellbar ist. Analog dem Knallquecksilberprozeß — aber auch aus $\text{AuCl}_3 + \text{NaCNO}$ — wurde das sehr brisante $\text{NaCNO} \cdot \text{AuCNO}$ erhalten. Die kristallisierten Komplexe des Ni II und Co III sind aus den Sulfaten und NaCNO zu gewinnen, ebenso der vom Platin II, dieser in interessant farbigen polymorphen und dichroiten Modifikationen. Besonders die analogen Platin-Komplexe des Ba, Sr, Ca zeigen Dichroismus mit Bronzeschiller und wandeln, wenn auch weniger deutlich als die Cyanide, die Röntgenstrahlen in sichtbares Licht. Der neue Komplex $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Hg}(\text{CNO})_2$ wurde ferner gewonnen, auf dessen Bildung die einzige gute titrimetrische Bestimmung der Knallsäure (Philips) beruht. Von den NH_3 -Anlagerungen wurden die der Fulminate des Zn und Mn erhalten, welche Fulminate in freiem Zustand fest nicht darstellbar sind. Noch leichter zersetzlich als diese ist der NH_3 -Komplex des Bleifulminats. Garnicht zu bekommen ist der des Knallquecksilbers mit NH_3 , wohl aber der beständige Pyridinkomplex. Er wird schön kristallisiert beim Eingießen in Äther erhalten und ist außerdem mit 1 Pyridin, zumeist mit 2 Pyridin — von Ag, Cu, Cd, Zn und Pb — zu gewinnen; der letztere explodiert fast stets von selbst beim Trocknen. Das reinste Knallquecksilber, welches durch Umkristallisation aus NH_3 oder aus HNO_3 oder H_2O gewonnen wird, enthält 99,8%. Das gute technische ist bestenfalls 99%ig. Es enthält kein Oxalat, wohl aber basisches Mercuronitrat und wenig Cyanid, während das aus KCN umkristallisierte nur 96% Fulminat und viel Cyanid enthält. Die braune bis graue Farbe des technischen Knallquecksilbers wird aber durch eine weitere noch unbekannte Verunreinigung bedingt. Die Minimal-Ladung, welcher zur Initiierung von z. B. Trotyl in den Sprengkapseln nötig ist, wächst unterhalb der Kristalllänge von 0,1 mm enorm, so daß statt 0,2 g bei Kristalllängen von 0,01 mm sogar 1,2 g benötigt werden. Durch großen Druck wird die starke Verminderung der Initialwirkung größtenteils ausgeglichen, ein Beweis für den großen Einfluß der Dichte auf die Brisanz und damit auf die Initialwirkung. Bei der Explosion bei Blausäure handelt es sich nicht um eine Initialzündung, sondern um eine wirkliche Explosion mit staubfeiner Zertrümmerung. Blausäure läßt man, um die Gefahr der Explosion zu verringern, in einer Art Gur aufsaugen.

Prof. Dr. F. Ehrlich, Breslau: „*Neuere Untersuchungen über Pektinstoffe.*“ (Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.) — Dr. W. Jander, Würzburg: „*Gleichgewichte bei Reaktionen im festen Zustand.*“ (Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.)

Dr. W. Moldenhauer, Darmstadt: „*Die Reaktion des freien Stickstoffs auf Alkalimetalle unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladung.*“

Alkalimetalle reagieren mit gewöhnlichem Stickstoff nicht, es findet jedoch eine Reaktion statt, wenn der Stickstoff aktiviert wird. Die Leichtigkeit der Stickstoffaufnahme nimmt mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle zu. Über die Natur und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist nichts wesentliches bekannt. Nach der Beobachtung, daß bei Einwirkung von Wasser auf das Reaktionsprodukt Ammoniak entsteht, war der Schluß zu ziehen, daß es sich um echte Nitride handelt. Vortr. hat nun versucht, die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte festzustellen. Er führte zunächst qualitative Versuche aus, indem er Stickstoff auf Kalium und Rubidium einwirken ließ. Beim Liegen der entstandenen Produkte an der Luft entwickelte sich Ammoniak. Die quantitative Untersuchung mit Rubidium zeigte, daß die Stickstoffmenge, die von einer bestimmten Menge reinen Rubidiummetalls aufgenommen wurde, größer war als der üblichen Nitridformel entsprach. Weiter zeigte sich, daß das Produkt in eine Salzmasse übergeht, die beim Erhitzen schmilzt und beim Erstarren wieder kristallinisch wurde. Vortr. zeigte die im Rohr aufgenommenen Spektrogramme, die Schwärzungsbilder, die Wachstumsform der Kristalle, die stark doppelbrechend sind. Die nähere Untersuchung zeigte, daß nicht Nitride sondern Acide vorlagen. Die Kristalle des Rubidiumacids stimmten mit den Untersuchungen von Curtius überein. Die quantitative Untersuchung ergab, daß 95% des in das Rohr geschickten Stickstoffs in das Acid übergegangen waren, eine kleine Menge Nitrid war entstanden. Beim Caesium und Kalium zeigten sich ähnliche Verhältnisse, beim Natrium waren keine direkten Kristalle, sondern nur eine

Salzmasse sichtbar und kein Ammoniak nachweisbar; der Stickstoff war hier quantitativ in Acid übergegangen. Diese Ergebnisse stehen nun im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen, wonach Ammoniakstickstoff nachgewiesen wurde. Aber dieser Ammoniakstickstoff entsteht auch beim Natriumacid sehr leicht. Verreibt man das Acid mit metallischem Natrium und setzt es der Einwirkung der feuchten Luft aus, so macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Es wird offenbar durch den naszierenden Wasserstoff das Acid zum Nitrid reduziert. Vortr. vermutet, daß die geringe Menge von Ammoniakstickstoff auf die nachträgliche Zersetzung des primär gebildeten Acids zurückzuführen ist. Es handelt sich also nicht um eine primäre Nitridbildung. Die Existenzfähigkeit der Alkalinitride mit Ausnahme des Lithiumnitrids ist in Frage gestellt. Einwandfrei ist die Existenz der Nitride überhaupt noch nicht nachgewiesen. Gay-Lussac hat schon nachgewiesen, daß kein Nitrid vorlag. Fischer und Schröder haben durch elektrische Zerstäubung von Alkalimetall in Stickstoff geglaubt, die Nitride erhalten zu haben. Surmann und Clusius wollen auch bei der Zersetzung von Aciden Nitride nachgewiesen haben. Vortr. vermutet, daß es sich um Gemische von Aciden und Metallen handelt und daß bei der Einwirkung von Wasser durch den Wasserstoff in statu nascendi das Acid in Ammoniak übergeführt wird. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Dr. W. Albrecht, Hannover-Münden: „*Weitere Mitteilungen über die magnetische Kennzeichnung von Eisenoxydhydraten.*“

Vortr. berichtet über Versuche, die von Prof. Wedekind und ihm durchgeführt wurden. Vor einem Jahr konnten einige Gesetzmäßigkeiten aufgestellt werden, die bei den magnetischen Messungen von Eisenoxyden und Eisenoxydhydraten auftreten. Die Eisenoxydhydrate sind stärker magnetisch als die Oxyde, mit zunehmendem Wassergehalt sinkt der Magnetismus. Es wurde versucht zu begründen, worauf die Erhöhung der Magnetisierbarkeit bei den Eisenoxydhydraten beruht. Das Eisenoxydhydrat wurde nach Willstätter gefällt, das überschüssige Wasser entfernt; je nach dem Trocknungsmittel wurden verschiedene Oxydhydrate erhalten. Mit abnehmendem Wassergehalt stieg die Magnetisierbarkeit an. Es wurde dann untersucht, bis zu welcher Höhe sie bei weiterer Entwässerung steigt, und ob die Magnetisierbarkeit über ein Maximum geht. Durch Trocknen mit Äther konnte man nicht unter 23% Wasser kommen. Es wurde dann versucht, durch künstliche Alterung nach Böhm und auch durch Kochen am Rückflußkühler weiter zu dehydratisieren. Der Magnetismus stieg mit sinkendem Wassergehalt auf ein Maximum und fiel dann wieder. Aber je nach der Methode der Behandlung im geschlossenen Rohr oder am Rückflußkühler erhält man verschiedene Maxima. Im Bombenrohr gealterte Eisenoxydhydrate zeigten das Maximum der Magnetisierbarkeit bei 14–15% Wasser, die Hydrate nach dem Kochen am Rückflußkühler bei 10–14%. In den verschiedenen Versuchsreihen war die Höhe der Magnetisierbarkeit nicht immer die gleiche, aber immer wurde das Maximum bei dem gleichen Wassergehalt festgestellt. Worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht eindeutig sagen, wahrscheinlich übt die Menge der für den Versuch verwendeten Substanz einen Einfluß aus. Andererseits tritt bei der Alterung nicht nur Dehydration, sondern auch eine Teilchenvergrößerung ein, die die Erscheinung beeinflusst. Die entsprechenden Hydrate sind bei der Alterung im geschlossenen Rohr wahrscheinlich $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und am Rückflußkühler $\text{FeO}(\text{OH})$. Die Maxima sind stark ausgeprägt. Es wurde dann versucht, durch Röntgenanalyse der Frage näher zu kommen. Prof. Biltz hat in seinem Institut die Aufnahmen durchführen lassen. Schon Böhm hatte die Frage der Dehydration mit der Röntgenanalyse erklären wollen. Bei der Alterung wurden Interferenzen festgestellt. Die erste Interferenz führte Böhm auf das basische Oxydchlorid zurück. Dieses basische Oxydchlorid wurde hergestellt. Es kann aber für die hohe Magnetisierbarkeit nicht verantwortlich zu machen sein. Bei den Versuchen war das Ausgangsmaterial auch weitgehend gereinigt, so daß der Bruchteil von Chlor, der noch im Präparat sein konnte, die Röntgenergebnisse nicht beeinflussen könnte. Vortr. hofft durch die Röntgenuntersuchung weitere Einblicke zu bekommen. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei der Alte-

rung von Zinkdioxid-Hydrat beobachtet, auch hier bemerkte man eine Aufspaltung der Linien. Um zu sehen, ob man zu spezifischen Werten kommt, versuchte man, die Eisenoxydhydrate auf andere Weise darzustellen. Aus Eisencarbonyl hergestelltes Eisenoxydhydrat war frei von Verunreinigungen und zeigte keine erhebliche Suszeptibilität. Es wurde ein Oxydhydrat durch Dialyse von Eisenchlorid hergestellt, dann aus Ferrisulfat und Ferriammonsulfat. Prozentuell enthielten die Produkte den gleichen Wassergehalt, zeigten aber verschiedene Magnetisierbarkeit. Man erhielt also durch die verschiedenen Darstellungsmethoden Hydrate gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Suszeptibilität. Nicht immer sind die Hydrate stärker magnetisch als die Oxyde, manchmal verhalten sie sich umgekehrt. Es sind weitere Untersuchungen im Gange, die nachweisen sollen, ob stochiometrisch zusammengesetzte Hydrate für die erhöhte Magnetisierbarkeit verantwortlich zu machen sind.

Prof. Dr. H. Scheibler, Berlin: „Über Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs.“ (Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 1072 [1927].)

Dr. F. Ephraim, Bern: „Der Einfluß der Bildungskontraktion auf das Spektrum der Verbindungen seltener Erden.“

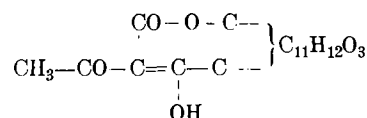
Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Farbe der „bunten“ Erden von Elektronensprüngen herrührt, die das defekte, innere Niveau berühren. Je stärker die Atome kontrahiert sind, je näher also die Elektronen-Niveaus zusammengerückt sind, um so kürzer sollten die Sprünge werden, um so mehr also das Reflexionsspektrum zum kurzwelligen Ende verschoben sein. Bei den Halogenverbindungen wächst nun die Kontraktion vom Jodid zum Fluorid, und in der Tat wurde eine Verschiebung der Spektrallinien beobachtet, die dieser Volumverringerung entspricht. Bei den Hydraten der Halogensalze steigt die Kontraktion dann weiter mit fortschreitender Wasseranlagerung, da das Wasser das Metallatom weiter beengt. Dagegen zeigen die Salze von sauerstoffhaltigen Säuren, wie Sulfat, Oxalat, Carbonat, Phosphat, alle ungefähr die gleiche Spektrallage, weil in ihnen allen das Metallatom von den zahlreichen Sauerstoffatomen etwa gleich stark beeinflußt wird. Besonders groß wird der Sauerstoffeinfluß beim Nitrat und vor allem bei den Doppelnitraten, in denen nicht weniger als 15 Sauerstoffatome zu einem Metallatom gehören. Hier wurde auch eine besonders intensive Verschiebung des Spektrums zum kurzwelligen Ende beobachtet. Diese Salze sind polar, d. h. die Metallatome haben Elektronen an den Säurerest abgegeben, der Atomrumpf kann sich also kontrahieren. In unpolaren Verbindungen ist nach der Lewis'schen Theorie dagegen eine erhöhte Belastung des Metalls mit Elektronen vorhanden. Wirklich zeigen solche auch eine ganz außerordentliche Verschiebung des Spektrums zum langwelligen Ende. Besonders deutlich werden diese Verhältnisse beim Uran, da hier die defekte Elektronenschale noch weiter vom Atomkern entfernt ist, was ihre Kompression begünstigt. Hier läßt sich der Einfluß des Übergangs vom Uran von Kation ins Anion und der Einfluß des Wertigkeitswechsels sehr gut verfolgen und deuten.

Prof. W. Tschelinzeff, Leningrad: „Die Synthesen im Gebiete der Pyrrolverbindungen.“

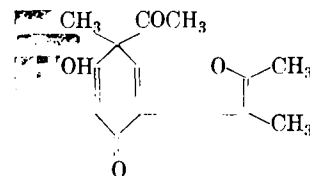
Die Synthese der Pyrrolverbindungen und ihre Bedeutung für die Erkennung der Natur der Bindungen in den Hämatinen sind in der letzten Zeit sehr stark bearbeitet worden. Vortr. verweist insbesondere auf die Arbeiten von Willstätter und Hans Fischer. Vortr. berichtet über die in Rußland durchgeführten Untersuchungen auf diesem Gebiet, die insbesondere das Ziel hatten, die Bildung von Hämatin und Chlorophyll in der Natur zu erklären. Vortr. ging von der Ansicht aus, daß die Bildung dieser Produkte in der Weise vor sich geht, daß offene Ketten später zu den komplizierteren Verbindungen zusammentreten. Er hat neue Methoden der Synthese ausgearbeitet und 12 verschiedenen Synthesen durchgeführt, die zum Teil auch schon veröffentlicht sind. Die Kondensationsversuche, von aliphatischen Verbindungen ausgehend, wurden in Gegenwart von Säuren, Neutralsalzen und Alkalien durchgeführt. In Gegenwart von Säuren verlaufen die Kondensationsreaktionen sehr heftig und führen vielfach zu sehr komplizierten Produkten; die Reaktionen verlaufen am besten in Gegenwart von Alkalien. Vortr. bespricht nun eine Reihe dieser durchgeführten Synthesen, ausgehend von Aldehyden und Ketonen.

Dr. C. Schöpf, München: „Die Konstitution der Usninsäure.“

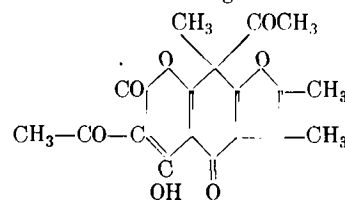
Von den 140 Flechtensäuren, die man als typische Stoffwechselprodukte der Flechten kennt, sind wenige in ihrer Konstitution aufgeklärt. Eine Reihe der Flechtensäuren sind wahrscheinlich ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach aliphatischer Natur. Eine große Gruppe stellen die Derivate des Orcins und β -Orcins dar, Lecanonsäure, die auch Emil Fischer synthetisch dargestellt hat und auch das Atranorin sind als Derivate des β -Orcins erkannt. Die Usninsäure, eine Flechtensäure $C_{15}H_{16}O_7$, paßt sich keiner dieser Gruppen an. Die Usninsäure ist sehr weit verbreitet, sie ist in über 70 Flechten nachgewiesen worden. Auf Anregung von Prof. Wieland hat Vortr. sich näher mit der Usninsäure beschäftigt. Über diese Verbindung sind schon eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht und erst vor kurzem hat Widmann das Material gesichtet und eine Formel für die Usninsäure aufgestellt. Sie ist aber nicht richtig, denn diese Verbindung muß ein Dienol sein.



Diese Formel gestattet alle Umsetzungen, die früher gemacht worden sind, und die auch Vortr. und seine Mitarbeiter gemacht haben, zu erklären. Wie schon Widmann erklärt hat, ist die Usninsäure ein Acetessigesterderivat. Beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln tritt Lactonspaltung ein, und man erhält die Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$. Bei Spaltung mit Kalilauge entsteht die Usnidinsäure $C_{14}H_{14}O_6$. Salikowsky hat den Abbau noch eine Stufe weiter treiben können. Beim trocknen Erhitzen wird beim Schmelzpunkt ein gelbes Enol erhalten, das Usnidol $C_{13}H_{14}O_4$. Vortr. hat dieses Usnidol näher untersucht. Wird es bei tiefer Temperatur in Chloroformlösung mit verdünntem Ozon behandelt, so erhält man die Verbindung $C_{13}O_{14}O_6$; mit verdünntem Alkali zerfällt die Verbindung in drei Moleküle Essigsäure und in Methylphloroglucin, das man als Spaltstück anderer Naturstoffe schon erhalten hat. Wenn man das Usnidol durch Kalilauge bei 170° spaltet, wird Essigsäure abgespalten und ein Cumaron, das, wie der Vortr. zeigen konnte, ein 2,3,7-Trimethyl 4,6-Dioxy-cumaron ist. Es kommt für das Usnidol nur die Formel



in Frage, durch die alle Reaktionen erklärt werden können. Für die Usninsäure stellt Vortr. folgende Formel auf:



Die Usninsäure zeigt eine Reihe von Analogien mit anderen Phloroglucinderivaten, die in der Natur vorkommen. Der Gedanke liegt nahe, daß die Synthesen in den Pflanzen in ähnlicher Weise vor sich gehen wie die Synthese im Reagensglas. Vielleicht ist der Abbau von Filicinsäurebutanon und Lupulon auch auf diese Weise zu klären. Jedenfalls hat sich ergeben, daß zweifellos Zusammenhänge mit den Phloroglucinderivaten vorhanden sind.

Prof. Dr.-Ing. E. Flöd, Karlsruhe: „Zur Theorie der Färbervorgänge.“

Wie bereits vor einiger Zeit mitgeteilt (vgl. Festschrift der Techn. Hochschule Karlsruhe 1925, sowie Ztschr. angew. Chem. 1925, Seite 837 und 1112) ist die Adsorptionshypothese der Färbervorgänge, auch in der von Bancroft und seinen Mitarbeitern erörterten Form, für die Erklärung der experimentellen Befunde unzureichend. Die Farbstoffaufnahme in der

Nähe des isoelektrischen Punktes der Wolle, sowie bei Veränderung der Konzentration der Lösungen oder der Flottenverhältnisse unter jeweiliger Beachtung der pH-Werte der Anfangs- und Endlösungen, läßt sich durch Adsorption bzw. Ladungsaustausch allein nicht erklären. Die bei der Wolle vom Vortr. und J. Chr. Vogel gefundenen Gesetzmäßigkeiten konnten bei Seide vom Vortr. und E. Pieper bestätigt werden. Es wurde auch gefunden, daß Säuren und Farbsäuren, bzw. Basen und Farbbasen bei ihrer Einwirkung auf die Wolle bzw. Seide die gleiche Rolle spielen, und zwar in jedem beliebigen Gebiet der pH-Werte und der Konzentration der Lösungen. Für die maximale Säureaufnahmefähigkeit der Wolle ist dies von K. H. Meyer vor kurzem gefunden worden. Die chemische Theorie der Färbvorgänge läßt es erwarten, daß beim Desaminieren der Wolle oder Seide die Aufnahme von sauren Farbstoffen abnimmt. Während Versuche u. a. von Paddon und von Trotman in dieser Hinsicht negativ waren, zeigten einige ein positives Ergebnis. Man kann nicht von „Desaminierung“ schlechthin sprechen. Wie ausführliche Serienversuche gemeinsam mit W. Stoll und W. König zeigten, müssen Temperatur und Konzentration der Desaminierungslösung sowie die Zeitdauer der Einwirkung stets gleichzeitig angegeben werden. Der Temperaturkoeffizient der Desaminierung ist bedeutend. Bestimmte, ausgezeichnete Werte für den Amino-Stickstoffgehalt der Wolle wurden nicht gefunden. Anhaltspunkte für die Anzahl der bereits in der Rohwolle vorgebildeten freien Aminogruppen fehlen. Die Wolle kann nicht im üblichen Sinne als reaktionsfähiger Körper mit absolut definierbarer Verbindungsfähigkeit angesprochen werden, vielmehr wird sich je nach den Versuchsbedingungen ihre Reaktionsfähigkeit, auch in Konzentrationsgebieten, in welchen keine nennenswerte Beeinträchtigung ihrer physikalischen bzw. mechanischen Beschaffenheit erfolgt, kontinuierlich ändern. Nur bei näherer Definition der pH-Werte der einwirkenden Lösungen, des isoelektrischen Punktes der Wolle, der Vorbehandlung, Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung ist ihre Reaktionsfähigkeit rechnerischen Überlegungen zugänglich.

Dr. L. Orthner, Karlsruhe: „Der Verlauf der Pinakolinumlagerung bei N-Ringpinakonen.“

Es wurde versucht, eine Reaktion zu studieren, bei der ein Kohlenstoff-Stickstoff-Sechsring in einen Siebenring übergehen kann oder eine Ausgleichsreaktion möglich ist, bei der der Kohlenstoff-Stickstoff-Sechsring bestehen bleibt. Unter mehreren Reaktionen hat Vortr. die Pinakolinumlagerung untersucht. Nach Meerwein wissen wir, daß die Pinakolinumlagerung bei alicyclischen Ringpinakonen so verläuft, daß eine Umlagerung unter Beibehaltung des ursprünglichen Zyklus eintritt, aber unter Ringverweiterung. Von den heterocyclischen Ringpinakonen sind die der Piperidinreihe am leichtesten zugänglich. Vortr. hat einige synthetisiert und dann die Umlagerung mit 50%iger Salzsäure durchführen wollen. Es entsteht aber keine Umlagerung, sondern durch Wasserabspaltung Äthylenoxyd und Diene. Das negative Ergebnis liefert einen Beitrag über den Mechanismus der Pinakolinumlagerung, die nach Meerwein von den Dielektrizitätskonstanten des Mediums abhängig ist. Es muß also erst eine Ionisierung eintreten. Die Versuche des Vortr. scheinen eine Stütze der Meerweinschen Anschauung zu sein.

Dr. C. Weygand, Leipzig: „Über eine neue konstitutiv eindeutige Isoxazol-Synthese.“

Den meisten Synthesen von Isoxazon ist gemeinsam, daß die drei Kohlenstoffatomketten des Heterorings fertig vorliegen, wenn der Stickstoff in Form des Hydroxylamins einwirkt; deshalb kann die Reaktion nicht eindeutig vor sich gehen. Um die Konstitutionsverhältnisse aufzuklären, hat Vortr. eine Reaktion gesucht, die das Auftreten der Strukturisomeren vermeidet. Er läßt das Hydroxylamin mit Carbonsäuren reagieren, bevor die Synthese zu Acetylsäuren eintritt. Es wurden eine Reihe von Synthesen durchgeführt.

Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a. M.: „Über umgekehrte Blockseigerung.“

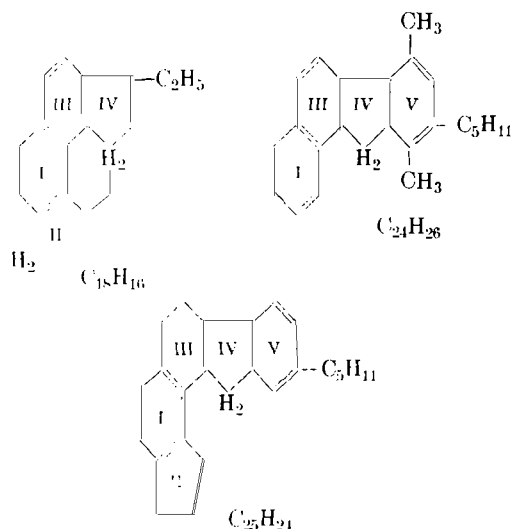
Es wurden Untersuchungen über umgekehrte Blockseigerung bei den Systemen Al-Cu (3,5 und 10% Cu), Ag-Cu (12% Cu), Au-Ag (20% Ag), Zn-Cu (11% Cu) ausgeführt. In Übereinstimmung mit Bauer, Arndt und Masing wurde bei

den Systemen Al-Cu, Ag-Cu, Zn-Cu eine deutliche umgekehrte Seigerung festgestellt, beim System Au-Ag wurde dagegen abweichend von früheren Angaben, nach denen dieses System normal seigern soll, überhaupt keine über die Fehlergrenze der analytischen Methode hinausgehende Seigerung festgestellt. Die Versuchsanordnung wurde u. a. nun in der Weise verändert, daß man an der Kokillenwand eine mehr oder weniger dicke Schicht erstarren, die Restschmelze dann ausfließen ließ. Auf diese Weise konnte die Frage entschieden werden, welche Zusammensetzung die zuerst entstandenen Kristalle haben und ferner, ob die umgekehrte Seigerung entsprechend bereits ausgesprochenen Theorien dadurch zustande kommt, daß in die beim Erstarren entstehenden Poren Restschmelze nachgesaugt wird. Die Versuche ergaben, daß der Mantel nicht die Zusammensetzung zeigte, die dieselbe Stelle der massiv ausgegossenen Form besitzt. Die Zusammensetzung war in der Richtung der nach dem Diagramm zu erwartenden Zusammensetzung der primär ausgeschiedenen Kristalle verschoben, ohne allerdings diese zu erreichen. Die Erscheinung war am deutlichsten beim System Zn-Cu ausgeprägt, während bei den anderen Systemen die Mantelzusammensetzung sich von der Schmelze nicht wesentlich unterschied. Da außerdem festgestellt werden konnte, daß der Mantel eine geringere Dichte hat als der massive Block bei derselben Zusammensetzung, so war damit eine Stütze für die Ansicht gegeben, daß in der Tat das Nachsaugen von Restschmelze die umgekehrte Blockseigerung verursacht.

Prof. Dr. O. Diels, Kiel: „Über die Dehydrierung des Cholesterins.“

Nach Beobachtungen von O. Diels und W. Gädke gelingt es, Cholesterin durch Erhitzen mit Palladiumkohle auf höhere Temperatur zu dehydrieren und zu kristallisierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Das Hauptprodukt dieser Dehydrierung ist Chrysen. Da aber die für die Dehydrierung erforderliche Temperatur sehr hoch ist, so wurde nach einem anderen Mittel gesucht, das eine mildere Dehydrierung bei niedrigerer Temperatur gestattet. Dieses wurde im Selen gefunden, das dem als Dehydrierungsmittel bekannten Schwefel für viele Reaktionen überlegen zu sein scheint. Bei der Dehydrierung von Cholesterin oder Cholesterylchlorid mit Selen erhält man als Hauptprodukt einen aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, daneben in kleinerer Menge einen zweiten, gleichfalls aromatischen Charakters, von der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}$. Der letztere läßt sich zu einer Dinitroverbindung nitrieren und zu einem Keton oxydieren. Diese Reaktion deutet auf die Anwesenheit eines Fünfrings hin, ähnlich wie bei den Fluorenen, die bei der Oxydation gleichfalls glatt in die entsprechenden Ketone übergehen. Die nächstliegende Annahme, daß der so in die Erscheinung tretende Fünfring derselbe ist, den man seit längerer Zeit schon im Cholesterin annimmt, läßt sich leicht widerlegen; denn bei der Dehydrierung der einbasischen Säure $C_{26}H_{46}O_2$ in welcher der Fünfring aufgesprengt ist, erhält man nach der Selenmethode einen dritten aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{26}$, der sich wie der oben genannte von der Formel $C_{25}H_{24}$ in eine Dinitroverbindung überführen und zu einem Keton oxydieren läßt. Obwohl also der seit langem im Cholesterin angenommene Fünfring nicht mehr vorhanden ist, beobachtet man trotzdem eine leichte Oxydierbarkeit zu einem Keton. Dies läßt sich nur unter der Annahme des Vorhandenseins eines Fünfrings erklären. Es wird hierdurch die vor etwa drei Vierteljahren von Wieland, Schlichting und Jacobi vertretene Ansicht, daß Ring 4 des Cholesterins ein Fünfring ist, daß also Cholesterin zwei Fünfringe enthält, aufs neue experimentell bestätigt. Der Zusammensetzung nach enthalten die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{26}$ und $C_{25}H_{24}$ weit weniger Wasserstoff, als sie enthalten müßten, wenn nur eine Dehydrierung der Ringsysteme unter Erhaltung der Seitenketten stattgefunden hätte. Ihre Formeln lassen sich nur unter der Annahme deuten, daß in ihrem Molekül noch ein fünfter Ring enthalten ist. Da aber das Cholesterin nach allen Beobachtungen sicher nur vier Ringe enthält, so kommt man zu dem Schluß, daß bei der Dehydrierung des Cholesterins resp. der aus dem Cholesterin dargestellten Säure $C_{26}H_{46}O_2$ ein neuer Ring, zweifellos durch Ineinandergreifen der Seitenkette, gebildet worden ist. Auf Grund von Beobachtungen von Wieland, Schlichting

und Jacobi an der Cholsäure und der Tatsache, daß die Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{48}$ und $C_{25}H_{50}$, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation glatt in gefärbte Ketone übergehen, läßt sich nunmehr der im Cholesterin an Fünfring 4 angegliederten Isooktylgruppe ein ganz bestimmter Platz anweisen, und es bleibt als einzige Unsicherheit im Moleküle des Cholesterins nur noch die Stellung der Isopropylgruppe, für die es noch zwei Möglichkeiten gibt. Eine Entscheidung zwischen beiden wird nicht schwierig sein. Die Strukturen der neuentdeckten Dehydrierungskohlenwasserstoffe lassen sich natürlich nur mit einer gewissen Reserve durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Die kurz mitgeteilten Beobachtungen schaffen eine ganz neue Basis für die Untersuchung des Cholesterins. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß uns die neue Selenmethode in den Stand setzt, auch an die Untersuchung anderer Sterine, der Gallensäuren und zahlreicher anderer Stoffe mit Erfolg heranzutreten, die der Untersuchung bisher widerstanden haben.

Dr. Th. Lieser, München: „Über die Isolierung des Lignins.“

Vortr. hat eine neue Methode zur Darstellung von Lignin verwendet, deren Resultate es nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen, daß das Willstättersche Lignin nicht einheitlich ist. Es ist schon früher versucht worden, Cellulose durch Salzsäure in Lösung zu bringen; es wurde aber festgestellt, daß man einen mindestens zweistündigen Aufschluß braucht. Als beste Reaktion wurde Kupferoxydammoniak gefunden. Durch Behandlung von Fichtenholz mit Kupferoxydammoniak werden beträchtliche Teile, besonders Lignin, gelöst. Nach zweistündigem Salzsäureaufschluß genügt ein zweimaliges Behandeln mit Kupferoxydammoniak, um ein kohlenwasserstoffreiches Lignin zu erhalten. Durch das Kupferoxydammoniak werden aus kohlenwasserstoffhaltigen Ligninpräparaten die Kohlenwasserstoffe extrahiert. Es dürfte sich empfehlen, an Stelle des durch lange Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Produkts ein durch kurzes Behandeln erhaltenes Lignin zu untersuchen.

Prof. Dr. R. Lorenz, Frankfurt a. M.: „Weitere Fortschritte der Gleichgewichts- und Affinitätsuntersuchungen im Gebiete anorganischer Reaktionen.“

An Hand einiger Bilder entwickelt Vortr. eine allgemeine Anschauung über die Verhältnisse und Vorgänge bei den geschmolzenen Gleichgewichten. Wenn man z. B. Blei und Kaliumchlorid aufeinander wirken läßt, so ist das Massenwirkungsgesetz nicht mehr anwendbar. Zur Untersuchung der Gleichgewichte im geschmolzenen Zustand werden die Substanzen in kleinen, schwer schmelzbaren Röhrchen in einen elektrischen Ofen, der eine Schüttelvorrichtung enthält, gebracht und dann abgeschreckt. Nach längeren Versuchen wurde als bestes Abschreckmittel Tetrachlorkohlenstoff gefunden. Nach dieser Methode wurde eine große Reihe von Gleichgewichten untersucht; so hat Vortr. im Jahre 1900 mit Rinders das Gleichgewicht Zink und Bleichlorid bestimmt, 1920 mit Hevesy das System Pb und $2KCl$ untersucht, Tubandt und Münzing haben Blei und Silber, Kupfer und Silber untersucht. Wenn man verschiedene Mischungen

der Substanzen anwendet und in einem Koordinatensystem in Molprozenten die Salz- und Metallphase aufträgt, so bekommt man eine Kurve, die die Gleichgewichtsisotherme darstellt. Wenn bei einem bestimmten Punkt ein Gleichgewicht besteht und man fügt ein neutrales Verdünnungsmittel hinzu, so verschiebt sich die Kurve, d. h. es ändert sich die Reaktionsfähigkeit der Metallphase gegenüber der Salzphase durch neutrale Zusätze, die mit dem Bleichlorid oder Cadmiumchlorid nicht reagieren. Man hat es in der Hand, das eine Metall edler oder unedler zu machen, als es im reinen Zustand verdünnt mit dem Reaktionsprodukt ist. Vortr. zeigt eine Reihe von Kurven des reinen und verschobenen Gleichgewichts bei Cadmium und Thor, Cadmium und Zinn usw. Für die Feststellung einer solchen Kurve sind sehr viele Bestimmungen erforderlich. Das Massenwirkungsgesetz ist für die Reaktionen nicht mehr gültig, man kann nicht nach Konzentrationen, sondern muß nach Molprozenten rechnen und die Konzentration in Molbrüche umrechnen. (Solange die ideale Gasgleichung gilt, kann man Konzentration und Molprozent gegeneinander vertauschen.) Man muß für diese Fälle ein neues Massenwirkungsgesetz aufstellen und eine Thermodynamik aufbauen, die über die Planksche hinausgeht. (Vgl. Ztschr. angew. Chem. S. 1099.)

Dr. F. Arndt, Breslau: „Neuartige Synthesen mit Dinazomethan.“ (Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 1099 [1917].)

Prof. A. König, Karlsruhe: „Spektrophotometrie des Stickstoffnachleuchtens.“

Das Stickstoffnachleuchten ist eine schon vielfach untersuchte und beschriebene Erscheinung. Raleigh hat die Bezeichnung „aktiver“ Stickstoff eingeführt, und diesen Namen trägt der Stickstoff hier mit Recht, weil nach Durchgang elektrischer Entladung in verdünntem Zustand das Gas eine Zeitlang nachleuchtet und große Reaktionsfähigkeit zeigt. Raleigh hat schon gefunden, daß die chemische Aktivität zahlenmäßig größer ist als der Ionisationsgrad. Das Nachleuchten muß durch eine Stoßentladung angeregt werden. Diese kann man auf verschiedene Weise machen. Das Nachleuchten ist von den Verunreinigungen des Stickstoffs abhängig, stark verunreinigter Stickstoff leuchtet stark nach, es ist das Stickoxydnachleuchten. Je besser der Stickstoff gereinigt ist, desto mehr erhält man das Spektrum des Stickstoffs, wenn er von Sauerstoff befreit ist, verschwindet die 3. Deslandresche Gruppe. Untersuchungen, ob ein Stickstoffnachleuchten zu erhalten ist, wenn man den Stickstoff ganz sauerstofffrei macht, führten zu verschiedenen Ergebnissen. Heute kann man nur sagen, daß eine gewisse, sehr geringe Menge von Verunreinigungen nötig ist, um die Anregung zu erleichtern. Über den Mechanismus des Nachleuchtens verweist Vortr. auf die Ansichten von Strutt und Trautz. Vortr. hat versucht, das Gesamtnachleuchten mit dem Weberschen Photometer zu photometrieren. Die Versuche wurden in strömendem Gas gemacht, Versuche im ruhenden Gas wurden von Angerer durchgeführt. Beim strömenden Gas fällt auf, daß die Nuance der Farbe anders wird. Vortr. zeigt im Lichtbild die von ihm verwendete Apparatur von Kautsky und die Anordnungen des Spektrographen bei der Aufnahme der Spektren. Es wurde das ganze Spektrum photometriert, um zu zeigen, ob die verschiedenen Spektralgebiete ein verschiedenes Abklingen zeigen. Es wurde gefunden, daß die Abklingungsgeschwindigkeit im gelben Spektralteil größer ist als im grünen.

G. Schroeter, Berlin: „Über die spontane Polymerisation des Cyanessigsäurechlorids.“

Die Cyanessigsäure kann aus den Elementen hergestellt werden, sie bildet sich auch in den Pflanzenkörpern. Auch die Glyoxylsäure und Blausäure sind sehr verbreitet; aus diesen muß sich das Nitril der Cyanessigsäure bilden. Diese kann weiteren Umwandlungen unterliegen. Das Chlorid zerfällt sehr leicht. Läßt man es unter Kühlung stehen, so verwandelt es sich in ein Salz, das Chlordioxynicotinsäurenitril ist. Die Salzsäure spaltet sich nicht ab, sondern lagert sich an unter Bildung von Malonsäurederivaten. Man kann also die Umwandlung der Cyanessigsäure in ein Pyridinderivat erreichen, wenn man Anilin oder Piperidin auf das Chlornitril einwirken läßt. Vortr. bespricht dann die wichtigsten Umwandlungen. Wenn man das Stickstoffmethylderivat weiter methyliert, so wird es am Sauerstoff alkyliert. Das Dimethyl-

derivat gibt bei der Reduktion das Alkaloid Rizinin, es ist dies die einfachste Alkaloidsynthese, die praktisch durchgeführt worden ist. (Zwei Moleküle Cyanessigsäurechlorid methyliert, geben Chlornorricin, Chlorricinsäure, Norricin, Ricininsäure und Rizinin.) Vortr. ist der Ansicht, daß in der Natur die Chlorcyanessigsäure auf dem gleichen Weg Rizinin bilden kann, die Versuche hierüber sind aber noch nicht abgeschlossen. Das Rizinin bildet sich in großen Mengen in der keimenden Pflanze und verschwindet beim weiteren Wachstum. Es ist ein sehr starkes Gift, die Vorkörper dieser Synthese sind jedoch nicht giftig, man kann sie als Reizstoffe bezeichnen. Hier ist ein Zusammenhang zwischen Vitaminen und Alkaloiden zu vermuten. Die Reaktion wurde auch auf homologe Cyanessigsäuren übertragen. Diese zeigen eine verlangsamte Neigung zur Polymerisation.

Prof. Dr. H. Decker, Jena: „*Acetessigestersynthesen im Lichte der Oxoniumtheorie.*“

Vortr. hatte die Behauptung aufgestellt, daß das Sauerstoffmolekül eine bestimmte Wirkung auf Doppelverbindungen und andere Sauerstoff- und Stickstoffatome ausübt. Dies erlaubt eine einfache Erklärung der Acetessigestersynthese. Die Methylierung am Kohlenstoff ist dadurch erklärbar, aber nicht am Sauerstoff. Die Behauptung, daß die Stereochemie, wie sie die Röntgenographie darstellt, im Widerspruch mit der alten Stereochemie steht, ist unrichtig. Die Röntgenographie gibt uns genauere Daten für die Stereochemie, ein Widerspruch besteht aber nicht. Diese Ansicht ist durch die Untersuchungen am Pentaerythrit hervorgerufen worden. Vom Standpunkt der Oxoniumtheorie ist das spektrographische Bild erklärlich; ein weiteres Beispiel ist die Konstitution des Wassers, das in flüssigem Zustande assoziiert ist und aus mehreren Atomen besteht.

Dr. A. Magnus, Frankfurt a. M.: „*Messung von Schmelzwärmen durch isotherme Kalorimetrie.*“

Bei den Untersuchungen von Lorenz zeigte es sich, daß man genauere Angaben über die Schmelzwärmen braucht. Beim Blei z. B. gehen die Zahlenangaben im Landolt-Börnstein um 35% auseinander. Es wäre daher wünschenswert, eine Methode auszuarbeiten, die zuverlässigere Resultate gibt. Vortr. verwendete einen Eiskalorimeter, die Stellen gleicher Temperatur wurden durch ein Vakuum getrennt. Er zeigt die schematische Zeichnung des Apparates. Es wird durch Zuführung elektrischer Energie die Temperatur erhöht, und die Zeit gemessen, wenn die Temperatur steigt. Auf diese Weise wurden Blei und Silbernitrat untersucht. Die Ergebnisse bei Blei führten zu einer Schmelzwärme von 1220 Kalorien, bei Silber war die Übereinstimmung nicht so gut.

3. Deutsche Physiologische Gesellschaft.

Nachdem in den ersten Verhandlungstagen rein physiologische Fragen erörtert worden waren, folgten am letzten Tage die Vorträge chemisch-physiologischen Inhalts.

Prof. Hoppe-Seyler, Würzburg: „*Das Vorkommen von Trimethylamin im Tierreich.*“

Trimethylaminoxid ($\text{CH}_3)_3\text{NO}$ wurde im Tierreich 1908 von Suwa entdeckt; synthetisch war es schon früher durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Trimethylamin dargestellt worden. Sein biologisches Vorkommen erschien merkwürdig, so daß oft Zweifel an dem Befunde ausgesprochen wurden. Später wurde die Verbindung wieder im Tierreich gefunden. Vortr. hat daher untersucht, ob das Trimethylaminoxid wirklich so selten bei den Fischen vorkommt oder als häufiger Extraktivstoff der Muskeln aufzufassen ist. Es wurde eine Reihe von Fischen untersucht. Das Eiweiß wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, die Basen weiter aufgeteilt. In erster Linie zeigten die Untersuchungen, daß das Vorkommen des Trimethylaminoxids nicht so selten ist, wie man bisher angenommen hatte, es konnte in erheblichen Mengen aus Seefischen, nicht aber bei Süßwasserfischen isoliert werden. Diesen Befund kann man vorläufig noch nicht erklären. Man könnte einen Unterschied in der Sekretion des Stoffwechsels zwischen Süß- und Seewasserfischen annehmen. Möglicherweise ist der Unterschied der Nahrung von ausschlaggebender Bedeutung. Als Nebenbestandteil wurde in einer Schollenart auch Glykokollbetain gefunden. Interessanter war das Vorkommen von γ -Butyrolbetain beim Flußaal. Bei Fäulnis des Glutamins wird

γ -Aminobuttersäure gebildet, und man könnte annehmen, daß durch Oxydation daraus das Betain entsteht. Im Pflanzenreich ist das γ -Butyrolbetain nie aufgefunden worden. —

Dr. H. Müller, Königsberg: „*Der Oxydationsquotient des Harns.*“

Das Verhältnis des Sauerstoffs zum Stickstoff des Harns, der Kohlenstoffquotient, spielt eine bedeutende Rolle. Würde eine organische Substanz im Körper vollständig abgebaut, so würde die stickstofffreie Substanz zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, die stickstoffhaltige als Harnstoff ausgeschieden werden. Der Kohlenstoffquotient müßte dem des Harnstoffs, 0,43, gleich sein, in Wirklichkeit liegt aber der Kohlenstoffquotient höher, bei 0,6 bis 0,8; d. h. es werden nicht vollständig oxydierte Substanzen im Harn ausgeschieden. Bei neueren Untersuchungen sind erhebliche Steigerungen des Kohlenstoffquotienten gefunden worden („disoxydative Carbonurie“). Der Kohlenstoff allein kann nicht maßgebend für den Oxydationszustand des Harns sein. Vortr. berechnet nun die Menge Sauerstoff, die der Harn bei vollständiger Verbrennung aufzunehmen vermöchte und bezeichnet diese als Vacatsauerstoff und das Verhältnis dieses Vacatsauerstoffs zum Stickstoffgehalt des Harns als Oxydationsquotient. Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt durch Zersetzung von Kaliumjodat, es hat dies den Vorteil, daß man in der gleichen Probe den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen kann. Es wäre erwünscht, den Kohlenstoffquotienten in den einzelnen Harnfraktionen zu bestimmen. Die Aufteilung der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanz war schwierig. Vortr. ist nach Fellenberg vorgegangen und hat die Quecksilberfällung angewandt und versuchte die Veraschung ohne Entfernung des Quecksilbers vorzunehmen. Durch diese einfachere Methode wird der Oxydationszustand genauer bestimmt. —

Prof. Plattner, Innsbruck: „*Über das Schicksal des Acetylcholins im Blute verschiedener Tiere.*“

Wenn man Acetylcholin nicht nur in der Ringerischen Lösung, sondern auch mit Blut verwendet, ist die vagale Wirkung auf das Froschherz geringer. Die Tatsache, daß das Acetylcholin im Blut seine Wirksamkeit verliert, deckt sich mit Untersuchungen englischer Forscher; wahrscheinlich wird durch die Esterase des Bluts eine Spaltung in Cholin und Essigsäure bewirkt. Vortr. hat nachgeprüft, ob diese Spaltung wirklich eintritt. Vortr. hat zu einer Blutprobe Acetylcholin zugesetzt und konnte tatsächlich die Spaltung nachweisen, die sehr rasch vor sich geht. Es wurden dann die einzelnen Blutbestandteile auf ihre Wirksamkeit auf Acetylcholin untersucht. Die gewaschenen Blutkörperchen und das Gesamtblut zeigen ungefähr die gleiche Wirksamkeit, 80–90%, das Serum dagegen nur eine Wirksamkeit von 30%. Es wurden dann die einzelnen Bestandteile des Serums untersucht. Die Globulinfraktion erwies sich als unwirksam, die Albuminfraktion führte eine deutliche Spaltung des Acetylcholins herbei. In schwach alkalischer wäßriger Lösung verfällt das Acetylcholin der Hydrolyse sehr rasch, z. B. in Ringerischer Lösung. Durch Blut tritt eine katalytische Beschleunigung der Hydrolyse ein. Vortr. nahm zuerst eine Fermentwirkung an, aber die Reaktion ist nicht durch das Vorhandensein von Esterase zu erklären, weil die gewaschenen Teile der Blutkörperchen den gleichen Effekt zeigen wie das Gesamtblut, und weil bei Erwärmung auf höhere Temperatur und durch längere Zeit sowie bei Bestrahlung mit Ultraviolett-Licht keine Schwächung der Beschleunigung herbeigeführt wird. Erst wenn durch die Eingriffe die ganze chemische und physikalische Beschaffenheit des Bluts sehr weitgehend geändert wurde, trat eine Beeinflussung der Reaktion ein. Deshalb nahm Vortr. an, daß diese Erscheinung in die Gruppe der Erscheinungen einzureihen ist, die von Bredig studiert wurden, in die Oberflächenkatalyse in heterogenen Systemen. Auch Adsorptionsvorgänge spielen eine Rolle. Das Acetylcholin diffundiert mit meßbarer Geschwindigkeit an die Oberfläche und wird adsorbiert. Die Untersuchungen wurden nicht nur mit Menschenblut, sondern auch mit Tierblut ausgeführt, das Verhalten war qualitativ das gleiche, quantitativ besteht ein Unterschied, in dem das Menschenblut am raschesten das Acetylcholin in seine Bestandteile spaltet. Die absteigende Abbaugeschwindigkeit verläuft in der Reihe Mensch, Rind, Schwein, Hund, Pferd, Kaninchen, Katze.

Dr. Flaschenträger, Leipzig: „Über Krotönöl, insbesondere seine wirksamen Bestandteile.“

Das Krotönharz ist überaus giftig; 0,05 mg töten ein Kaninchen. Die von Böhm 1912 durchgeführten Untersuchungen wurden vom Vortr. gemeinsam mit Böhm fortgesetzt. Die alten Harzpräparate von 1912 hatten in ihrer Wirkung bis zum Jahre 1920 erheblich abgenommen. Die Reinigungsmethoden nach den alten Verfahren führten nicht zur alten Wirksamkeit. Das Ziel von Böhm war, Krotönharz in chemischer Hinsicht zu untersuchen, die genetischen Beziehungen zum Krotönöl festzustellen und die pharmakologische Wirkung zu ermitteln. Böhm stellte 1923 einen schön kristallisierten Stoff her, der Torgol genannt wurde. Über seine chemische Natur ist wenig bekannt. Vortr. hat die Verbindung mit Dr. Eisner gemeinsam untersucht und möchte mit Vorbehalt die Formel $C_{26}H_{30}O_6$ nennen. Die Verbindung enthält 5 OH-Gruppen, 2 ungesättigte Bindungen, 3 Ringe. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, ist unbeständig gegen Alkalien, weniger gegen Säuren. Beim Hydrieren nimmt sie 4 Wasserstoffe auf. Das von Böhm erhaltene amorphe Acethyltorgol zeigt Ähnlichkeit mit dem amerikanischen Harz: es ist fast ebenso giftig. Durch Hydrierung wird das Torgol unwirksam. Nach den Untersuchungen des Vortr. ist der Giftstoff eine labile, esterartige Verbindung von Torgol mit Säure. Bei der Untersuchung des Krotönöls konnten 37% Ölsäure, 19,1% Linolsäure und 1,52% Arrachinsäure gefunden werden.

Prof. Palladin, Charkow: „Beiträge zum Kreatinstoffwechsel.“

Vortr. hat an Kaninchen Untersuchungen über den Kreatingehalt, den Gesamtstickstoffgehalt und Wassergehalt im Muskel durchgeführt. Der Kreatingehalt der arbeitenden Muskeln war im Vergleich zum nicht arbeitenden herabgesetzt, der Wassergehalt im gereizten Muskel war erhöht. Rechnet man auf Trockensubstanz um, so war der Kreatingehalt im arbeitenden und nicht arbeitenden Muskel gleich groß, ebenso der Kreatinstickstoffgehalt, umgerechnet auf Gesamtstickstoff. Der Glykogengehalt war im gereizten Muskel niedriger. Zwischen dem Kreatingehalt der Muskeln und ihrer Arbeitsfähigkeit besteht eine Beziehung. Rasch arbeitende Muskeln sind kreatinreicher als langsam arbeitende. Der Einfluß des Trainings auf den Mechanismus des Muskels war schon früher untersucht worden; danach nimmt mit dem Training der Kreatingehalt und der Kreatinstickstoffgehalt zu. Ein 5tägiges Training des Muskels führt zu einer Änderung des Glykogengehalts: der Gesamtstickstoff ist im trainierten und nicht-trainierten Muskel gleich, der Kreatingehalt im trainierten Muskel höher, der Wassergehalt in beiden Muskeln gleich. Der Kreatinstickstoff, in Prozenten des Gesamtstickstoffs ausgedrückt, ist am trainierten Muskel höher.

Dr. Schmitz, Breslau: „Über den Phosphatidstoffwechsel bei der B-Avitaminose der Tauben.“

Vortr. berichtet über gemeinsam mit Hiroko durchgeführte Untersuchungen, wonach bei der B-Avitaminose der Tauben die Phosphatide abnehmen, Cholesterin zunimmt; das Phosphatid kann durch Stoffe im Organismus ersetzt werden. Wenn bei Beri-Beri-Tauben ein Nachlassen der Phosphatide festgestellt wird, so ist dies auf ein Nachlassen der Synthese der Phosphatide zurückzuführen. Wenn man von außen her die Tiere mit Phosphatid versorgt, so kann man sie vor Beri-Beri schützen. Versuche mit künstlicher Phosphatidversorgung des Organismus sind schon früher gemacht worden, aber ohne Erfolg. Wir wissen, daß die Phosphatide nicht ungespalten durch den Darmkanal gehen. Der Weg der Verfütterung ist also nicht der richtige. Durch Injektion konnte eine Phosphatidversorgung der Tauben durchgeführt werden.

Prof. Dr. Lesser, Mannheim: „Über Diastase-Sekretion.“

Die Hyperglycämie ist für viele Theorien der Diabetics herangezogen worden, ohne daß man sich über den Mechanismus ihres Zustandekommens in der Leber klar geworden ist. Als ein günstiges Objekt für alle Untersuchungen erweist sich die herausgeschnittene Froschleber. Durch Adrenalin bekommt man Steigerungen der Strömungsgeschwindigkeiten um 500–800%. In der Leberzelle sind verschiedene Faktoren, die auf den Vorgang einwirken, die Menge der wirksamen Diastase, das pH, die Glykogenmenge und die Traubenzuckermenge. Vortr. glaubt, daß der Vorgang in der Hauptsache von

der anwesenden wirksamen Fermentmenge beherrscht wird. Vortr. hat unter Zuhilfenahme der Warburgschen Methode bei Rona die wirksame Lipase bestimmt. Aus der Drüse geht in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Menge Diastase in die Ringersche Lösung. Diese Menge kann man durch die bekannten Sekretionsgifte verändern. Durch Ergotamin kann man die Adrenalinwirkung an der herausgeschnittenen Drüse hemmen; die Ergotaminwirkung unterscheidet sich aber hier von der Wirkung am lebenden Tier. Dort wirkt es sehr lange, in der herausgeschnittenen Drüse jedoch nur, wenn man gleichzeitig Adrenalin gibt. Wenn man nach Warburg isokapillare Konzentrationen von Alkoholen wirken läßt, so wird dabei eine vermehrte Sekretion von Diastase nach außen beobachtet. Man wird daraus schließen dürfen, daß es sich um ein Grenzflächenphänomen handelt. Die Einwirkung von Pilocarpin, Adrenalin usw. besteht darin, daß die Grenzflächen, an denen die Diastase adsorbiert ist, verändert wird und Diastase in Lösung geht. —

Dr. Feulgen, Gießen: „Zur Chemie und Physiologie des Plasmalogens und Plasmols.“

Das Protoplasma vieler Zellen reagiert mit fuchsin-schweflicher Säure unter Farbstoffbildung. Nach Behandlung mit Phenylhydracin bleibt diese Wirkung aus. Man schloß auf die Anwesenheit eines Aldehyds. Der Plasmal genannte Aldehyd kommt in den Zellen nicht frei vor, sondern als Plasmalogen. Sublimat ist in der Lage, das Plasmalogen in Plasmal zu verwandeln. Es wirkt augenblicklich, während Säuren erst nach Maßgabe ihrer Konzentration wirken. Plasmalogen ist mit der Sublimatreaktion in allen möglichen Zellen nachgewiesen worden; besonders reich sind daran Organgewebe, die reich an Lipoiden sind. Es ist gelungen, das Plasmal präparativ darzustellen, ausgehend vom Phosphatid. Wird eine Emulsion der Wasserdampfdestillation unterworfen, so ist nichts zu beobachten, wenn man es aber in $1/10$ normaler Salzsäure stehen läßt und dann destilliert, so geht eine Substanz über, die mit fuchsin-schweflicher Säure die Reaktion gibt. Die lipoid Substanz kuppelt mit aldehydbindenden Substanzen. Man erhält in 60%iger Ausbeute ein Thiosemicarbazon, das auf Stearinaldehyd deutet. Vortr. nimmt an, daß es sich im Plasmal um Aldehyde der höheren Fettsäuren handelt, und hofft, den Stearinaldehyd zu bekommen. Was das Plasmalogen ist, wissen wir noch nicht; die Sublimatwirkung kann man noch nicht erklären. Zur Physiologie der Körper hat Vortr. einige Versuche gemacht. Im tierischen Material ist die Substanz nachgewiesen, im Pflanzenmaterial noch nicht. Bei Acidität geht das Plasmalogen im Magen in Plasmal über. Es wurde dann untersucht, wie sich der freie Aldehyd im Blutkreislauf verhält. Für die verschiedenen Tiere wurden verschiedene, aber charakteristische Werte des Plasmalogens erhalten. Beim Kalb wurde im Serum des neugeborenen Tieres kein Plasmalogen gefunden. Der Gehalt steigt erst mit zunehmendem Alter an. Das Colostrum der Milch ist besonders reich an Plasmalogen. —

Dr. Niederhoff, Berlin: „Über spektrographische Untersuchungen an Kohlehydraten im Ultraviolett.“

Schon seit längerer Zeit werden organische Substanzen im ultravioletten Licht spektrographiert. Bei Zucker ist die Ultraviolett-Spektrographie noch in geringem Maße angewendet worden, besitzt aber hier große Bedeutung. Der Zucker kann entweder Laktonform, Aldehydform oder Enolform haben. Chemisch ist es schwer, in Lösung zu entscheiden, welche Form vorliegt, spektrographisch ist diese Unterscheidung leicht durchzuführen, denn die Aldehyd- und Enolform haben chromophore Gruppen ($C=O$ oder $C=C$). Für gewöhnlich bevorzugt man für den Zucker die cyclische Form. Die spektrographische Untersuchung bestätigt die Ansicht der Chemiker, daß in konzentrierten Lösungen sowohl die cyclische, wie die Aldehyd-, wie die Enolform vorliegt. Vortr. untersuchte die Frage, ob sich die Absorptionsbanden beeinflussen lassen, d. h. ob man die cyclische oder chromophore Form im Zucker begünstigen kann. Durch Erhitzen oder Zusatz von Alkali kann man die Banden verstärken, durch Zusatz von Methyalkohol abschwächen. Es wird also durch Alkohol die Umlagerung des Zuckers in die cyclische Form begünstigt. Vortr. hat auch die meisten Mono- und Disaccharide untersucht; überall wurde die Absorption gefunden. Da der Rohrzucker in Alkalilösungen keine reduzierenden Eigenschaften hat, zeigt er die Absorption nicht; es entspricht dies dem Auf-

bau des Rohrzuckers. Auch für Glucoside kann man diese Methode anwenden. Die 2-Ketogluconsäure zeigt keine Absorption, liegt also nicht in der Keto-, sondern in der Ringform vor. Wenn man die neutrale Lösung alkalisch macht, tritt Umwandlung in die Ketoform ein; es tritt wieder Absorption auf. Es gestattet also die spektrographische Untersuchung der Zuckerarten die cyclische Form von der chromophoren in einfacher Weise zu unterscheiden.

Prof. Dr. Schenck, Leipzig: „*Untersuchungen über Gallensäuren.*“

Vortr. verweist auf die von Windaus, Wieland und anderen aufgestellten Formeln für die Cholsäuren. In einem Labmagensteinkonkrement einer zweijährigen Ziege wurden 75% kristallisierte Cholsäure und 5% Cholinsäure gefunden, weiter eine amorphe Substanz, die gleichfalls sauer war. Cholinsäure ist auch in verseiften Ziegen- und Schafgallen nachgewiesen worden, das Verhältnis Cholinsäure zur Cholsäure ist etwa 1:10. Vortr. hat einige Untersuchungen zur Konstitutionsfrage ausgeführt. Das erste Oxydationsprodukt der Desoxycholsäure wurde elektrolytisch reduziert, hierbei wird nur eine Ketogruppe zur Carbinolgruppe reduziert, die andere bleibt intakt. Die reduzierte Ketogruppe befindet sich im Ring. Bei dem Versuch der Reduktion dieser Desoxyketosäure wurde eine OH-Gruppe in Form von Wasser abgespalten, die ungesättigte Ketosäure dann katalytisch reduziert. Wenn man die Ketosäure weiter oxydiert, so spaltet sich der Ring, und es entstehen zwei Säuren, die Desoxyciliansäure und die Isodesociliansäure. Die Laktamtricarbonsäure spaltet sich zu Aminosäure auf, die sich leicht wieder in die ursprüngliche Laktamsäure zurückwandeln läßt. Wird die Laktamsäure der Hochvacuumdestillation unterworfen, so bildet sich ein Keto-5-Ring, die Keto-laktam-monocarbonsäure, die sich weiter zu einer Ketolaktam-dicarbonsäure oxydieren ließ. Wenn man Cholsäure selbst oxydiert, so entstehen Bilansäure und Isobilansäure. Bilansäure geht, wenn man sie weiter mit Permanganat oxydiert, in die Ciliansäure $C_{24}H_{34}O_{10}$ über. Nach der Annahme von Borsche und Frank entsteht aus der Bilansäure erst eine Triketotricarbonsäure, die dann eine intramolekulare Umlagerung erfährt. Vortr. hat die Isobilansäure zu $C_{24}H_{32}O_9$ oxydiert und angenommen, daß es sich hier auch um eine Triketocarbon-säure handelt. Er untersuchte dann das Verhalten der Isobilansäure in heißer Natronlauge; es bildet sich hierbei eine der Ciliansäure analoge Säure, die jedoch nicht isoliert werden konnte. Vortr. vermutet, daß hier eine Laktonsäure vorliegt. Im Anschluß an die Entdeckung von Windaus, daß das Ergosterin ein antirachitisches Provitamin ist, hat Vortr. die Cholagensäure in Form des Äthylesters hergestellt; die Versuche damit fielen aber negativ aus.

Dr. Weber: „*Zur Frage der Eiweißhydratation in verschiedenem Elektrolytmilieu.*“

Die Beziehungen zwischen Eiweiß- und Wassermenge hängen stark vom Elektrolytgehalt der Lösung ab. Bei der Säurequellung und der Alkali-quellung ist die Hofmeister'sche Reihe immer gleichsinnig. Über den Mechanismus der Quellung bestehen verschiedene Ansichten. Vortr. verweist auf die Annahme von Pauly, wonach das Eiweißion eine höhere Affinität zum Wasser hat als das Eiweißmolekül, und auf die Annahme von Jacques Loeb, der die Änderung im Wassergehalt durch osmotischen Druck erklärt. Die Wasser-verschiebungen brauchen eine viel höhere Kraft, als sich durch die Osmose erklären läßt. Die Quellungsdrucke können viele Atmosphären erreichen. Man war bis jetzt nicht imstande, das Quellungswasser, gesondert vom übrigen Wasser, zu bestimmen. Vortr. hat bei Prof. Rona die gesamte Wasseraufnahme des Systems und den Teil, der auf die Hydratationssteigerung entfällt, bestimmt. Der nicht lösende Raum ist bei hydratisierten Molekülen größer als bei nichthydratisierten; es darf der Kristallit aber nicht mit dem Kolloid reagieren. Stoffe, die mit dem Eiweiß gar nicht reagieren, scheint es nicht zu geben, aber Zucker z. B. wird von Eiweiß wenig gebunden. Vortr. hat auf diese Weise den nicht lösenden Raum bestimmt, er zeigt die Kurven, die im Serumalbumin mit Glucose aufgenommen wurden und vergleicht die osmotische Kurve und die Viskosität der Kurve des nicht lösenden Raumes. Dieser beträgt für 1 g Eiweiß 1 ccm, unab-

hängig, ob Dissociation vorhanden ist oder nicht. Er hat dann das Volumen von 1 g Eiweiß als disperse Phase nach der Einsteinschen Formel berechnet. Aus seinen Untersuchungsergebnissen schließt Vortr., daß die Unterscheidung zwischen hydrophoben und hydrophilen Verbindungen nicht berechtigt ist. Es zeigte sich, daß die Volumzunahme bei Bindung eines Millimols H bzw. OH durch Albumin, Globulin und α -Alanin gleich ist. Die Bindungsmöglichkeiten an Wasser sind für Aminosäuren und Eiweißstoffe gleich. Bei der Ionisierung und Entionisierung erhielt man bei Albumin, Globulin und Alanin immer den gleichen Wert. Die Flockung ist kein Maßstab für die Affinität des Wassers. Im wesentlichen ist die Hydratation des Eiweißes unabhängig von der Ionisation.

Dr. Felix, München: „*Zur Struktur der Eiweißkörper nach Versuchen an Thymushiston, Hämoglobin und Gelatine.*“

Die OH-Gruppe der Aminosäuren ist für den Eiweißaufbau von großer Bedeutung, wir haben aber noch keine Methode, die OH-Gruppe zu bestimmen. Aus den Bausteinanalysen können wir berechnen, wie groß die sauren und basischen Gruppen bei der Verknüpfung der Aminosäuren sind. Vortr. zeigt dies am Beispiel des Globins und Hämoglobins; es würden sich am Aufbau 218 basische und 208 saure Gruppen beteiligen. Bei der Verknüpfung der Aminosäuren beteiligen sich basische und saure Gruppen in gleicher Weise. Nach Kossel haben wir uns die Proteine gegliedert vorzustellen; die Gliederung scheint in Beziehung zu stehen zur Spaltbarkeit durch Pepsinsalzsäure. Vortr. hat die Spaltung durch Pepsinsalzsäure bei Gelatine, Hämoglobin und Thymushiston durchgeführt. Bei der Gelatine und dem Histon erhielt man eine Reihe Fraktionen mit Arginin und solche ohne Arginin; die Zusammensetzung der Fraktionen war verschieden, z. T. enthielten sie bis 30% basische Gruppen. In einer Fraktion des Histons wurde freies Lysin nachgewiesen. Für die Vereinigung der Bruchstücke bestehen verschiedene Möglichkeiten; es können Molekülverbindungen sein, es können auch die freien Gruppen, die basischen und sauren und OH-Gruppen sich beteiligen. Vortr. hat gefunden, daß gleich viel basische und saure Gruppen bei der Spaltung mit Pepsinsalzsäure frei werden. Die sauren Gruppen sind wahrscheinlich Carboxylgruppen. Bei den basischen Gruppen haben wir zu unterscheiden zwischen Amino- und Guanidin-gruppen. Bei Hämoglobin und Gelatine scheinen nur Aminogruppen beteiligt zu sein, bei Histon ist die Differenz zwischen der Gesamtzunahme an basischen Gruppen und Aminogruppen auf Guanidingruppen zurückzuführen. Wir können uns vorstellen, daß das Eiweiß sich in mehrere Polypeptidketten gliedert, die durch basische und saure Gruppen zusammengehalten werden.

Prof. Dr. Brigl, Hohenheim: „*Zur Hypobromitreaktion von Aminosäurederivaten.*“

In Fortsetzung der Arbeit von Brigl und Held wurde eine Reihe von Aminosäurederivaten der Einwirkung von Hypobromit unterworfen unter den von Goldschmidt und Steigewald gewählten Bedingungen. Der Befund von der Spaltbarkeit des Carbonyl-bis-glycyl-glycins wurde bestätigt und gezeigt, daß die Angreifbarkeit durch Hypobromit nicht durch primäre Alkalispaltung erklärt werden kann. Aminosäuren mit Aminogruppen, die durch Säureester besetzt waren, sind nicht oder nur sehr schwer durch Hypobromit angreifbar. Ureido- und Guanidosäuren wurden leicht angegriffen, solange die betreffende Gruppe frei vorlag. Geschützt wurde sie durch Acylierung oder Übergang in innere Anhydride. Insgesamt wurden 14 verschiedene Typen von Verbindungen untersucht. Die positive Hypobromitreaktion der Eiweißkörper ist durch die freien Aminogruppen des Lysins und die Guanidogruppe des Arginins erklärlich und erfordert nicht die Annahme weiterer, noch nicht geklärter Bindungsarten der Aminosäuren im Eiweiß.

Dr. I. K a p f h a m m e r, Leipzig: „*Reineckesäure als biochemisches Reagens.*“

Zur Charakterisierung freier Aminogruppen im Eiweißmolekül war beabsichtigt worden, die Aminogruppen als Haftstelle für Cyanamid zu benutzen, so daß also aus der Aminogruppe eine Guanidogruppe werden mußte. Die erforderlichen Modellversuche an Aminosäuren und Guanidoderivaten hatten

gezeigt, daß sich die Reineckesäure [die 4-Rhodanato-2-amin-chromisäure, $(\text{SCN})_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{H}$] gut zur Trennung dieser beiden Stoffgruppen eignet. Bei dieser Gelegenheit konnte auch ein neues Verfahren ausgearbeitet werden, das es erlaubt, mit Hilfe der Reineckesäure die Eiweißbausteine L-Oxyprolin und L-Prolin und neuerdings auch L-Histidin in einem Arbeitsgange aus Eiweißhydrolysaten abzutrennen. Auch andere biologisch bedeutsame Basen, wie Methylguanidin, Dimethylguanadin, Kreatinin, Cholin, Betain u. a., gehen mit der Reineckesäure schwer lösliche, gut kristallisierende Verbindungen ein. Die Reineckesäure ist also ein brauchbares Reagens zur Isolierung und zum Nachweis genannter Stoffe und oft auch zu ihrer Bestimmung. —

Prof. Dr. A b d e r h a l d e n, Halle: „Vergleichende Studien an Proteinen, Polypeptiden und 2,5-Dioxy-piperazinen als Beitrag zur Aufklärung der Struktur von Eiweißstoffgruppen.“

Der Widerspruch der Ansichten über die Struktur der Eiweißkörper beginnt schon, wenn man fragt, was die Bausteine sind. Nach einigen sind es die Aminosäuren, während andere wieder meinen, daß überhaupt keine Aminosäuren im Eiweiß vorkommen. Die mildesten Reagenzien sind die Fermente; was diese hervorbringen, muß man als primär vorhanden ansehen; vorläufig sind die Aminosäuren das Fundament, auf dem wir bauen. Emil Fischer hat Aminosäuren amidartig zu Polypeptiden verknüpft und war der Ansicht, daß die Eiweißkörper aus diesen Polypeptiden bestehen. Er hat aber schon auf den Dioxy-piperazinring hingewiesen. Vortr. konnte nachweisen, daß Polypeptidketten im Eiweiß vorhanden sind; es ist auch gelungen, die Dioxy-piperazine zu isolieren. Die Dioxy-piperazine gehen sehr leicht in die Polypeptide über, diese können also sekundär entstanden sein. Man hat auch Dioxy-piperazine mit Aminosäuren vereinigt isolieren können, vielleicht ist auch sekundär der Ringschluß zustande gekommen. Man hat dann versucht, mit Modellversuchen zu arbeiten (Bergmann). Vortr. selbst ist darauf zurückgegangen, zu untersuchen, wie sich Polypeptide und Dioxy-piperazine gegen ganz verdünnte Säure verhalten. Verdünnte Salzsäure und Trypsin wirken ganz verschieden. Die Eiweißkörper wurden mit verdünnten Säuren und Alkalien abgebaut. Die verschiedenen Eiweißkörper verhielten sich gegen verdünnte Salzsäure sehr verschieden. Polypeptide, die Glykokoll enthalten, sind durch ganz verdünntes Alkali leicht aufspaltbar, bei $\text{pH}=8-9$ setzt eine immer raschere Hydrolyse ein. Die Polypeptide mit Glykokoll werden um so rascher aufgespalten, je länger die Ketten sind. Verfolgt man im Polypeptid bei 37° die Aufspaltung mit normalem Alkali, so beobachtet man, daß nach dem Benzoylieren die Bindungen rascher aufgehen, daß man andererseits jedes Polypeptid durch Pentanaphthylsulfo-gruppen festigen kann. Das scheint wichtig, weil man dadurch einen Einblick in die Fermentwirkungen bekommt. Wenn ein Polypeptid bei $\text{pH}=5-6$ und 37° sich nicht aufspaltet, so kann man die Spaltung beschleunigen, indem man ein Ferment zugebt oder die Benzylgruppen einführt. Die Fermentwirkung kann so zustande kommen, daß das Ferment sich mit der Substanz bindet und das System sich lockert. Durch Benzoylieren wird der Eiweißkörper auch gelockert; andererseits kann man Gruppen einführen, die das Eiweißmolekül wieder festigen; man kann auf diese Weise vielleicht hinter die Struktur des Eiweißes kommen. Jedenfalls ist es interessant, daß Polypeptide mit Glykokoll leicht zerfallen, und daß man nicht leicht zerfallende Polypeptide durch Einführung bestimmter Gruppen lockern kann. —

Dr. W a l d s c h m i d t - L e i t z, München: „Neuere Untersuchungen über die Struktur der Eiweißkörper.“

Vortr. hat Versuche über enzymatische Vorgänge und Spezifität durchgeführt. Der Eiweißabbau konnte durch Anwendung spezifischer Enzyme in Stufen zerlegt werden. Die Leistung der einzelnen Enzyme beim fraktionierten Abbau steht in einfachen ganzzahligen Verhältnissen; so verhält sich z. B. der Abbau durch Trypsin, durch Trypsinkinase und Erepsin wie 1:3:1. Durch diese Beobachtung konnten verschiedene neuere Anschauungen über die Struktur erklärt bzw. abgelehnt werden. Die Erfahrungen an Protaminen sind nicht ohne weiteres auf höhere Proteine zu übertragen. Bei den Untersuchungen über die Spezifität der Hefeproteasen konnte gezeigt werden, daß die spezifische Reichweite von Hefetrypsin und Erepsin durch die Länge der Polypeptid-

ketten bedingt wird, die Grenze liegt zwischen Di- und Tripeptid. Das Dipeptid wird vom Erepsin, das Tripeptid vom Trypsin gespalten. Den spezifischen Wirkungsbereich von tierischem Trypsin und Erepsin konnte Vortr. an Modellen zeigen. Nicht nur die Länge der Polypeptidkette spielt bei der Aufspaltung eine Rolle, sondern auch die Natur der Aminosäuren. Einführung von Glykolresten ist für die Spezifität bedeutungslos, sie wird aber durch die Einführung von Tyrosin geändert. Um die spezifischen enzymatischen Spaltwirkungen neu zu erforschen, brauchen wir ein sehr umfangreiches synthetisches Polypeptidmaterial. Die Ansicht, daß Pepsin synthetische Peptide nicht spalten könne, wird man nur mit Vorsicht aufnehmen können. Beim Histon konnte gezeigt werden, daß durch Trypsinkinase und Erepsin die Wirkung des Trypsins ersetzt werden kann. Die Unterscheidung zwischen Proteasen und Peptidasen wird jetzt hinfällig. Es scheint jetzt möglich, die Spezifität an synthetischen Modellen zu erforschen. Die Auffindung eines Peptids als spezifisches Substrat eines Pankreaserepsins erscheint von Bedeutung. Die Struktur der enzymatisch spaltbaren Proteine ist im wesentlichen peptidartig.

Dr. V i e l, Leipzig: „Zur Bestimmung freier Aminosäuren im Eiweiß.“

Es gibt eine Reihe von Methoden zur Bestimmung der freien Aminogruppen in den Proteinen; sie geben aber nur unbefriedigende Resultate. Beim Suchen nach einer Substanz, die mild wirken soll, aber doch vollständig mit den basischen oder Aminogruppen wirkt, kam man auf das Formamid. Die angelagerte Ameisensäure läßt sich gut bestimmen. Vortr. ließ Formamid auf verschiedene Aminosäuren einwirken; es trat Ammoniakabspaltung ein, und der Ameisensäurerest vereinigte sich mit der Aminogruppe. Die Peptidbindung wird nicht aufgespalten, Diketopiperazine wurden nicht angegriffen. Vortr. behandelte Eiweiß mit Formamid; es tritt auch Formamidierung ein, aber das überschüssige Formamid ist schwer ohne Eiweißverlust zu entfernen. Er versuchte daher Ameisensäuremethylester zu verwenden. Durch diesen werden nicht nur die Aminogruppen, sondern auch die basischen Gruppen formoliert, Peptide wurden nicht angegriffen. Die Menge des formolierten Stickstoffs, bezogen auf den Gesamtstickstoff, zeigt, daß bei Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Prolin, Oxyprolin die Reaktion fast vollständig vor sich geht, Arginin wird zu 50% formoliert, Tyrosin zu 80%. Diketopiperazine und Leucyl-leucinanhydride wurden nicht angegriffen. Es wurde dann der Eiweiß selbst mit dem Ester behandelt, der Überschuß des Esters ist hier schwer zu entfernen. Aber auch hier konnte die Formolierung nachgewiesen werden. Vortr. hofft, durch die Formolzahl einen Anhalt für die analytische Untersuchung der Eiweißstoffe zu erhalten.

Dr. E n g e r, Leipzig: „Über lysinhaltige Peptide.“

Nach Beobachtungen von S k r a u p scheint im Eiweiß eine Aminogruppe des Lysins vorzuliegen, was später auch bestätigt wurde. Die hierzu herangezogenen Reaktionen sind aber nicht spezifisch, so daß Vortr. glaubt, die Frage sei noch offen. Man kann dem Problem auf zwei Wegen näherkommen; man verändert entweder die freie Aminogruppe so, daß sie nach der Spaltung beständig ist, oder man stellt Peptide von bekannter Konstitution her. Vortr. verweist hier auf die Arbeiten von E d l b a c h e r, L a n d s t e i n e r und K a p f h a m m e r. Er selbst stellte das Methyllysin her; die Verbindung wurde durch das Pikrat identifiziert. Er hat dann weiter das N-Methylkadaverin und das ϵ -Glycyl-lysin dargestellt. Wichtiger aber ist die Frage, wie sich das Präparat biologisch verhält. Im Fermentversuch konnte keine Zunahme des v a n - S l y k e - Stickstoffs nachgewiesen werden, daraus schließt Vortr., daß keine Spaltung eingetreten ist.

Dr. B e t t z i e c h e, Leipzig: „Über das Verhalten von Oxyaminosäuren bei der Eiweißhydrolyse.“

Eine Reihe von Oxyaminosäuren wurde auf ihr Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien untersucht. Zunächst entstehen ungesättigte Aminosäuren und dann Iminosäuren, α -Ketonsäuren und Aldehyde. Die Oxyaminosäuren geben bei der Alkalispaltung Aldehyde und Glykokolle. Zwischen diesen Produkten tritt dann eine sekundäre Reaktion ein.

Bei der Alkalireaktion tritt auch eine Wasserabspaltung ein. Vortr. hat die Untersuchungen am Phenylserin, Serin, Iso-serin, Cystein, Cystin, α -Amino- β -oxybuttersäure und γ -Amino- β -oxybuttersäure durchgeführt und bespricht die bei der Säure- und Alkalispaltung entstandenen Produkte.

Prof. Asher, Bern: „*Nachweis der Abhängigkeit der Schilddrüsenfunktion vom Zentralnervensystem.*“

Bei der überragenden Rolle, welche die Schilddrüse bei der Regulation des Geschehens im Organismus spielt, ist die Frage, ob sie selbst vom Zentralnervensystem abhängt, von Bedeutung. Die bisherigen Versuche, diese Frage zu beantworten, litten an dem Mangel einer einwandfreien, in kurz dauernden Versuchen brauchbaren Reaktion auf das innere Sekret der Schilddrüse. Vortr. hat eine neue Methode ausgearbeitet. Dieselbe bedient sich zur Prüfung der Schilddrüsenfunktion der Bestimmung der Geschwindigkeit der Resorption aus dem subkutanen Gewebe und aus der Muskulatur, da die Beherrschung der Permeabilität der Gewebe zu den Grundfunktionen gehört, welche von der Schilddrüse geregelt werden. Die Resorptionsgeschwindigkeit wurde an der unteren Extremität von Kaninchen geprüft. Die Ermittlung der Geschwindigkeit der Resorption an normalen Tieren von kristalloiden und kolloiden Lösungen ergab, daß dieselbe beim Aufenthalt der Tiere in Räumen niedriger und höherer Temperatur praktisch gleich groß war. Schon hieraus geht hervor, daß ein regulierendes Moment der Geschwindigkeit der Resorption existieren muß. Das Bild änderte sich vollständig, nachdem bei den Tieren die beiden sympathischen unteren Halsganglien mit allen einstrahlenden Nervenfasern vollständig extirpiert worden waren. Die Resorptionsdauer verlängerte sich stark. Zweitens trat ein merklicher Unterschied in der Resorptionsdauer bei hoher und niedriger Temperatur ein. Die Erklärung für die beobachteten Tatsachen liegt darin, daß wegen Fortfalls der Innervation der Schilddrüse die Resorption nicht mehr wie vorher reguliert wird. Die vollständige Extirpation der Schilddrüse bewirkt eine noch größere Verzögerung der Resorption. Durch den Vergleich war es möglich, quantitativ den Anteil der sekretorischen Innervation zu beurteilen. Die Abhängigkeit der Schilddrüsensekretion vom Zentralnervensystem ist somit jetzt einwandfrei nachgewiesen. Die sekretorischen Impulse erreichen die Schilddrüse auf dem Wege sympathischer Nerven und sie gehen von den vegetativen Zentren im Zentralnervensystem aus. Kühle Umgebungstemperatur ist ein Anreger dieser Impulse. Die große praktische Bedeutung der Erkenntnis der Abhängigkeit der Schilddrüsenfunktion vom Zentralnervensystem wird erörtert, und es werden beweisende Diapositive demonstriert.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft in Berlin

am 10. und 11. November 1927.

Donnerstag, den 10. November 1927, im Ingenieurhaus, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27. Vorm. 9 Uhr: Sitzung der Fachausschüsse. I. Physik und Chemie. II. Wärme-wirtschaft und Ofenbau. III. Bearbeitung des Glases. Zur Teilnahme an diesen Sitzungen sind nur Mitglieder der Fachausschüsse berechtigt. — Vorm. 11 Uhr: Sitzung des Vorstandes. — Nachm. 4 Uhr: Gemeinschaftssitzung der Fachausschüsse. — Abends 8 Uhr: Treffpunkt der Tagungsteilnehmer im Restaurant „Bayernhof“, Potsdamer Straße 10/11.

Freitag, den 11. November 1927, im Ingenieurhaus, Berlin NW 7. Vorm. 9 Uhr: 4. Ordentliche Mitgliederversammlung. Tagesordnung: 1. Bericht des Vorstandes über das 5. Geschäftsjahr 1926/27. 2. Bericht der Herren Vorsitzenden der drei Fachausschüsse. 3. Rechnungsabschluß. 4. Satzungsänderung Ziff. 4 a. 5. Neuwahl des Vorstandes. — Vorm. 10 Uhr: Vorträge. Geh. Rat Prof. Dr. Dr. E. h. F. Rinne, Leipzig: „Über Spannungerscheinungen am Glase.“ — Dipl.-Ing. K. Tamele, Berlin: „Elektrische Beheizung von Glaskühl-öfen.“ — Privatdozent Dr. S. Gottfried, Berlin: „Röntgenographische Untersuchungs-Verfahren.“ — Dr. K. Lossen,

Sulzbach (Saar): „*Tafelglas-Ziehverfahren nach Fourcault.*“ — Dr. E. Kordes, Berlin: „*Reaktionen in festem Gemenge.*“ — Dr. G. Jaekel, Berlin: „*Ultraviolett-durchlässiges Flachglas.*“

Schau der künstlichen Rohstoffe für die Glasherstellung. — Im Anschluß an die Vorträge gibt Prof. Dr. Gehlhoff an Hand von Lichtbildern einen Überblick über das Maschinen-glaswerk der Osram G. m. b. H. in Siemensstadt, Nonnendamm-allee 44/59, zu dessen Besichtigung die Mitglieder der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft Samstag, den 12. November 1927, vorm. 9.30 Uhr, seitens der Osram G. m. b. H. eingeladen sind. Die Zulaßkarten werden während der Tagung am 11. November auf Anforderung verausgabt. — Geschäftsstelle der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft: Frankfurt a. M., Gutleutstr. 91.

25-Jahr-Feier des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin.

Die 25-Jahr-Feier des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin findet im großen Hörsaal des Institutes, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 2/4, am Donnerstag, den 27. Oktober 1927, vormittags 11 Uhr, statt.

Rundschau.

Jubiläum der Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz in München.

Aus Anlaß des 25jährigen Bestehens der Anstalt fand ein Festakt in dem Sitzungssaal des Landwirtschafts-Ministeriums statt, an dem Reichs-, Staats- und Stadtbehörden teilnahmen.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Kommerzienrat M. Kuhle mann, Direktor der Hannoverschen Portland-Cementfabrik A.-G., Misburg b. Hannover, feierte am 12. Oktober seinen 70. Geburtstag.

Ernannt wurde: Prof. Dr. J. Wilhelmi, wissenschaftliches Mitglied an der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, zum Honorarprof. in der Fakultät für Bauwesen der Technischen Hochschule Charlottenburg; zugleich ist ihm ein Lehrauftrag über „Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung sowie Schädlingsbekämpfung im Rahmen der angewandten Zoologie“ erteilt worden.

Geh. Kommerzienrat Dr. h. c. L. Schuon, Mannheim, ist aus Gesundheitsgründen aus dem Vorstand der I. G. Farben-industrie A.-G. ausgeschieden.

Gestorben sind: Photochemiker A. Cobenzl, Nußloch, am 14. Oktober. — Prof. Dr. phil., Dr. jur. h. c. L. Darmstaedter, Berlin, am 18. Oktober, im 82. Lebens-jahre.

Ausland. Dr. R. Ettenreich, bisheriger Privatdozent in der philosophischen Fakultät der Universität Wien, wurde als Privatdozent für Physik an der Technischen Hochschule auf-genommen.

Neue Bücher.

(Zu beziehen durch „Verlag Chemie“ G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Pöschl, Prof. Dr., Technische Mikroskopie. 296 Abbildgg. Verlag F. Enke, Stuttgart 1927. 23,20 M., geb. 25,— M.

Preuß, E., Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens durch Ätzverfahren und mit Hilfe des Mikroskopes. Bearbeitet von Dr. G. Berndt und Prof. Dr.-Ing. M. v. Schwarz. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 204 Fig. im Text und auf einer Tafel. Verlag J. Springer, Berlin 1927. 7,80 M., geb. 9,20 M.

Remy, Dr. E., General-Register zu Tschirchs Handbuch der Pharmakognosie. Verlag Chr. Herm. Tauchnitz, Leipzig 1927. 14,— M., geb. 16,50 M.

Waelert, Dr.-Ing. M., Die Kupferraffination. Die Metallhütten-praxis in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Dr.-Ing. K. Nügel, Berlin. Band 2. Verlag W. Knapp, Halle a. d. Saale 1927. 8,20 M., geb. 9,50 M.