

tausch. *Dadieu-Weymayr* (29) haben auch diesen Fall eingehend untersucht und finden — immer die starke Ramanfrequenz  $1851\text{ cm}^{-1}$  als Indicator benützend —, daß bei allen versuchten Arten des Kontaktes (Schütteln von gasförmigem  $\text{C}_2\text{D}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -Dampf oberhalb  $100^\circ$ , flüssiges  $\text{C}_2\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$  unter Druck) ein Austausch stattfindet.

Über einen besonders interessanten Fall einer Tauschreaktion berichten in jüngster Zeit *Dadieu* und *Engler* (32). Bei dem Versuch, eine Essigsäure von der Formel  $\text{CD}_3\text{COOH}$  aus schwerem Ba-Acetat durch konzentrierte Schwefelsäure frei zu machen, erhielten sie ein Produkt, in dessen Ramanspektrum — und zwar in dominierender Stärke — eine der CH-Bindung entsprechende Ramanlinie bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten war; ein Teil der D-Atome der schweren Methylgruppe mußte demnach durch H-Atome ersetzt worden sein. Zur Erklärung dieses überraschenden Ergebnisses könnten nach Meinung der beiden Autoren folgende zwei Annahmen gemacht werden: entweder es findet unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure eine Sulfurierung in der Methylgruppe statt, wobei die entsprechende Sulfosäure durch das bei der Reaktion entstehende Wasser gleich wieder zerlegt wird, oder aber der Austausch erfolgt über eine intermediär vorhandene, sehr instabile Enolform. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Annahmen dürfte durch entsprechende Tauschversuche bei gleichzeitiger systematischer Kontrolle der Ramanspektren zu treffen sein.

Der vorliegende Bericht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, wohl aber glaubt der Verfasser durch diese Darstellung einen Überblick über den gegenwärtigen Stand des Forschungsgebietes gegeben und gezeigt zu haben, inwieweit diese optische Hilfsmethode imstande ist, den Chemiker bei der Lösung seiner besonderen Probleme zu unterstützen. [A. 47.]

## Schrifttum.

- (1) *A. Dadieu*, diese Ztschr. **43**, 800 [1930]. — (2) *P. Daure*, Theses, Serie A, Nr. 1217, 2085. — (3) *R. W. Wood*, Philos. Mag. J. Sci. **6**, 729 [1928]. — (4) *A. Dadieu*, Mh. Chem. **57**, 437 [1931]. — (5) *R. W. Wood*, Philos. Mag. J. Sci. **7**, 744 [1929]. — (6) *F. Rasetti*, Physic. Rev. **34**, 367 [1929]. — (7) *K. S. Krishnan*, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **4**, 131 [1929]. — (8) *W. Gerlach*, Ann. Physik **5**, 196 [1930]. — (9) *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **5**, 1 [1930]. — (10) *Placzek*, Handbuch d. Radiologie VI/2, 1934. — (11) *L. Birkenbach* u. *J. Goubeau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1140 [1932]. — (12) *A. Andant*, Publ. Air. Nr. 21 [1933]. — (13) *H. Conrad-Billroth*, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Z. physik. Chem. Abt. B. **17**, 233 [1932]. — (14) *G. Dupont* u. *R. Dulou*, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 2156 [1935]. — (15) *A. Dadieu* u. *K. W. F. Kohlrausch*, Naturwiss. **19**, 690 [1931]. — (16) *R. Rao*, Proc. Amsterdam **33**, 632 [1930]. — (17) *L. A. Woodward*, Physik. Z. **32**, 212 [1931]. — (18) *K. W. F. Kohlrausch*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 429 [1934]. — (19) *G. Dupont* u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1401 [1931]; **51**, 921, 1579 [1932]; **53**, 393 [1933]. — (20) *L. Piaux*, Theses, Serie A, Nr. 1544 [1935], zusammenfassender Bericht. — (21) *G. B. Bonino*, *R. Manzoni-Ansidei* u. *P. Praesi*, Z. physik. Chem. Abt. B. **22**, 21 [1933]; **25**, 348 [1934]. — (22) *A. Stern* u. *K. Thalmayer*, Z. physik. Chem. Abt. B. **31**, 403 [1936]. — (23) *A. Dadieu*, *K. W. F. Kohlrausch* u. *A. Pongratz*, Wien. Ber. **140**, 353, 647 [1931]. — (24) *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem. Abt. B. **18**, 61 [1931]. — (25) *K. W. F. Kohlrausch* u. *G. Ypsilanti*, ebenda **29**, 274 [1935]. — (26) *K. W. F. Kohlrausch* u. *W. Stockmair*, ebenda **31**, 382 [1936]. — (27) *B. Trumpy*, Z. Physik. **66**, 790 [1930]. — (28) *O. Burkard*, Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 298 [1935]. — (29) *A. Dadieu* u. *F. Weymayr*, Wien. Anz. [1935]. — (30) *R. P. Bell*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 778 [1935]. — (31) *L. H. Reyerson*, ebenda **57**, 779 [1935]. — (32) *A. Dadieu* u. *W. Engler*, Naturwiss. **24**, 318 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

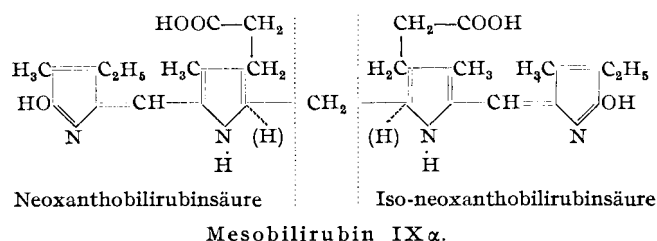
### Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 20. April 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

Walter Siedel, München: „Konstitution und Synthesen von Gallenfarbstoffen.“

Vortr. berichtet zunächst über die bereits veröffentlichten Synthesen der Spaltprodukte des Mesobilirubin IX $\alpha$ : Neoxanthobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure<sup>1)</sup>. Erst durch die synthetische Zugänglichkeit der Iso-neoxanthobilirubinsäure wurde es möglich, die Struktur des Mesobilirubin IX $\alpha$  genau festzulegen und zwar wie folgt:



Die Gallenfarbstoffe sind bekanntlich Abbauprodukte des Blutfarbstoffs Hämin. Betrachtet man das Porphinskelett als feststehend, die Reihenfolge der im Hämin vorhandenen Substituenten ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  bzw. in den „Meso“-Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) jedoch als veränderlich, so ergeben sich im ganzen 15 Isomeriemöglichkeiten. Der in dem natürlichen Protohämin vorliegenden Reihenfolge hat man die Kennziffer IX zugeteilt. Die durch Aufspaltung von Protohämin IX entstehenden Gallenfarbstoffe erhalten

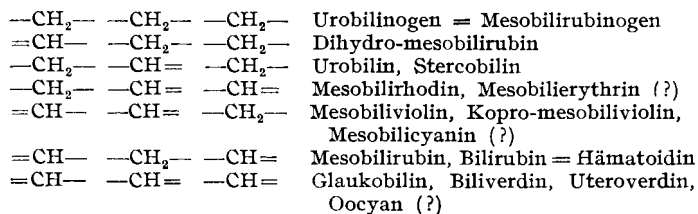
<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**, 145 [1933].

ebenfalls die Ziffer IX und den Zusatz  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  oder  $\delta$ , je nachdem, an welcher der 4 Methinbrücken des Porphinskeletts die Aufspaltung erfolgte.

Durch Dehydrierung von Mesobilirubin IX $\alpha$  z. B. mit Ferrichlorid erhält man das blaue Glaukobilin IX $\alpha$ . Es unterscheidet sich vom Mesobilirubin nur durch Ersatz der zentralen Methylengruppe ( $-\text{CH}_2-$ ) durch eine Methingruppe ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Aus Formyl-neoxanthobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure (Kondensation in HBr oder Acetanhydrid) konnte Glaukobilin synthetisch erhalten und die Konstitution bewiesen werden. Eine Isomerie, je nachdem, ob die Doppelbindung der zentralen Methingruppe bei der obigen Schreibweise nach rechts oder links gerichtet ist, existiert übrigens nicht; das gleichfalls synthetisierte „Iso-glaukobilin“ ( $=\text{CH}-$ ) ist mit Glaukobilin identisch. — Hydriert man im Mesobilirubin die beiden Methingruppen zu Methylengruppen, so erhält man das Mesobilirubinogen oder Urobilinogen. Denkt man sich nunmehr die zentrale Methylengruppe zur Methingruppe dehydriert, so gelangt man zum Urobilin. Urobilin wurde ebenfalls synthetisch dargestellt durch Vereinigung von Formyl-neobilirubinsäure (enthält zum Unterschied von den „Xantho“-Verbindungen eine Methylengruppe) und Iso-neobilirubinsäure, womit zugleich die Konstitution bewiesen wurde. — Denkt man sich im Urobilin die links liegende Methylengruppe zur Methingruppe dehydriert, so erhält man das Mesobiliviolin, denkt man sich die rechte Methylengruppe dehydriert, so erhält man das Mesobilirhodin. Beide Farbstoffe konnten durch Vereinigung der bereits genannten Ausgangsstoffe übers Kreuz, also aus Formyl-neoxanthobilirubinsäure und Iso-neobilirubinsäure bzw. aus Formyl-neobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure dargestellt und damit in der Konstitution sichergestellt werden. Das durch Dehydrierung mit Ferrichlorid aus Mesobilirubinogen früher erhaltene „Mesobiliviolin“ besteht, wie die chromatographische Adsorptionsanalyse ergab, aus einem Gemisch von Mesobiliviolin mit dem eben erwähnten isomeren Mesobilirhodin. — Die Formyl-neoxanthobilirubinsäure läßt sich katalytisch zur Oxymethyl-

neoxanthobilirubinsäure reduzieren. Durch Kondensation dieser Verbindung mit Iso-neoxanthobilirubinsäure konnte das Mesobilirubin unmittelbar erhalten werden.

Die Gallenfarbstoffe lassen sich also nach dem Hydrierungsgrade der Verbindungsbrücken zwischen den Pyrrolkernen in folgendes Schema einordnen:



Als weiteres Derivat dieser Reihe ist noch eine Verbindung mit zentralem =C= denkbar; darüber hinaus würde bei Dehydrierung Aufspaltung eintreten.

Votr. weist darauf hin, daß das Farbspiel eines Hämatoms (Bluterguß unter der Haut) den Umbau des Hämins über die Stufe des Glaukobilins (blaue Phase, 3 Methingruppen wie im Hämin), des Mesobiliviolins (violette Phase, 2 Methingruppen) und Dihydro-mesobilirubins oder Urobilins (gelbe Phase, 1 Methingruppe) wahrscheinlich macht. Ein Beweis dafür ist sehr schwer zu führen, bemerkenswerterweise wird jedoch bei der subcutanen Injektion am Kaninchen Glaukobilin schnell weiter abgebaut, während Mesobilirubin, der nach der Theorie beim Abbau nicht auftretende Stoff, starke Nekrosen bewirkt. — Zum Schluß demonstriert Votr. die räumliche Anordnung der Atome in den erwähnten Gallenfarbstoffen und Spaltprodukten mit Raummodellen von neuartiger Konstruktion. Der wesentlichste Unterschied zu den bisher im Unterricht verwendeten Modellen liegt darin, daß die C—C-Abstände bei einfacher, doppelter und dreifacher Bindung den tatsächlichen Werten genau entsprechen. — Besonders auffällig ist die „Aufrichtung“ des Moleküls bei der Hydrierung von Methingruppen zu Methylengruppen.

## Verein

### Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten e. V.

#### 59. Hauptversammlung am 31. März und 1. April zu Berlin im Meistersaal.

Vorsitzender Dr. R. Kneisel.

Dr. Walter Dyckerhoff: „Nachteile unserer heutigen Zementnormen.“

Auf Grund der Eindrücke einer Reise berichtete Votr. von dem Bestreben in USA, für die verschiedensten Verwendungszwecke „Spezialzemente“ und durch die verschiedensten Zusätze zum Portlandzementklinker Mischzemente zu schaffen; daneben gibt es Sonderzemente, deren Gehalt an bestimmten Klinkerkomponenten genau vorgeschrieben ist. Ein Werk z. B. erzeugt 12 verschiedene Sonderzemente. Die Folge ist die weniger gleichmäßige und einheitliche Beschaffenheit der Zemente. Die Schwierigkeiten sachgemäßer und ausreichender Lagerhaltung sind einleuchtend.

Für die zuverlässige vergleichende Beurteilung von Zementen so verschiedener Beschaffenheit bieten die derzeit bestehenden Normen keine geeignete Handhabe, da sie der heute üblichen praktischen Verarbeitung des Bindemittels im Mörtel und Beton durchaus nicht mehr entsprechen.

Der Sand ist mörteltechnisch falsch aufgebaut. Während die Praxis gemischtkörnige Sande und Kiessande verwendet, die ein möglichst dichtes Haufwerk ergeben, ist der Normensand gleichkörnig. Der Wasserzusatz ist zu niedrig; er entspricht der früher üblichen erdfeuchten Verarbeitung. Ferner ist das Mischungsverhältnis zu fett und die Verdichtungsarbeit zu groß.

Die Vorarbeiten zu einer Abänderung der Normen liegen schon lange zurück. Durchgesetzt hat sich aber erst das Verfahren nach Haegermann, das für die Prüfung von Zementen für die Fahrbahndecken der Reichsautobahnen in Anwendung ist. Hierbei wird statt des Normensandes allein ein gemischtkörniger Sand aus 2 Gewichtsteilen Normensand und 1 Gewichtsteil Quarzmehl mit 15% Wasserzusatz statt bisher 8% (Wasser-Zement-Faktor 0,60 statt 0,32) verwendet.

An zahlreichen Versuchsergebnissen wurde erläutert, daß Zemente, die bei der Normenprüfung keine wesentlichen Festigkeitsunterschiede zeigten, bei Prüfung nach dem neuen Verfahren sich stark verschieden verhielten, wobei die Ergebnisse den an Mörtelkörpern mit (gemischtkörnigem!) Rheinsand erhaltenen entsprachen. Ein Beweis dafür, daß die Prüfung plastischen Mörtels mit gemischtkörnigem Sand besser der Praxis entspricht als die Normenprüfung. Ganz besonders macht sich dies bei der Prüfung von Mischzementen bemerkbar. Hier wirkt beigemishtes Gesteinsmehl usw. im Normenmörtel günstig, da es die Hohlräume des gleichkörnigen Sandes ausfüllen hilft, also den Zement in dieser Hinsicht voll ersetzen kann. Bei gemischtkörnigem Sand ist dagegen bereits ein hohlraumarmes Korngemenge vorhanden, so daß sich ein Gehalt des Zements an — praktisch inertem — Zusatz bzw. „Füllstoff“ nun festigkeitsmindernd auswirkt.

Votr. forderte auf Grund seiner Versuchsergebnisse schnellste Ergänzung der deutschen Zementnormen unter gleichzeitigem Ersatz der Zugfestigkeitsprüfung durch die Prüfung auf Biegezugfestigkeit gemäß dem Verfahren nach Haegermann. Ferner solle die Prüfung auf Mahlfeinheit durch Siebung durch ein Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergänzt bzw. ersetzt werden<sup>2)</sup>.

Aussprache: Gegenüber einem Einwand von Grün begründete Haegermann die Zusammensetzung des Prüfandes aus nur zwei Fraktionen.

Prof. O. Graf: „Über die Auswahl der Zemente zum Straßenbau und über einige dabei aufgetretene Fragen.“

Votr. erläuterte an Hand eines außerordentlich reichen Zahlenmaterials — Ergebnisse der Untersuchung von 170 deutschen Zementen — die Gesichtspunkte für die Auswahl der Zemente für die Beton-Fahrbahndecken der Reichsautobahnen. Für die Prüfung wurde das Verfahren nach Haegermann mit herangezogen. Der Vortrag bildete insofern eine Ergänzung des vorhergehenden.

So ergab die Prüfung auf Druckfestigkeit nach dem neuen Verfahren eine wesentlich andere Reihenfolge als die Druckfestigkeitsprüfung nach den Normen. Noch unterschiedlicher fielen die Bewertungen bei der Prüfung auf Biegezugfestigkeit im Vergleich mit der auf Zugfestigkeit nach den Normen aus. Zwischen Festigkeit und Schwindmaß wurden keine eindeutigen Beziehungen gefunden. Das Schwindmaß nach 28 Tagen Einheitslagerung soll nicht mehr als 0,5 mm/m betragen; bei der überwiegenden Mehrzahl der geprüften Zemente lag es zwischen 0,3 und 0,5 mm/m.<sup>3)</sup> Bei gleichen Schwindmaßen ist dem größer gemahlten Zement der Vorzug zu geben. Der Einfluß der Art (nicht der Körnung) des Zuschlagstoffes tritt gegenüber der Auswahl der Zemente zurück.

Aussprache: Prof. Grün wies darauf hin, daß nach seinen Versuchen die Oberfläche des Gesteins des Zuschlagstoffes doch von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften des Betons sei. — Dr. Gonell bemerkte, daß die Wasserbindung der Zemente mit dem Schwinden in Beziehung stehen dürfte und verwies auf die Versuche von Dr. Büll im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem über die Wasserbindung in anorganischen Stoffen<sup>4)</sup>, die die Grundlage für die Erforschung des Verlaufs und der Art der Wasserbindung im Zement bilden. Bei den Vorversuchen wurde bereits eine Kurve erhalten, die einer früher von Nacken veröffentlichten, die aber auf anderem Wege gefunden wurde, weitgehend entspricht.

Dr. G. Haegermann: „Über die chemische Zusammensetzung von Portlandzement für den Bau von Beton-Fahrbahndecken.“

Durch zugemahlene Zusätze zum Portlandzement ist eine Verbesserung seiner Eigenschaften nicht zu erreichen. Mineralische Zusatzstoffe wirken lediglich verbessernd auf das Zuschlagmaterial, sofern dieses zu wenig Feinkorn enthält; sie sind je nach dessen Kornzusammensetzung zu bemessen und erst an der Baustelle beizumischen.

<sup>2)</sup> G. Haegermann, Kornaufbau und spezif. Oberfläche von Zementen, Zement 25, 216 [1936].

<sup>3)</sup> Vgl. O. Graf, Zement 25, 317 [1936].

<sup>4)</sup> R. Büll, Über Wasserbindung, diese Ztschr. 49, 145 [1936].