

fach. Es handelt sich hier in den meisten Fällen um den Angriff von Säuren oder Laugen auf Aluminium. Bei der Herstellung neuer oxydischer Schichten muß man zwischen zwei verschiedenen Reaktionen unterscheiden, die darin bestehen, daß erstens die vorhandene Oxydschicht vom Aluminium abgelöst wird und zweitens durch eine weitere Reaktion an der Metalloberfläche eine neue festhaftende gleichmäßige Deckschicht gebildet wird. Bei der elektrochemischen Herstellung machen sich besondere Einflüsse geltend: Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, Stromart, Spannung und Stromdichte.

Ähnlich wie beim Eisen sind auch die auf Aluminium auf chemischem oder elektrochemischem Wege erhaltenen Deckschichten für eine Nachbehandlung — Färben, Imprägnieren oder Aufbringen von Anstrichen — geeignet, durch die die Oberflächenwirkungen variiert werden können. —

#### Aussprache:

Fischer, Berlin.

Dr. K. Gleu, Jena: „Eine neue Chemi-Lumineszenz-Erscheinung.“

Dimethyl-diacyridylum-Salze leuchten in alkalischer Lösung grün bis weißblau bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Dieses Leuchten wird erheblich verstärkt, wenn man Osmiumtetroxyd als Katalysator zusetzt. In saurer Lösung ist bei der Oxydation kein Leuchten zu bemerken. In alkalischer Lösung sind als Oxydationsmittel zur Leuchterregung nur Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd liefernde Derivate brauchbar. Andere Oxydationsmittel wie Ferrieyanalkalium, Hypochlorit, Hypobromit usw. rufen kein Leuchten bei der Reaktion mit Dimethyl-diacyridylum-Salz hervor.

Diese Leuchtreaktion ist charakteristisch für Wasserstoffsuperoxyd; damit steht im Zusammenhang, daß auch bei Zusatz starker Reduktionsmittel wie Hydrosulfit, Vanadit, Stannit, Sulfid in alkalischer Lösung zu der Substanz ein Leuchten zu beobachten ist. Dieses Leuchten erfolgt nur bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff und findet nicht statt, wenn man die Lösung vorher durch reinen Stickstoff sauerstofffrei gemacht hat. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, daß bei der Einwirkung der starken Reduktionsmittel auf den Luftsauerstoff intermediär Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, das dann die Leuchtreaktion hervorruft. Es ist anzunehmen, daß diese Leuchtreaktion im Prinzip mit den biologischen Leuchterscheinungen bei Oxydationsvorgängen in Lebewesen verwandt ist. Besonders auffallend ist die erhebliche Lichtausbeute, wenn man auf angewendetes Dimethyl-diacyridylum-Salz bezieht. In dieser Hinsicht dürfte die neue Leuchtreaktion die empfindlichste sein, die bisher aufgefunden worden ist. —

#### Aussprache:

Manchot, München, schlägt vor, bei der Autoxydation Barythydrat oder Calciumhydroxyd zuzugeben, um das entstehende  $H_2O_2$  festzulegen und auch die Mengen des  $H_2O_2$  zu ermitteln und so den Effekt auf das Leuchten zu verfolgen. — Roth, Braunschweig, fragt nach dem Energieumsatz und wieviel Molekeln in der kleinsten Menge, deren Leuchten noch beobachtet werden kann, enthalten sind. — Vortr.: Die ausgestrahlte Energie, bezogen auf einen Elementarprozeß, ist bisher nicht gemessen und auch nur schwer festzustellen. Trotz der großen Empfindlichkeit der Lumineszenzreaktion ist die Zahl der Einzelmoleküle, die man auf diese Weise nachweisen kann, immer noch sehr groß. Es ist gelungen, noch deutlich  $0,1\text{ cm}^3$  einer  $10^{-7}$  molaren Lösung zu erkennen, das entspricht der Größenordnung nach etwa  $10^{12}$  Molekülen. — Schöpf, Darmstadt.

Dr. W. Kangro, Braunschweig: „Dissoziationsdrucke von wasserfreiem Eisenchlorid.“

Es werden die Dissoziationsdrucke von Eisen(III)-chlorid-dampf — Doppelmolekel, Einfachmolekel und  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$  — gemessen und deren Temperaturabhängigkeit sowie die Reaktionswärmen diskutiert. —

#### Aussprache:

Fischer, Freiburg.

### III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Diels, Kiel.

Sitzung am 24. Mai 1934 (etwa 350 Teilnehmer).

#### Geschäftliche Sitzung:

Der Vorsitzende ernennt für die Tagung zu stellvertretenden Vorsitzenden die Herren: Staudinger, von Braun, Helferich und Lipp.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. B. Helferich, Leipzig: „Über den Wirkungsbereich glykosid-spaltender Fermente.“

Versuche der letzten Jahre mit Mandel-Emulsin<sup>1)</sup> haben ergeben, daß die Fähigkeit dieses Präparates,  $\beta$ -d-Glucoside und  $\beta$ -d-Galaktoide zu spalten, bei allen Reinigungs- und Schädigungs-Operationen parallel geht. Es liegt also bis heute kein Grund vor, für die beiden obengenannten Wirkungen zwei verschiedene Fermente im Mandel-Emulsin anzunehmen. Auch die nicht parallel verlaufende Schädigung des Fermentes durch Formaldehyd ist, wie die neuen Arbeiten zeigen, kein Grund dafür.

Ein besonders interessanter Fall der Parallelität ist neuerdings (H. Scheiber) im Leipziger Institut entdeckt worden: Das  $\beta$ -d-Glucosid des o-Kresols wird von allen bisherigen  $\beta$ -d-Glucosiden durch Mandel-Emulsin am schnellsten gespalten. Parallel damit geht die ebenfalls unerwartet starke Spaltbarkeit des o-Kresol- $\beta$ -d-galaktoids durch Mandel-Emulsin.

Es ist aber  $\beta$ -d-glucosidatische und  $\beta$ -d-galaktoisidatische Wirkung nicht immer in gleicher Weise gleichzeitig vorhanden wie im Mandel-Emulsin. Nach neuen quantitativen Untersuchungen (K. Hill) spaltet z. B. Luzerne-Emulsin recht gut  $\beta$ -d-Galaktoide, dagegen sehr schlecht  $\beta$ -d-Glucoside. Das ganze Verhalten der  $\beta$ -d-Galaktoisidase im Luzerne-Emulsin spricht bisher dafür, daß es sich um ein anderes Ferment handelt als das im Mandel-Emulsin  $\beta$ -d-galaktoisidatisch-wirksame. Für diese Annahme spricht besonders auffällig, daß im Gegensatz zu dem Mandel-Emulsin das Luzerne-Emulsin nicht in der Lage ist, o-Kresol- $\beta$ -d-glucosid auffallend stark, z. B. stärker als die anderen Kresol-galaktoide zu spalten. Solange nicht neue Resultate an wesentlich reinerem Material vorliegen, werden wir um die Annahme „verschiedener  $\beta$ -d-Galaktoisidasen“ in verschiedenen Ferment-Präparaten nicht herumkommen. Damit ist diese Möglichkeit für alle glykosid-spaltenden Fermente gegeben.

Worauf eine solche Verschiedenheit beruht, kann man heute nicht sagen, wo über die stoffliche Natur der Fermente, über die chemischen Beziehungen zwischen Substrat und Ferment noch so gut wie nichts bekannt ist. Hauptziel aller Ferment-Arbeiten bleibt die Kenntnis dieser stofflichen Natur. Sie wird die Grundlage sein für die Beherrschung von Ferment-Reaktionen, damit aber, weit über die biologischen Reaktionen hinaus, für die Beherrschung aller katalytisch beeinflussbaren Reaktionen der organischen Chemie. —

Dr. H. Brockmann, Heidelberg: „Die Konstitution des  $\beta$ -Carotins.“

Durch ein mildes Oxydationsverfahren mit verdünnter Chromsäure (Kuhn und Brockmann) gelingt es,  $\beta$ -Carotin über die schön kristallisierenden Zwischenprodukte,  $\beta$ -Semi-carotinon und  $\beta$ -Carotinon zum  $\beta$ -Carotinonaldehyd abzubauen. Diese in gelb-roten, glänzenden Blättchen kristallisierende Substanz läßt sich in ein Monoxim und ein Dioxim überführen. Das an der Aldehydgruppe oximierte Monoxim geht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in das Nitril über, aus dem bei der Behandlung mit Alkali eine Verbindung entsteht, die identisch ist mit Dehydro-azafrinonamid. Dehydro-azafrinonamid läßt sich aus dem von Kuhn und Deutsch durch vorsichtige Chromsäureoxydation des Azafrins (Carotinoid der Azafranzwurzel) erhaltenen Azafrinon dadurch gewinnen, daß dessen Chlorid mit Ammoniak in Azafrinonamid übergeführt wird, von dessen beiden in 1,6-Stellung stehenden Ketogruppen die eine unter Bildung eines Cyclopentenringes mit dem in  $\alpha$ -Stellung befindlichen Wasserstoff der anderen reagiert, so daß Dehydro-azafrinonamid entsteht.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 46, 238, 748 [1933].

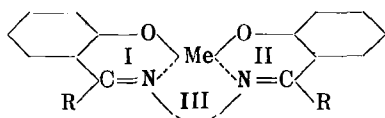
Durch die Identität des aus  $\beta$ -Carotin erhaltenen Dehydroazafrinonamids mit dem aus Azafrinon gewonnenen läßt sich die Konstitution des  $\beta$ -Carotins aus der bekannten des Azafrins (Kuhn und Deutsch) ableiten. Durch vorsichtige Oxydation des Azafrinons mit Chromsäure ist es ferner gelungen, zwei weitere Abbauprodukte (Aldehydcarbonsäuren) zu gewinnen, mit deren Hilfe sich die Stellung der seitenständigen Methylgruppen im Azafrin eindeutig festlegen läßt, wodurch die letzte Unsicherheit der Azafrinformel beseitigt ist. —

**Aussprache:**

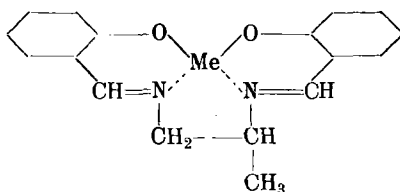
v. Braun, Frankfurt a. M.: Die Umwandlung von Azafrinon in Carotinonaldehyd dürfte auf reduktivem Wege (mit  $\text{CrCl}_2$ ) möglich sein.

Prof. P. Pfeiffer, Bonn: „Die Konfiguration tricyclischer Nebenvalenzringe.“

Vor kurzem sind von mir und meinen Mitarbeitern die tricyclischen Nebenvalenzring-Verbindungen des Typus

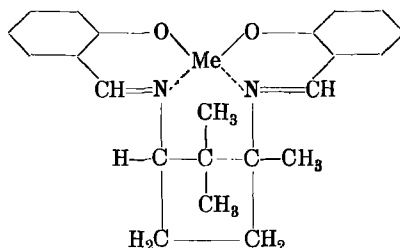


beschrieben worden, die sich durch charakteristische Farben und große Stabilität auszeichnen. In diesen Verbindungen kann der Ring III die verschiedenartigsten Ringatomzahlen besitzen; auch können die beiden N-Atome an aromatische Kerne gebunden sein. Es wurden nun Versuche unternommen, die Konfiguration unserer tricyclischen Gebilde zu bestimmen, also festzustellen, wie die vier Liganden um das zentrale Metallatom gelagert sind. In erster Linie kommt eine plane bzw. tetraedrische Lagerung in Betracht. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine Entscheidung zu treffen, wurden durch Einwirkung von aktivem Propylendiamin auf die Nickel- und Kupferverbindung des Salicylaldehyds die Komplexsalze



mit asymmetrischem C-Atom dargestellt. Diese tieffarbigen Verbindungen zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums einen ausgesprochenen Cotton-Effekt, der beweist, daß in ihnen ein optisch-aktives, stark absorbierendes asymmetrisches Zentrum vorhanden ist. Dieses Zentrum kann nur das Metallatom sein, um welches also die vier Liganden tetraedrisch gelagert sind.

Diese tetraedrische Gruppierung wurde auch bei den Nickel- und Kupferkomplexsalzen der Formel



gefunden, die mit Hilfe von aktivem cis-Diamino-trimethylcyclopentan dargestellt werden konnten. Sie zeigen den Cotton-Effekt in schönster Weise. —

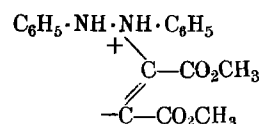
**Aussprache:**

Dohse, Heidelberg: Ist versucht worden, durch nachträgliche Desaktivierung des eingeführten aktiven Diamins zu aktiven Verbindungen ohne aktives Kohlenstoffatom zu kommen, z. B. durch Beseitigung der die Aktivität des Diamins bedingenden Methylgruppe? Dies wird verneint. — Helferich, Leipzig: Ist bei Kondensation mit einem opt. akt. Diamin das Auftreten von zwei Stereoisomeren beobachtet? — Vortr.:

Solche Isomeren sind bisher nicht aufgefunden worden, doch wird weiter nach ihnen gesucht.

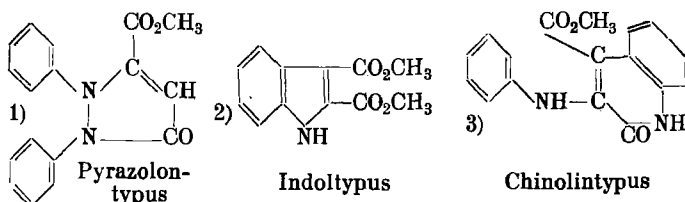
Prof. Dr. O. Diels, Kiel: „Über eine ‚Dien-Synthese‘ des Hydrazobenzols und ihre Bedeutung für die Synthese von Pyrazolonen, Indolen und Chinolinen.“

Hydrazobenzol und Acetylen-dicarbonsäuredimethylester reagieren — bereits bei ganz gelinder Wärme — unter Bildung eines Adduktes, das aus gleichen Molekülen der reagierenden Stoffe zusammengesetzt ist. Auf Grund seiner Eigenschaften, seiner Um- und Abwandlungen und unter Berücksichtigung von Erfahrungen, die Diels und Alder an einem großen Material bei den „Dien-Synthesen“ des Pyridins, Chinolins und Isochinolins gemacht haben, wird man ihm die Struktur:



beizulegen haben.

Das Addukt, das den von Diels und Alder in der Reihe der Pyridin- usw. Basen entdeckten „labilen“ Systemen entspricht, sucht sich wie diese zu „stabilisieren“. Dies geschieht — je nach der Art des experimentellen Vorgehens — nach drei Richtungen, nämlich unter Bildung von 1. Pyrazolonen, 2. Indolen, 3. Chinolinen. In vollkommen einwandfreier Weise konnten im Falle des Hydrazobenzols die Vorgänge bei der „Stabilisierungsaktion“ gedeutet und die Natur der leicht und glatt entstehenden „Stabilisierungsprodukte“ durch Vergleichssynthese festgestellt werden. Es wurden folgende drei Typen gewonnen:



Die neuen Synthesen sind sowohl von allgemeiner wie auch von großer präparativer Bedeutung, da sie die Darstellung von Vertretern der drei genannten Reihen gestatten, die in den Benzolkernen an genau bekannter Stelle Substituenten enthalten. —

**Aussprache:**

Staudinger, Freiburg.

Dr. W. Treibs, Freiburg/Br.: „Die Autoxydation cyclischer ungesättigter Ketone.“

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten cyclischen Ketone teilen mit vielen Chinonen die Eigenschaft in alkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Alkali Sauerstoff zu absorbieren. Beide Klassen von Verbindungen verdanken diese Fähigkeit der wirksamen Gruppierung  $\text{-C=C-CO-}$ . Bisher wurden die Untersuchungen auf folgende Vertreter ausgedehnt: 1. Methylcyclohexenon, 2. Dimethylcyclohexenon, 3. Isophoron, 4. Carvon, 5. Carvotanacetone, 6. Eucarvon, 7. Piperiton, 8. Carvenon, 9. Verbenon, 10. Pulegon. Die Autoxydation geht in folgenden Stufen vor sich:

I. Das primäre Sauerstoffanlagerungsprodukt („Moloxyd“) spaltet  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab, wobei Aldolkondensation zweier Moleküle zu einem harzartigen braunen Körper chinoiden, phenolischen Charakters erfolgt, der in Lauge größtenteils mit tiefbrauner Farbe löslich ist.

II. Das  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwandelt unverändertes Keton in ein unbeständiges Superoxyd. Nur im Falle des Dimethylcyclohexenons (2)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  gelang es bisher, dieses Superoxyd in Form seines kristallisierten beständigen  $\text{NH}_3$ -Salzes der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}\cdot\text{O}_2\cdot\text{NH}_3$  rein darzustellen durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die  $\text{NH}_3$ -haltige alkoholische Lösung des Ketons.

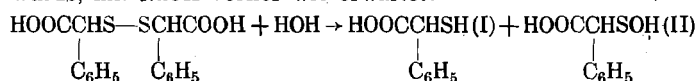
III. Das Superoxyd (1 Mol) setzt sich mit unverändertem Keton (1 Mol) zur Ketoxydoverbindung (2 Mol) um, die das wichtige und ausschließliche Zwischenprodukt aller bisher festgestellten monomolekularen Autoxydationsprodukte ist.

IV. Die Keto-oxydoverbindung ist nur in wenigen Fällen (9 und 10) beständig gegen alkoholische Lauge. In den übrigen wird sie dadurch auf folgende Arten abgewandelt: a) sie lagert sich in das Oxyketon, das Halbenol des Diketons, um (4, 5, 7); b) sie wird unter Verengung des 6-Rings zum 5-Ring zu einer leicht lactonisierbaren  $\gamma$ -Oxysäure umgelagert (7, 8); c) sie lagert an die oxydische Bindung Alkohol an, wobei entweder der Methyläther des Ketoglykols (4, 5, 6) oder, falls hierbei eine tertiäre OH-Gruppe entsteht, unter  $H_2O$ -Abspaltung der Methyläther des Oxyketons (1, 2, 3, 7, 8) entsteht; d) es erfolgt Kondensation zwischen 2 Molekülen des Ketoxyds (6) oder zwischen 1 Molekül Ketoxyd und 1 Molekül Keton (4) zu gut kristallisierenden Körpern; e) das Ketoxyd wird durch  $H_2O_2$  unter Ringverengung zu einer unbeständigen 5-Ring-Dioxy-carbonsäure weiteroxydiert, die unter Abspaltung von  $H_2O$  und  $CO_2$  in einen ungesättigten Alkohol übergeht (7, 8).

Die Ausbeute an monomolekularen Reaktionsprodukten betrug im günstigsten Falle (7) 50% des angewandten Ketons. —

Dr. A. Schöberl, Würzburg: „Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden.“

Der Spaltungsmechanismus, der der bekannten Schwefelbleiprobe schwefelhaltiger Proteine zugrunde liegt, ist noch unbekannt. Eine Aufklärung ist von der Untersuchung aliphatischer Disulfide der allgemeinen Formel  $HOOCRS-SR'COOH$  zu erwarten. Der Primärvorgang der Spaltung solcher Verbindungen durch Alkalien besteht in der hydrolytischen Aufspaltung der Disulfidbindung unter Bildung von Sulfhydrylverbindung und Sulfensäure:  $HOOCRS-SR'COOH + HOH \rightarrow HOOCRSH + HOSR'COOH$ . Das Reaktionsbild kann durch die Zersetzlichkeit der Sulfensäure gestört werden. Jedoch hat sich dieser allgemeine Gesichtspunkt bei der Bearbeitung geeigneter Systeme als sehr nützlich erwiesen, so daß eine Ausdehnung auf Cystin und seine Derivate gerechtfertigt erscheint. Schon früher war gemeinsam mit Wiesner<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß an den Beispielen Dithio-diglykolsäure und Dithio-dilactylsäure bei Hydrolyse mit NaOH mindestens die Hälfte des eingesetzten Materials als Sulfhydrylverbindung gefaßt werden kann. Die Sulfensäurebildung bei Dithio-diglykolsäure offenbarte sich dabei in der Entstehung von Oxalsäure. Als mögliche Bildungsweise der Oxalsäure war eine Disproportionierung von sekundär entstehender Glyoxylsäure nach Cannizzaro diskutiert worden. Eine  $H_2S$ -Abspaltung aus der Sulfensäure führt direkt zur Glyoxylsäure:  $HOOCCH_2SOH \rightarrow HOOCCHO + H_2S$ . Der endgültige Beweis für eine derartige sekundäre Spaltung der Sulfensäure stand aber noch aus. Er gelang jetzt durch Einführung zweier Phenylreste in das Dithio-diglykolsäuremolekül. Die Spaltung von Diphenyl-dithio-diglykolsäure, für die eine Darstellungsmethode ausgearbeitet wurde, mit NaOH verlief wie erwartet:



I entstand in einer dieser Gleichung entsprechenden Ausbeute und II spaltete in der Tat  $H_2S$  ab und ging in Phenyl-glyoxylsäure über; diese ließ sich aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und als Phenylhydrazon identifizieren. Die Aufspaltung eines solchen Disulfides ist damit zum erstenmal in allen Einzelheiten erkannt worden. Der Spaltungsmechanismus gibt die Erklärung dafür, daß die Oxydation von Diphenyl-dithio-diglykolsäure in alkalischer Lösung mit  $O_2$  und Cu als Katalysator Phenyl-glyoxylsäure liefert. Daneben entstand noch, wahrscheinlich in sekundärer Reaktion, Benzoesäure. —

Aussprache:

v. Braun, Frankfurt a. M.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg (Brsg.): „Über die Konstitution der Cellulose“<sup>3)</sup>.

Die Cellulose ist nicht ein einheitlicher Stoff mit einem bestimmten Molekulargewicht, sondern es gibt verschiedene

<sup>2)</sup> LIEBIGS Ann. 507, 111 [1933].

<sup>3)</sup> Vgl. auch den Vortrag von Staudinger in Madrid, ref. diese Ztschr. 47, 359 [1934], und ein demnächst in dieser Zeitschrift erscheinendes Referat über einen Vortrag Prof. Staudingers auf der Bunsentagung in Bonn.

Cellulosen, die sich durch ihren Polymerisationsgrad voneinander unterscheiden. Die Baumwollcellulose hat nach dem Lösen in Schweizers Reagens einen Polymerisationsgrad von 750; bei den Zellstoffen variiert der Polymerisationsgrad je nach der Darstellungsmethode zwischen 200 und 400, in der Viscose beträgt er 150 bis 250. Oxycellulose, ebenso  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose sind hemikolloide, stark abgebaute Produkte.

Den Polymerisationsgrad, d. h. das Molekulargewicht der verschiedenen Cellulosen kann man durch Viscositätsmessungen niederviscoser Lösungen in Schweizers Reagens nach der allgemeinen Formel

$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$  ermitteln. Die Konstante  $K_m$  ist etwa  $10,5 \cdot 10^{-4}$ . Es wurde nachgewiesen, daß dieses Viscositätsgesetz in einem großen Bereich gültig ist.

Mit der Feststellung des Polymerisationsgrades der verschiedenen Cellulosen ist eine wichtige Aufgabe in der Cellulosechemie erledigt, denn sämtliche Celluloseprodukte finden wegen ihrer auffallenden physikalischen Eigenschaften technische Verwendung; die physikalischen Eigenschaften dieser hochmolekularen Stoffe sind aber ebenso eine Funktion des Molekulargewichts wie bei den niedermolekularen Produkten; also Festigkeit, Filmbildungsvermögen, die Fähigkeit, feste Fäden zu bilden, ferner die hohe Viscosität der Lösungen sind durch die Höhe des Molekulargewichts bedingt. Je höhermolekular die Cellulose ist, um so ausgesprochener treten diese physikalischen Eigenschaften auf. Bei Hemikolloiden, also bei Produkten vom Polymerisationsgrad 10 bis ungefähr 50, fehlen diese charakteristischen Eigenschaften; diese Produkte haben nicht die Festigkeit der Cellulose, liefern nicht dieselben festen Filme wie die hochmolekulare Cellulose; die Viscosität ihrer Lösungen ist gering.

Auch bei den Cellulosederivaten, der Acetylcellulose, Nitrocellulose und Alkylcellulose, läßt sich durch Viscositätsuntersuchungen der Polymerisationsgrad bestimmen. Diese ergaben, daß die Acetylierung der Cellulose mit einem starken Abbau verbunden ist; merkwürdigerweise tritt ein solcher bei der Nitrierung nicht ein, ebenso kann die Alkylierung bei Sauerstoffausschluß ohne Abbau der Cellulose vorgenommen werden.

Für die Cellulose und ihre Derivate verarbeitende Technik ist die Kenntnis des Polymerisationsgrades von größter Bedeutung; es ist zu erwarten, daß auf Grund dieser neuen Kenntnis über den Bau der Cellulose sich neue technische Erfolge erreichen lassen. —

Aussprache:

Götze, Elberfeld: Bei Kunstfasern besteht zwischen Festigkeit und Elastizität kein direkter Zusammenhang; im Gegenteil sind besonders feste Fasern z. T. unelastisch. — Helferich, Leipzig: Es wird vorgeschlagen, das Wort Polymerisationsgrad bei der Cellulose zu vermeiden. — Vortr. stimmt dem zu und schlägt Kettengliederzahl oder Resteanzahl vor. — Pummerer, Erlangen: Besteht eine Serie von Molekulargewichtsbestimmungen an Hochmolekularen, die mittels der Svedbergschen Ultrazentrifuge gemacht ist? Wie verhalten sich die Werte dieser Serie zu den mittels der Viscosität ermittelten? — Vortr.: Es war durch das Entgegenkommen Prof. Svedbergs in Uppsala R. Signer, Freiburg (Brsg.), möglich, nach der Svedbergschen Methode eine große Reihe synthetischer hochmolekularer Substanzen zu untersuchen. Bei einigen Produkten wurde dasselbe Molekulargewicht wie nach den Viscositätsbestimmungen gefunden. Bei einer Reihe polymerhomologer Polystyrole ergab sich das Resultat, daß die Viscosität proportional mit der nach der Svedbergschen Methode ermittelten Teilchengröße anwächst. Die dort gefundenen Teilchengrößen sind aber doppelt so groß wie die nach der alten  $K_m$ -Konstante ermittelten. Es wäre für die Sicherung der bisherigen Ergebnisse außerordentlich wichtig, das Molekulargewicht einer großen Reihe von Stoffen nach der Svedbergschen Methode zu bestimmen<sup>4)</sup>. — Czapek, Berlin. — Jochum, Höchst.

Dr. G. Schiemann, Hannover: „Inhaltsstoffe von *Curcuma zedoaria* (*Temoe lawak*).“

Wegen der medizinischen Bedeutung der Curcumawurzeln (Koch 1927, Guttentberg 1927, Kalk und Nissen 1931, 1932)

<sup>4)</sup> Vgl. R. Signer, Helv. chim. Acta 17, Heft 1, 2 u. 4 [1934].

wurden Curcuma-Extrakte, besonders von *C. zedoaria*, einer chemischen Untersuchung unterzogen. Im Gegensatz zu *Franquelo* (1933) wurde gefunden, daß der von *Lampe* aufgeklärte Farbstoff Curcumin nicht allein für die spasmolytische Wirksamkeit verantwortlich sein kann; denn gerade *C. zedoaria* enthält wenig Farbstoff gegenüber *C. domestica* und zeigt mindestens gleiche Wirksamkeit. Der Befund von *Kalk* und *Nissen* (1932: Temoebilin) bestätigte sich, wonach sowohl das ätherische Öl wie andere Bestandteile der Wurzelextrakte wirksam sind. Ersteres untersuchten inzwischen *Dieterle* und *Kaiser* (1932) und fanden als Hauptbestandteil Cyclo-isoprenmyrcen. *Simonsen* und Mitarbeiter (1924, 1928) stellten fest, daß Curcuma-Extrakte zum größten Teil aus Sesquiterpenen bestehen. Dies erwies sich als richtig. Außer einem lactonartigen, kristallinen Bestandteil, der wohl noch ein Isomergemisch ist und den (Dihydro-) Allantolactonen nahesteht, wurden durch sorgfältige fraktionierte Destillationen im Hochvakuum Fraktionen erhalten, bei deren Aufarbeitung Sesquiterpenalkohole mit wahrscheinlich tertiärer Alkoholgruppe abgetrennt werden konnten. Wahrscheinlich enthält mindestens einer der wirksamen Bestandteile außer der Oxy- noch eine Methoxygruppe, wodurch ein chemischer Zusammenhang mit dem Farbstoff Curcumin gegeben wäre. Für einige Inhaltsstoffe konnten vorläufige Bruttoformeln angegeben werden. Einzelheiten werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden. —

Sitzung am 25. Mai 1934 (etwa 200 Teilnehmer).

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. A. Hesse, München: „Über die technische Verwendung von Enzymen.“

Es wird eine Übersicht über Anwendung und Leitung enzymatisch katalysierter Reaktionen sowie über Verwendung von Enzympräparaten in der Industrie gegeben. Soweit als möglich werden dabei auch die Beziehungen zur technisch-wissenschaftlichen Forschung aufgezeigt. — Das volkswirtschaftlich bedeutendste Anwendungsgebiet enzymatischer Vorgänge ist die Bierbrauerei. In ihr werden beim Mälzen durch das Keimenlassen von Samen Enzyme entwickelt, welche dann beim Maischen die hochmolekularen Inhaltsstoffe des Malzes hydrolysieren; die abgeläuterte (und gehopfte) Würze wird von Hefeenzymen vergoren. In der Brennerei führt man Stärke durch Malzenzyme in Zucker über, der dann von Hefe vergoren wird. Eindickte Extrakte aus Malz finden für diätetische Zwecke sowie in der Bäckerei und Textilindustrie Verwendung. In der Bäckerei dienen diastatische Malzextrakte (sowie auch Malzmehle) zur Förderung der Gärung, wobei länger frisch bleibende Gebäcke von besonders guten Eigenschaften erhalten werden. In der Nahrungsmittelindustrie verwendet man Diastase bei Herstellung von Stärkeabbauprodukten (Nährzucker, Kindermehle), Saccharase bei Herstellung von Invertzucker (Kunsthonig) und zum Weichhalten von Fondant, Enzyme des *Aspergillus Oryzae* zur Beseitigung der Trübungen von Fruchtsäften, Lab bei der Käsebereitung; enzymatische Reaktionen finden statt bei Kakao- und Kaffee-Fermentation, Herstellung von Senf, Gewinnung organischer Säuren usw. Die pharmazeutische Industrie stellt seit langem Pepsin und Pankreatin zur Behebung von Verdauungsstörungen her; neuerdings wird Verwendung von Enzymgemischen empfohlen, welche durch Auflockerung der Zellwände die Verdauung von Pflanzenkost erleichtern sollen. In der Textilindustrie dient Diastase (in Form von Malzextrakt sowie von Präparaten aus Pankreas oder Mikroorganismen) zum Stärkeabbau bei Herstellung von Schlichten, Appreturen, Druckverdickungen sowie zum Entschlichten, Entappretieren. Das Waschen von verschmutzten Geweben kann durch enzymatisches Lösen der Stärkeappretur, des Fettes und des Eiweißes erleichtert werden. Die Flachsröste beruht auf Wirkung von Bakterienenzymen. Das Entbasten von Seide kann mittels Proteasen erfolgen. In der Lederindustrie erfolgt das Beizen mittels Protease-Präparaten; bei den übrigen Vorgängen (Weichen, Äschern, Gerben) findet man wichtige, aber zum Teil noch unregelmäßige Enzymwirkungen. —

Dr. R. Weidenhagen, Berlin: „Über die Anreicherung von  $\beta$ -h-Fructosidase (Invertase) in untergäriger Bierhefe.“ (Unter Mitarbeit von L. Schriever.)

Zur Anreicherung von  $\beta$ -h-Fructosidase in Bierhefen bediente man sich bisher ausschließlich im Laboratorium des intermittierenden Stimulationsverfahrens von *Willstätter* durch Gärung bei minimaler Zuckerkonzentration. Diese Methode ist für die Verarbeitung großer Hefemengen jedoch ungeeignet, weil während des Gärungsprozesses die Hefe mehrfach von der Nährlösung abgetrennt und die Nährlösung selbst entsprechend oft erneuert werden muß. Die Verarbeitung großer Mengen Hefe mit dem Ziele der Enzymanreicherung ist aber für die präparative Bearbeitung des Enzymproblems unerlässlich. Ausgehend von der Erkenntnis, daß die Enzymneubildung im wesentlichen unter den Bedingungen der Protoplasmaneubildung erfolgt, wurde gefunden, daß die Hefe durch Gärung bei minimaler Zuckerkonzentration unter gleichzeitiger starker Belüftung zu einer Höchstproduktion von  $\beta$ -h-Fructosidase angeregt wird. Dabei hat sich ein ausgeprägtes Optimum für die Milieubedingungen (pH, Temperatur, Zuckerkonz., Luftmenge) ergeben. So führt beispielsweise eine geringe Erhöhung der Zuckerkonzentration zu Hefezuwachs, wobei die Enzymmenge pro Trockensubstanz langsam abnimmt, bis schließlich die Bedingungen des Lufthefeverfahrens erreicht werden, unter denen nur noch Hefezuwachs und keine Enzymanreicherung pro Trockensubstanz mehr stattfindet. Die Belüftung bewirkt keinesfalls etwa nur die Fortschaffung der Gärprodukte, wie es in dem Verfahren des D. R. P. 585 992 durch Gärung unter vermindertem Druck erreicht wird. Es handelt sich bei der neuen Methode um die Ermittlung der physiologischen Bedingungen, unter denen die lebende Hefezelle zur Neubildung des Enzyms schreitet. Diese Bedingungen gestatten eine Anreicherung auf das 10- bis 15fache der ursprünglichen Enzymmenge innerhalb 8 h in einem Arbeitsgang. Die stimulierte Hefe läßt sich auch besonders leicht zur präparativen Gewinnung des Enzyms weiter verarbeiten, so daß die laboratoriums-mäßige Gewinnung großer Mengen hochaktiver  $\beta$ -h-Fructosidase (Invertase) heute keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Es ist zu hoffen, daß durch solche Verfahren die präparative Enzymchemie neue Impulse erhält. —

#### Aussprache:

Auf Anfrage von *Helferich*, Leipzig, erwidert Vortr.: Das pH-Optimum der Enzymbildung in stimulierter Hefe fällt mit dem der Enzymwirkung zusammen, nach der alkalischen Seite ist jedoch dort ein schwächerer Abklang zu bemerken.

Prof. K. Freudenberg, Heidelberg: „Beiträge zur Chemie der Stärke und anderer Polysaccharide.“

Ungeklärte Abbauprodukte der Stärke sind die *Scharingerschen* kristallisierten Dextrine. Ihre Molekülgröße ist bisher zu niedrig angenommen; außerdem handelt es sich um Gemische von polymer-Homologen. Das Dextrin  $\alpha$  dürfte aus etwa 6 Glucoseeinheiten,  $\beta$  aus mehr, der „Schlamm“ aus noch mehr Einheiten aufgebaut sein.

Die Methylierung läßt sich — wenn auch schwierig — bis zum Trimethyläther  $C_6H_7O_2(OCH_3)_3$  durchführen; das mittlere Molekulargewicht läßt sich schätzen aus Dialyserversuchen nach *Brintzinger*, aus der von den Acetaten und Methyläthern in Camphenilol verursachten Schmelzpunktniedrigung und aus der optischen Drehung nach dem hier gültigen Superpositionsprinzip. Die Hydrolyse führt zu Glucose. Die Vermutung, daß diese nicht reduzierenden Dextrine an den Kettenenden oxydiert oder reduziert seien, ist unwahrscheinlich; weder Glucosäure noch Sorbit lassen sich in ausreichender Weise feststellen. Dagegen deutet der Umstand, daß zu Beginn der Hydrolyse in 50%iger Schwefelsäure die hohe Anfangsdrehung in der ersten Reaktionsphase noch schwach ansteigt, um dann nach Durchlaufen eines Maximums langsam auf den Gleichgewichtswert der Glucose abzusinken, auf eine mögliche Deutung hin: der Abschluß der Kette ist anhydri-sch, und zwar ist dieses anhydrische Endglied linksdrehend. Stellt man als solches Lävoglucosan in Rechnung, so kann man daraus nicht nur die Zahlenwerte des optischen Verlaufs erklären, sondern auch seine Geschwindigkeit, da man die Hydrolysegeschwindigkeit des Lävoglucosans und der Stärke kennt.

Daraus ergibt sich die Frage, ob bereits in der Stärke der anhydrische Abschluß vorliegt, oder ob sich die anhydrischen Schlußstücke erst während des Abbaus durch den bacillus macerans bilden. Die erstere Auffassung ist durchaus möglich.

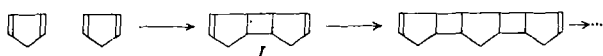
Damit sind vielleicht in der Stärke, sicher in diesen Dextrinen Polysaccharide mit spezieller Gruppierung eines Kettengliedes nachgewiesen. Kompliziertere Polysaccharide mit speziellen Anordnungen müssen auch in den gruppenspezifischen Kohlenhydraten vorliegen, deren Gegenwart oder Fehlen für die Zugehörigkeit eines Individuums zu einer der vier Blutgruppen maßgebend ist. —

#### Aussprache:

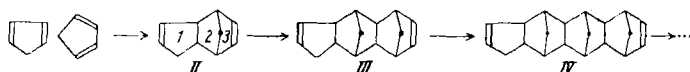
Staudinger, Freiburg i. B.: Vortr. stützt sich bei der Annahme eines Polymerisationsgrades von 200 hauptsächlich auf die Arbeiten von Haworth, dessen Methode bei den Polyoxy-methylenen brauchbar war, bei der Cellulose nicht zu eindeutigen Resultaten führt. — Lipp, Aachen.

Dr. K. Alder, Kiel: „Die thermische Polymerisation des Cyclopentadiens.“

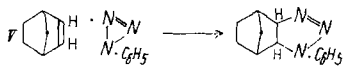
Vor drei Jahren haben G. Stein und Vortr. das alte Schema der thermischen Polymerisation des Cyclopentadiens



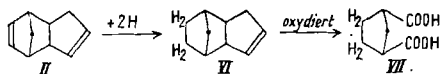
durch eine neue Auffassung ersetzt.



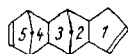
Angeregt wurden diese Untersuchungen durch die Beobachtung, daß das Dicyclo-pentadien äußerst schnell und glatt mit Phenylazid unter Hydro-triazol-bildung reagiert.



Nachdem durch vergleichende Untersuchungen die Phenylazidreaktion als allgemeines Charakteristikum für Stoffe mit einer Bicyclo-hepten-doppelbindung (V) erkannt worden war, mußte die Formel für das Dimere (I) als unhaltbar angesprochen und durch den unsymmetrischen Ausdruck (II) ersetzt werden. Ein direkter Beweis stellt die neue Formel außer Zweifel: Das durch partielle Reduktion aus Dicyclo-pentadien entstehende Dihydro-produkt (VI) liefert bei geeignet geleiteter Oxydation die Cyclopentan-1.3-dicarbonsäure (VII).



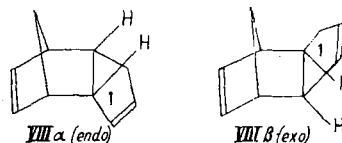
Der Strukturbeweis für das Tricyclo-pentadien



konnte durch sukzessiven Abbau des partiell hydrierten Kohlenwasserstoffs in voller Strenge durchgeführt werden. Über mehrere isolierte Zwischenstufen hinweg führt er wiederum zur Cyclopentan-1.3-dicarbonsäure. Der Übergang von Di- zu Tricyclo-pentadien erfolgt also durch 1.4-Addition an die Bicyclo-hepten-doppelbindung des Dimeren. Er bildet den Schlüssel für das Zustandekommen aller höheren Polymeren. Man erkennt, daß dasjenige Strukturelement, das den Übergang von Di- in Tricyclo-pentadien vermittelt, nämlich die Doppelbindung im Ring 3 des Dimeren (II), bei der Bildung des Tricyclo-pentadiens erneut auftritt, so daß von hier ab jede weitere Anlagerung die konstitutive Voraussetzung für die nächste Addition von neuem entstehen läßt.

Theoretisch sind zwei Dicyclo-pentadiene möglich, die sich durch die Lage des Seitenringes 1 in „endo“- oder „exo“-Stellung unterscheiden.

Die Dimerisierung des Cyclopentadiens bei Raumtemperatur führt ausschließlich zu dem lange bekannten ( $\alpha$ -) Dimeren. Erst bei höherer Temperatur nimmt eine Konkurrenzreaktion, die zu dem neu aufgefundenen  $\beta$ -Isomeren führt, merkliche Geschwindigkeiten an. Die sterische Zuordnung zu den Raumformeln (VIII  $\alpha$ ) und (VIII  $\beta$ ) ist vollständig durchgeführt.



Die Anlagerung des dritten Cyclopentadien-moleküls erfolgt strukturell und sterisch in der gleichen Weise. Das muß auffällig erscheinen, weil modellmäßig nicht weniger als vier Möglichkeiten für die Addition gegeben sind. Offenbar beherrscht ein sterisch auswählendes Gesetz die Additionen an der Bicyclo-hepten-Doppelbindung, denn die gleiche sterische Auslese wird auch für andere Addenden, wie Wasserstoff, OH-Gruppen (nach Wagner) und Phenylazid, beobachtet. In diesen Fällen konnte auch die Additionsrichtung festgelegt werden: Alle Additionen erfolgen aus der Richtung der Brücke her. Von acht möglichen Tricyclo-pentadien-Formeln stehen heute nur noch zwei für jeden Kohlenwasserstoff zur Diskussion. —

Prof. Dr. H. Schmalz, Hamburg: „Licht- und Wärmeempfindlichkeit der Fette und ihrer Bausteine in ihrer Bedeutung für Wirtschaft und Leben.“ (Gemeinsam mit Dr. H. Werner als selbständigem Mitarbeiter u. Dr. A. Gehrke von der Harburger Ölfabrik Noblee & Thörl GmbH.).

Fette werden durch Behandeln mit Licht oder Wärme zunehmend ketonig, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, Wasser, gebundenem Stickstoff und Kleinwesen. Gesättigte wie ungesättigte Fettsäuren, außer Ameisensäure und Essigsäure, werden ketonig; ebenso Seifen, Fettsäureester und Glycerin. Sauerstoff ist zwar nicht nötig, aber beschleunigt den Vorgang. Ungesättigte Verbindungen werden meist leichter ketonig als gesättigte.

Vom Licht der Quecksilberlampe lassen nur die kürzesten Wellenlängen, nämlich die unterhalb 330 m $\mu$ , Laurinsäuremethylester wesentlich ketonig werden. Das weitgehend ungesättigte Sojaöl wird durch kurzwelliges Licht unterhalb 410 m $\mu$  mehrmals schneller ketonig als der gesättigte Laurinsäuremethylester. Der Wirkungsabfall im längerwelligen Teil ist beim Sojaöl flacher als beim Laurinsäuremethylester. Man muß daher ungesättigte Fette besser vor Tageslicht schützen als gesättigte. Schwache Gelbfilter genügen. Hartes und weiches Röntgenlicht sowie elektromagnetische Kurzwellen ließen Sojaöl unter den gewählten Bedingungen nicht ketonig werden.

4  $\gamma$  Keton in 1 g Fett schmeckt der geübte Prüfer; 2  $\gamma$  Keton erfaßt unser Feinnachweis.

Entgegen den bisherigen Vorstellungen werden gesättigte Verbindungen der Fettreihe durch Licht auch aldehydig. Die geschilderten Veränderungen haben Bedeutung für die Wirtschaft, die Chemie der Lebens- und Futtermittel, für die Lehre von den Lebenserscheinungen und für die Heilkunde.

Die Lichtmessungen wurden gemeinsam mit Prof. Minkowski vom Physikalischen Staatsinstitut in Hamburg ausgeführt. —

#### Aussprache:

Wienhaus, Leipzig: Es hätte praktisches Interesse, Methyl-heptylketon, Methyl-nonylketon u. dgl., die Riechstoffe sind (Rautenöl), aus den Fetten darzustellen. Es wäre wichtig, festzustellen, ob neben den Ketonen auch die zugehörigen Alkohole entstehen.

Dr. K. H. Slotta, Breslau: „Halbmikroverbrennung nach dem Kontaktverfahren“.

Es wurde eine Apparatur und Methode entwickelt, die im Prinzip auf die Makroverbrennung von Dennstedt zurückgeht. Als Kontakt wird aber nicht Platinblech, sondern Platinasbest

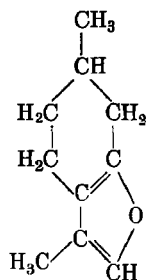
<sup>5)</sup> Erscheint ausführlich demnächst in der „Chemischen Fabrik“.

verwandt, um den viel schnelleren Sauerstoffstrom zu stauen und die Oxydation von Kohlenmono- zu Kohlendioxyd an der viel größeren Oberfläche sicherer zu gewährleisten. Der Sauerstoffstrom muß durch einen besonders konstruierten Verteiler in einen Außen- und Innenstrom zerlegt werden. Die Substanz wird nicht im Schiffchen, sondern in einem Hartglasröhrchen verbrannt, Stickoxyde und Schwefeltrioxyd werden in einem mit Bleidioxyd-Mennige beschickten Schiffchen aufgefangen, Halogene durch eine Silberblechspirale zurückgehalten. Zur Bestimmung des Schwefels werden die Bleidioxyd-Mennige-Schiffchen mit Sodälösung ausgekocht und das Sulfat-ion gravimetrisch bestimmt, da sich alle Titrationmethoden als zu ungenau erwiesen. Um das Chlor und Brom in organischen Substanzen zu bestimmen, werden 10 mg Substanz verbrannt, das Halogen in Natriumcarbonat aufgefangen und mit Mercurinitrat und Diphenylcarbazon als Indikator titriert. Jodhaltige Substanzen werden in einem besonderen Schnabelrohr verbrannt, das Jod in bromhaltigem Eisessig aufgefangen, das gebildete Jodat mit Jodid zu Jod umgesetzt und dieses titriert. Man findet für Wasserstoff durchschnittlich 0,1% zuviel, die Werte für Kohlenstoff schwanken um  $\pm 0,2\%$ , die Halogenwerte um  $\pm 0,1\%$ . Jedenfalls läßt sich die an vielen Stellen noch geübte viel kostspieligere Makroverbrennungsmethodik durch das ebenso sichere und genaue Halbmikro-Kontaktverfahren ersetzen, für das nur rund der vierte Teil an Apparatur, Gas, Zeit, Mühe und Substanz aufgewandt werden muß. —

Prof. Dr. H. W i e n h a u s, Leipzig: „Ein neues Menthan- und zugleich Furanderivat aus dem Pfefferminzöl.“

Man kennt schon lange die bezeichnende Blaufärbung, welche die Pfefferminzöle (mit Ausnahme der japanischen Handelsware) zeigen, wenn auf ihre Lösung in Essigsäure Luft einwirkt. Von den mehr als 20 bisher festgestellten Bestandteilen des Pfefferminzöls kann keiner als Träger dieser Reaktion gelten. Vor wenigen Jahren wurde in den Distilleries H. Carles an der Riviera (Grasse, Pancalieri) aus dem Öl (neben niedriger und höher siedenden linksdrehenden Anteilen) eine stark rechtsdrehende Fraktion erhalten, die nach Untersuchungen von Paraud auf Natrium und viele der üblichen Nachweismittel für Alkohole, Ketone, Ester usw. nicht einwirkte und allem Anschein nach ein „ether-oxyde“ sein mußte. Systematisch durchgeführte Destillationen von Material verschiedener Vegetationsstadien und Pflanzenvarietäten ergaben schließlich, daß diese Verbindung den Blütenknospen eigen ist.

Vortr. stellte durch Elementaranalyse, Molekular-Refraktion und messende katalytische Hydrierung fest, daß es sich um ein Oxyd  $C_{10}H_{14}O$  mit zwei Äthylenbindungen handelt. Gemeinsam mit H. Dewein klärte er durch oxydativen Abbau zu  $\beta$ -Methyl-adipinsäure und durch Reduktion zum p-Menthan die Konstitution auf. Das Hydrierungsprodukt erwies sich als identisch mit Oxyden, die eigens aus Isopulegol und p-Methyl-cyclohexanon so aufgebaut wurden, daß zwischen die  $C_3$ - und  $C_6$ -Atome des p-Menthans ein O-Atom trat. Nahe verwandt sind das natürliche 1,8-Cineol (Eucalyptol) sowie die ebenfalls schon länger bekannten Oxyde 1,4-Cineol und Pinol. Die Formel des neuen Naturstoffs lautet:



und als Name empfiehlt sich Menthofuran. Die einfachste systematische Bezeichnung ist 3,6-Dimethyl-cumaron-tetrahydrid-(4,5,6,7). Die Verbindung zeigt in verstärktem Maße, zumal in saurer Lösung, die Blaufärbung an der Luft. Ihre Autoxydation schreitet über die blaue Stufe alsbald weiter zur Bildung farbloser Nadeln, die bei  $186^\circ$  schmelzen und eine noch näher zu untersuchende Säure vorstellen. —

Prof. Dr. K. Brass, Prag: „Über die Aufnahme von Anthrachinonderivaten durch Baumwollcellulose.“

Die früheren Untersuchungen mit Gayler, Steinhilber, Torinus und Lauer<sup>6)</sup> über das Zustandekommen von Färbungen machten es erforderlich, das Verhalten der Oxy- und  $\beta$ -Amino-anthrachinone gegenüber Baumwolle zu prüfen. Die Versuche wurden in alkoholischen Lösungen vorgenommen. Alle genannten einfachen Anthrachinonabkömmlinge werden nach dem Gesetz der Lösungsverteilung von Cellulose aufgenommen. Die Teilungskoeffizienten (Q) einer Versuchsreihe zeichnen sich durch bemerkenswerte Konstanz aus, aber die von der Cellulose aufgenommenen Mengen der verschiedenen Anthrachinonabkömmlinge sind sehr verschieden. Die Anfangskonzentrationen betrugen 0,02 bis über 7 Millimol in 100 cm<sup>3</sup>. Es zeigte sich, daß der Bau des Anthrachinonmoleküls die Abkömmlinge des Anthrachinons ganz besonders geeignet macht für die Aufnahme durch Cellulose, während Phenole des Benzols aus wäßriger Lösung von Cellulose nur in geringer Menge und seine Chinone überhaupt nicht aufgenommen werden. Für 1-Oxy-anthrachinon beträgt  $Q = 1,88$ , für 2-Oxy-anthrachinon ist  $Q = 1,29$ . Q schnell aber um ein Vielfaches hinauf, wenn zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Auch in der Benzolreihe steigt Q mit Vermehrung der Hydroxylgruppen, dagegen ist ihre Stellung ohne Einfluß auf Q. In der Anthrachinonreihe dagegen ist Q je nach der Stellung der Hydroxylgruppen sehr verschieden. Diese Verschiedenheit unterliegt keinem Gesetz. Alizarin mit  $Q = 58,1$  überragt alle Dioxy-anthrachinone, was wiederum die große Bedeutung der 1,2-Stellung seiner Hydroxylgruppen bekundet. Merkwürdigerweise aber findet man für 1-Amino-anthrachinon  $Q = 70,0$ , also noch höher als für Alizarin. Die folgenden beiden Tabellen zeigen übersichtlich einerseits die Größe Q der Oxy-anthrachinone und andererseits den Einfluß des Ersatzes der Hydroxylgruppen durch Aminogruppen auf Q.

Oxy-anthrachinone (Q).

1 . . . . .	1,88	1,2,4 . . . . .	6,03
2 . . . . .	1,29	1,5 . . . . .	17,7
1,2 . . . . .	58,1	1,6 . . . . .	3,78
1,3 . . . . .	17,5	1,8 . . . . .	16,2
1,4 . . . . .	33,3	2,6 . . . . .	3,42
2,3 . . . . .	5,6	2,7 . . . . .	8,95

Substituent in:	Q(OH)	Q(NH <sub>2</sub> )
1 . . . . .	1,88	70,0
2 . . . . .	1,29	6,20
1,4 . . . . .	33,3	9,36
1,5 . . . . .	17,7	2,60
1,8 . . . . .	16,2	5,35
2,6 . . . . .	3,42	7,13

#### Aussprache:

Pummerer, Erlangen: Es wäre wichtig, bei solchen Stoffen wie  $\alpha$ -Amino-anthrachinon, die ganz aus der Reihe herausfallen, den Lösungszustand unter den Bedingungen der Adsorption zu kennen. Vielleicht findet hier wegen der Dipoleigenschaften Assoziation statt. In Alkohol ist das in der Kälte nicht feststellbar, wohl dagegen ginge es in Dioxan als Lösungsmittel. Es wäre daher interessant, Adsorption und Molekulargewicht in Dioxan zu messen.

Prof. Dr. C. Schöpf, Darmstadt: „Die Biosynthese der Naturstoffe und ihre Nachahmung in Synthesen unter physiologischen Bedingungen.“

#### IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Wuppertal-Sonnborn.

Sitzung am 24. Mai 1934 (100—250 Teilnehmer).

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Dr. W. Grab, Wuppertal: „Neue Erkenntnisse über die physiologische Tätigkeit der Schilddrüse.“

In kurzen Zügen wird die Geschichte der Schilddrüsenprobleme bis zur Entdeckung und Reindarstellung des Thy-

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 38, 853 [1925]; 40, 1218 [1927]; Kolloid-Ztschr. 45, 256 [1928]; 58, 76 [1932].

<sup>7)</sup> S. diese Ztschr. 47, 128 u. 370 [1934].