

Man bereitet sich eine Hypobromitlauge, indem man 10 cm<sup>3</sup> elementares Brom in 200 bis 250 cm<sup>3</sup> 10%iger Natronlauge löst. 50 cm<sup>3</sup> der Düngerlösung = 1 g Substanz werden pro 1% Ammoniak-Harnstoff-Stickstoff mit 10 bis 15 cm<sup>3</sup> Hypobromitlösung versetzt und erwärmt. Nach Nachlassen der Gasentwicklung gibt man nochmals 25 cm<sup>3</sup> Hypobromitlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Zur siedenden Lösung gibt man in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure, die ammoniakfrei sein muß, solange noch Bromdämpfe entweichen oder eine gelbe Färbung besteht, und läßt das Volumen nicht unter 300 cm<sup>3</sup> sinken. Nach dem Austreiben des Broms versetzt man mit 5 cm<sup>3</sup> Alkohol und einigen Tropfen Methylrot-Indikator. Wird der Indikator entfärbt, ist noch nicht alles Brom vertrieben; man erhitzt nochmals nach Zugabe von etwas Schwefelsäure, bis die Indikatorfarbe bestehen bleibt. Nach dem Neutralisieren mit NaOH bestimmt man dann das Nitrat nach *Dewarda* (3).

**Ammoniak-Stickstoff:** Die Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation mit Ätzalkali ergibt wegen teilweiser Zersetzung des Harnstoffs zu hohe Resultate. Auch bei der Destillation mit Magnesiumoxyd (5) konnten wir keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. Wir bestimmen das Ammoniak durch direkte Titration mit Lauge nach Zusatz von Formaldehyd (6); bei Anwesenheit von Phosphaten muß die Phosphorsäure

des Bromthymolblaus ist alle Phosphorsäure als Aluminiumphosphat, das überschüssige Aluminiumchlorid als Hydroxyd ausgefüllt. Man füllt nun zur Marke auf, schüttelt gründlich durch und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats — gleich 0,4 g Substanz — werden mit etwa 15 cm<sup>3</sup> gegen Bromthymolblau neutralisiertem Formaldehyd versetzt und gegen Phenolphthalein mit n/10-NaOH titriert.

**Harnstoff-Stickstoff:** Der Harnstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz Gesamt-Stickstoff weniger Ammoniak + Nitratstickstoff.

Zur Nachprüfung unserer Methode lösten wir zu 5000 cm<sup>3</sup> eine Mischung von: 36,0 g KNO<sub>3</sub>, 38,2 g NH<sub>4</sub>Cl, 25,8 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Die errechnete Zusammensetzung des Gemisches war:

4,99% N(NO<sub>3</sub>) 25,70% K<sub>2</sub>O 1346% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 25,32% Cl  
10,00% N(NH<sub>4</sub>).

In diesem Gemisch bestimmten wir den Ammoniakstickstoff durch Destillation und durch Titration und erhielten mit guter Übereinstimmung 9,75% N(NH<sub>4</sub>).

An Nitratstickstoff fanden wir aus Gesamt-N weniger Ammoniak-N und direkt nach Zersetzen des Ammoniaks mit Hypobromit 4,82% N(NO<sub>3</sub>).

Zur Lösung der oben verwandten Mischung setzten wir steigende Mengen einer bekannten Harnstofflösung hinzu. Die Analysenresultate geben, wie in nachstehenden Tabellen gezeigt ist, sehr brauchbare Werte für die verschiedenen Stickstoffformen.

Tabelle 1.

Nitro-phoska	Angewandt		N(NH <sub>4</sub> )				N(NO <sub>3</sub> )				N(NH <sub>4</sub> + NO <sub>3</sub> )			
	Harnstoff g	Sa.	mg soll	mg gef.	% soll	% gef.	mg soll	mg gef.	% soll	% gef.	mg soll	mg gef.	% soll	% gef.
1,0	0,000	1,00	97,5	97,9	9,75	9,79	48,2	47,9	4,82	4,79	145,7	145,8	14,57	14,58
1,0	0,043	1,043	97,5	98,0	9,35	9,40	48,2	47,9	4,62	4,59	145,7	145,9	13,87	13,99
1,0	0,1076	1,1076	97,5	98,1	8,80	8,86	48,2	48,0	4,35	4,33	145,7	146,1	13,15	13,19
1,0	0,2152	1,2152	97,5	98,2	8,02	8,08	48,2	48,0	3,97	3,95	145,7	146,2	11,99	12,03
1,0	0,4304	1,4304	97,5	98,1	6,82	6,86	48,2	47,8	3,37	3,34	145,7	145,9	10,19	10,20
1,0	0,6456	1,6456	97,5	98,1	5,93	5,96	48,2	48,0	2,93	2,92	145,7	146,1	8,86	8,88

Tabelle 2.

Nitro-phoska	Angewandt		N (Gesamt)				N (Harnstoff) Diff.			
	Harnstoff g	Sa.	mg soll	mg gef.	% soll	% gef.	mg soll	mg gef.	% soll	% gef.
1,0	0,000	1,00	145,7	145,8	14,57	14,58	0,0	0,1	0,00	0,01
1,0	0,043	1,043	165,8	165,9	15,90	15,91	20,1	20,0	1,93	1,92
1,0	0,1076	1,1076	195,9	196,0	17,69	17,70	50,2	49,9	4,54	4,51
1,0	0,2152	1,2152	246,1	246,6	20,25	20,29	100,4	100,4	8,26	8,26
1,0	0,4304	1,4304	346,5	349,7	24,22	24,45	200,8	203,8	14,03	14,25
1,0	0,6456	1,6456	446,9	443,0	27,16	26,92	301,2	296,9	18,30	18,04

zur Erzielung eines scharfen Umschlags beseitigt werden. Hierzu benutzen wir Aluminiumchlorid.

50 cm<sup>3</sup>-Lösung = 1 g Substanz werden in einen 250-cm<sup>3</sup>-Meßkolben pipettiert, etwas verdünnt, mit einigen Tropfen Bromthymolblau und 10 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und mit etwa 10%iger Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Am Umschlagspunkt

- Literatur:  
 1. Lucas u. Hirschberger, Ztschr. angew. Chem. 42, 99 [1929].  
 2. Kjeldahl, Ztschr. analyt. Chem. 22, 366 [1883].  
 3. Dewarda, ebenda 33, 113 [1894].  
 4. M. Busch, R. B. 38, 861 [1905].  
 5. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe 5. Auflage, S. 225.  
 6. Ebenda S. 226.

[A. 17.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 23. Dahlemer Medizinischer Abend.

10. Februar 1933.

Vorsitz: W. Heubner.

Fritz Kögl, Utrecht: „Chemische und physiologische Untersuchungen über Auxin, einen Wuchsstoff der Pflanzen.“

Nach kurzer Rekapitulation der auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz-Wiesbaden, September 1932, vorgetragenen Ergebnisse<sup>1)</sup> berichtet Vortr. über seitdem erhaltene Resultate.

<sup>1)</sup> Referat diese Ztschr. 45, 656 [1932]; Original Naturwiss. 21, 1, 17 [1933].

Bei dem geringen Wuchsstoffgehalt der bekannten pflanzlichen Ausgangsmaterialien ist es verständlich, daß zunächst die Reindarstellung des Auxins aus Harn versucht wurde. Über den zum gewünschten Erfolg führenden Reinigungsgang ist bereits früher berichtet worden (l. c.). Im ganzen konnten nach diesem Verfahren bisher 330 mg Auxin bzw. Auxinlacton dargestellt werden; die beiden Kristallitate zeigen nach neueren Befunden gleiche Wirksamkeit, durchschnittlich etwa 50 · 10<sup>8</sup> Avena-Einheiten (l. c.) pro Gramm. Mikroanalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Titrationen führten zur Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> für Auxin bzw. C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> für Auxinlacton. Das Studium der funktionellen Derivate ergab, daß im Auxin eine monocyclische, einfach ungesättigte Trioxyl-

carbonsäure vorliegt. Die Lösungen der beiden aktiven Kristallisate zeigen Mutarotation, die nach 2 bis 3 Stunden zu einem konstanten Endwert führt. Auf Grund der Arbeiten von Haworth und M. über die Hydrolysengeschwindigkeit von Lactonen ist anzunehmen, daß die Mutarotation im vorliegenden Fall durch die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der freien Säure und ihrem  $\delta$ -Lacton bedingt ist. Im Institut des Vortr. ist es Erxleben gelungen, beim oxydativen Abbau des Auxins mit Permanganat eine optisch aktive Dicarbonsäure der Formel  $C_{13}H_{24}O_4$  zu erhalten. Aus strukturchemischen Überlegungen ist zu folgern, daß die beiden Carboxylgruppen dieser Verbindung bei der Oxydation neu entstanden sind. Bei der Oxydation von Dihydro-auxin mit Chromsäure entstand neben Oxalsäure ein neutral reagierendes Oxydationsprodukt der Formel  $C_{13}H_{24}O$ , in dem wahrscheinlich das der  $C_5$ -Säure entsprechende Ringketon vorliegt. Zusammenfassend läßt sich heute über die Konstitution des Auxins sagen, daß die drei Hydroxylgruppen in einem Bezirk von fünf Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, dem auch das Carboxyl angehört. Der Ring des Auxins ist nicht endständig, er enthält sehr wahrscheinlich die Doppelbindung, und an dieser muß der  $C_5$ -Rest abzweigen.

Im Institut des Vortr. wird weiterhin an der Isolierung des Auxins aus pflanzlichen Ausgangsstoffen gearbeitet. Während die Versuche zur Darstellung aus Hefe noch im Gange sind, ist es kürzlich gelungen, aus einem Maiskeimöl des Handels nach etwa 300 000facher Anreicherung zwei aktive Kristallisate zu erhalten, von denen das eine nach allen Prüfungen identisch ist mit Auxin aus Harn. Das zweite Kristallat stellt eine lactonisierbare, ungesättigte Säure von ungefähr gleicher physiologischer Wirksamkeit wie Auxin — jedoch mit einem um  $13^\circ$  niedrigerem Schmelzpunkt — dar. Vermutlich handelt es sich um ein Derivat des Auxins.

Bereits vor längerer Zeit sind vom Vortr. und kürzlich auch von Maschmann kleine Auxinmengen in menschlichen Carcinenen gefunden worden. Vortr. kann sich den weitgehenden Schlußfolgerungen von Maschmann nicht anschließen, um so weniger, als Auxin nach Versuchen von A. Fischer in Kopenhagen das Wachstum von Herzfibroblasten eher hemmt als fördert.

Wie bereits erwähnt, stellt die Wirksamkeit von 50 Milliarden Avena-Einheiten pro Gramm einen Mittelwert dar; die beobachteten Schwankungen der Wirksamkeit (zwischen 10 Milliarden und 100 Milliarden) sind nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen. Ein Zusammenhang mit den verschiedenen Faktoren der atmosphärischen Verhältnisse ließ sich nicht erkennen. Als jedoch die Wirksamkeit nicht allein in den Mittagsstunden der Versuchstage, sondern im Laufe von Tagesperioden von Stunde zu Stunde untersucht wurde, zeigte sich eine überraschende Abhängigkeit von der Tageszeit. Es sind Wirksamkeitsunterschiede bis zu 600% festgestellt worden; in der Regel zeigte sich in den frühen Morgenstunden ein ausgeprägtes Maximum der Wirksamkeit. Als die Pflänzchen durch Zinkblech- oder Bleikassetten abgeschirmt wurden, lag die durchschnittliche Wirksamkeit des pflanzlichen Wuchsstoffs erheblich höher, und es traten viel geringere Schwankungen während der Tagesperiode auf. Im Gegensatz hierzu zeigten Pflänzchen, die sich in einem Bakelitgehäuse befanden, die gleichen Schwankungen in der Wirksamkeit, wie sie bei parallel laufenden Versuchen an den frei stehenden Pflänzchen beobachtet wurden. Bei diesen von Haagen-Smit durchgeführten Versuchen ist die Wachstumsreaktion im Laufe von 24 Stunden jeweils an etwa 1500 Pflänzchen geprüft worden. Bei den erfolgreichen „Schutz“-Versuchen mit Metallkassetten handelt es sich anscheinend um die Ausschaltung eines elektrischen Feldes. In orientierenden Versuchen wurde in der Tat beobachtet, daß die Wirksamkeit des Auxins durch elektrische Felder und Ionisatoren stark beeinflußt werden kann. —

Im Verlaufe der Diskussion, an der sich u. a. Warburg, Schoeller, Heubner, Hartmann, Noack und Vortr. beteiligten, kamen noch einige wesentliche Gesichtspunkte zur Sprache. Bei Pflanzen ist zwischen Wachstum durch Zellvermehrung und durch Zellstreckung zu unterscheiden. Auxin fördert wohl nur das letztere, vielleicht durch spezifische Beeinflussung der Zellmembranen. Hefe- sowie Gewebekulturen stellen für die Prüfung der Art des Auxineffektes keine optimalen Objekte dar, da man nur die Bilanz mehrerer antagonistischer Vorgänge mißt. Geeigneter erscheinen gewisse

Phytoflagellaten mit nur fünftägiger Wachstumsperiode. Die von Euler beobachtete zellvernierende Wirkung von Hafer-spitzensekret auf Hefekulturen dürfte von dem ebenfalls dort vorkommenden „Bios“ herrühren, das sich u. a. durch seine Unlöslichkeit in Äther von Auxin unterscheidet. Bezuglich des Zusammenhangs zwischen der Wirkung von Follikelhormon auf das Blühen der Pflanzen und dem Auxineffekt ist zu sagen, daß Follikelhormon bei der Testreaktion an Haferkeimlingen unwirksam ist. Ob Auxin Einfluß auf das Blühen hat, wird im Institut des Vortr. geprüft werden. Die schwach positive Wirkung von Pepton-Präparaten könnte auf bakterielle Verunreinigung zurückzuführen sein. Vorläufige Versuche von Brill in Oppau über die Röntgenstrukturanalyse des Auxins haben die im Institut des Vortr. gefundene Molekulargröße bestätigt.

### Bonner Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 20. Dezember 1932.

Dr. Wilhelm Weltzien, Krefeld: „Neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Cellulosefasern.“

Eines der Hauptprobleme bei der Erforschung der Faseroberstoffe ist die Frage der Inhomogenität. Nach den neuen Anschaulungen dürfte sie im wesentlichen auf dem Vorhandensein wechselnder Kettenlängen, aber auch wechselnder Micellgrößen beruhen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit und ähnliche Eigenschaften von Gemischen keineswegs additiv aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten hervorgehen, da Quellungs- und Löslichkeitsbeeinflussung der einzelnen Komponenten untereinander in verschiedenster Weise auftreten. Diese Inhomogenität ist bei Kunstfasern bis zu einem gewissen Grade einfach aus der Löslichkeit in Natronlauge steigender Konzentration zu erkennen, wobei zunächst bei etwa 12 volumproz. Lauge ein sehr stark ausgeprägtes Maximum auftritt und außerdem die in Lösung gehenden Mengen sehr stark schwanken. Andere Methoden zur Trennung der verschiedenen Komponenten sind z. B. die Fraktionierung der Celluloseester, die jedoch sehr schwierig ist. Da das Löslichkeitsmaximum in Natronlauge stets bei der Konzentration eintritt, wo die Alkalicellulose fertig gebildet worden ist, so ist zu schließen, daß alle diese Löslichkeitserscheinungen in Laugen nicht der Cellulose, sondern der Alkalicellulose zuzuschreiben sind, wie überhaupt Cellulose nur in ihren Verbindungen bestimmte Löslichkeitseigenschaften aufweist. Auffallend ist, daß beim Behandeln mit Natronlauge allein die maximale Grenze der Löslichkeit nicht erreicht wird, sondern erst beim Nachwaschen mit destilliertem Wasser. Dies dürfte darauf beruhen, daß Alkalicellulosen höherer Wasserlöslichkeit schneller in Lösung gehen, als die hydrolytische Spaltung in Cellulose und Alkalihydroxyd erfolgt.

Diese Zusammenhänge führen zu der Frage, wieweit auch natürliche Cellulose insofern inhomogen ist, als sie verschieden angreifbare Bestandteile enthält. Gereinigte Baumwolle ergibt höchstens 1—2% alkalilösliche Bestandteile. Anders, wenn man Cellulose mit Alkalilaugen längere Zeit behandelt. Da es bekannt ist und durch frühere Arbeiten von uns quantitativ festgestellt wurde, daß Alkalicellulose große Mengen von Sauerstoff verhältnismäßig schnell aufnimmt, so ist bei derartigen Versuchen ein Ausschluß auch von Sauerstoffspuren notwendig. Unter diesen Bedingungen ergibt sich, daß reine Baumwollcellulose und ähnlich auch Ramiecellulose beim Behandeln mit Alkalilaugen bei  $60^\circ$  nach etwa 8 Tagen etwa 10—15% Abbauprodukte bilden, die beim Auswaschen der Natronlauge mit Wasser in Lösung gehen. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches nehmen die in Lösung gehenden Mengen rasch ab und man erhält eine Cellulose, die unter Sauerstoffausschluß weiterer Laugeneinwirkung praktisch widersteht. Bei  $30^\circ$  und einjähriger Versuchsdauer wird dasselbe Endprodukt erreicht wie bei achttägiger Behandlung und  $60^\circ$ . Offenbar enthält also die gewachsene Cellulose einen Bestandteil, der durch Alkalien depolymerisiert wird, während der Rest unangreifbar bleibt. Dabei findet keine Zertrümmerung der Faser statt, diese behält ihren äußeren Zusammenhang und weist auch ein fast unverändertes Röntgenogramm der Hydratcellulose auf. Die Festigkeiten sinken maximal nur um etwa 30%.

Bei umgefällter Cellulose und Kunstfasern ergeben sich besondere Schwierigkeiten bezüglich Gleichmäßigkeit der Farbstoffaufnahme, andererseits aber sind mittels der Fär bemethoden