

empirische logarithmische Formel mit 2 willkürlichen Konstanten genügend schmiegsam ist zur rein rechnerischen Darstellung der Ergebnisse. Ein Zutreffen oder Nichtzutreffen dieser Gleichung sagt indessen nicht das geringste darüber aus, ob die Teilchengröße wirklich unabhängig von der Konzentration ist oder nicht. Ersteres ist übrigens aus anderen Gründen von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Eine „Mittelung“ dieser fiktiven Molekulargewichte ändert natürlich nicht ihren fiktiven Charakter. In seinen heute gezeigten Tabellen hat Staudinger die Limeswerte der viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichte mit diesen fiktiven, osmotrisch ermittelten Zahlen des Vortr. verglichen und ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden. Diese Übereinstimmung scheint mir obigem zufolge noch in der Luft zu schweben. Auch wäre es zum mindesten konsequenter, in beiden Fällen, nicht nur in einem, die Limeswerte zu benutzen, d. h. miteinander zu vergleichen. 2. Es gibt außer der vom Vortr. angeführten Gleichung noch andere, einfachere und theoretisch mindestens ebensogut begründete Solvationsgleichungen<sup>6)</sup>. 3. Die Methode, aus der Limesbildung der

Funktion  $c/p$ ,  $c$  bei direkten osmotischen Messungen die Teilchengewichte bei kolloiden bzw. hochmolekularen Lösungen zu berechnen, stammt von mir und meinem Schüler W. Haller<sup>7)</sup>, was Vortr. zu erwähnen vergessen hat. - Vortr.: 1. Die Unabhängigkeit der Molekulargewichte von der Konzentration ist dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der osmotische Druck, wie gezeigt wurde, nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur besitzt. 2. Die anderen Gleichungen für den osmotischen Druck sind nicht geeignet, Molekulargewichte zu berechnen, da die darin auftretenden „willkürlichen“ Konstanten vom Molekulargewicht abhängig sind. Die nach der Limesmethode berechneten Molekulargewichte stimmen mit den nach der neuen Methode berechneten überein. Die Limesmethode ist jedoch nur bei Molekulargewichten unter 150000 anwendbar<sup>8)</sup>. 3. Die Extrapolation ist eine allgemeine, bei osmotischen Messungen angewandte Methode. Sie ist bereits bei den kryoskopischen Bestimmungen von Beckmann und Auerer benutzt worden.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. Z. physik. Chem. **159**, 375 [1932].

<sup>7)</sup> Kolloid-Z. **49**, 60, 74 [1929].

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 [1936].

## IV. Fachgebiet Organische Chemie.

(Deutsche Chemische Gesellschaft und Fachgruppe für organische Chemie des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Prof. Dr. Weitz, Gießen.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Brsg.: „Über die makromolekulare Chemie.“

Die hochmolekularen Stoffe sind aus Makromolekülen aufgebaut, die  $10^3$  bis  $10^7$  Atome durch Hauptvalenzen gebunden enthalten; sie weichen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten so sehr von den gewöhnlichen niedermolekularen Verbindungen ab, daß eine Abtrennung der makromolekularen organischen Chemie von der niedermolekularen notwendig ist. Für die besonderen Eigenschaften vieler makromolekularer Stoffe ist nicht nur die Größe, sondern vor allem die Fadenform ihrer Makromoleküle von Bedeutung. Stoffe mit derartigen Fadenmolekülen, die eine Länge von  $1 \mu$  besitzen können, kommen in der Natur vor (Cellulose, Kautschuk usw.), ferner werden sie aus ungesättigten Verbindungen durch Kettenpolymerisation oder aus polyfunktionellen Verbindungen durch Polykondensation gewonnen. Durch die fadenförmige Gestalt der Makromoleküle wird ein besonderes chemisches Verhalten bedingt: eine Zerbrechlichkeit, die trotz Hauptvalenzbindung aller Atome mit wachsender Länge zunimmt, und die hauptsächlich in Lösung eine große Empfindlichkeit vieler hochmolekularer Stoffe verursacht. Im festen Zustand bedingt ihre Anordnung in Bündeln das Auftreten von Makromolekülgeräten und eine mit zunehmender Länge immer ausgesprochenere fibrilläre Beschaffenheit, weiter besondere Festigkeit und Elastizität und endlich das Quellungsvermögen. In ihren kolloiden Lösungen rufen fadenförmige Makromoleküle hohe Viscosität hervor; eine konzentriertere Lösung ist ein Gel, ein für makromolekulare Stoffe mit Fadenmolekülen charakteristischer Aggregatzustand zwischen Fest und Flüssig. Stoffe mit kugelförmigen Makromolekülen zeigen diese Besonderheit nicht. Dieses führte zur Einteilung der organischen Kolloide in Linear- und Sphärokolloide.

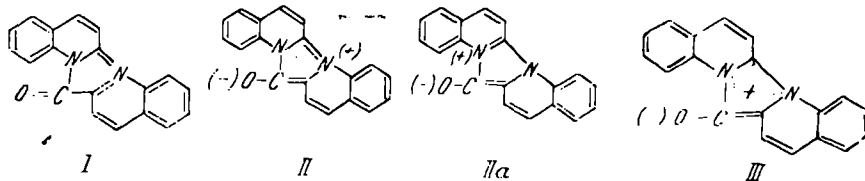
Die Aufklärung der Konstitution makromolekularer Verbindungen mit Fadenmolekülen, die aus einheitlichen Grundbausteinen aufgebaut sind, ist relativ einfach. Hier können polymerhomologe Reihen hergestellt und dadurch der Bau auch der höchstmolekularen wichtigen Endglieder derselben aufgeklärt werden. Besonders bedeutungsvoll hierfür sind chemische Umwandlungen unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts, also die Überführung in polymeranaloge Produkte. Ferner hat die Endgruppenbestimmung bei einem Teil dieser Verbindungen Bedeutung. Zur Ermittlung der Kettenlänge, also des Molekulargewichts, werden die osmotische und die ultrazentrifugale Methode benutzt; bei polymerhomologen

Produkten liefert weiter die Viscositätsmethode wertvolle Aufschlüsse über den Bau der Fadenmoleküle.

Die Ergebnisse auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie sind für Technik und Biologie bedeutungsvoll. Die technisch wichtigsten Eigenschaften dieser Stoffe, wie ihre Festigkeit und Elastizität, sind eine Funktion von Form und Größe ihrer Makromoleküle. Für die biologisch so charakteristische Wirkung geringster Stoffmengen liefert ferner die makromolekulare Chemie ein Verständnis; denn sehr geringfügige Veränderungen im Bau, die 0,1—0,01 % der Gesamtstoffmenge ausmachen können, verändern die physikalischen und chemischen Eigenschaften des hochmolekularen Stoffes oft weitgehend. Der Nachweis der Existenz von Makromolekülen, in denen  $10^7$  und mehr Atome durch Hauptvalenzen gebunden sind, gibt endlich ein Verständnis für die zahllosen Variationen der Eiweißmoleküle mit verschiedenartigem physikalischen und chemischen Verhalten, eine Mannigfaltigkeit, die zum Verständnis des biologischen Geschehens notwendig ist.

Prof. Dr. F. Krollpfeiffer, Gießen: „Über die Besthornschen Chinolinfarbstoffe.“

Nach Untersuchungen von Besthorn und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gehen  $\alpha$ -Chinolincarbonsäuren beim Erhitzen mit Anhydriden von Monocarbonsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxid in außerordentlich lichtempfindliche rote Farbstoffe über, die auch durch Einwirkung von  $\alpha$ -Chinolincarbonsäurechloriden auf in  $\alpha$ -Stellung unsubstituierte Chinoline zugänglich sind. Diese Farbstoffe wurden bisher als Derivate des aus Chinaldinsäure entstehenden einfachsten Vertreters I aufgefaßt; dieser Ansicht schlossen sich auch H. Wieland und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auf Grund ihrer Untersuchungen über die katalytische Hydrierung und über die Autoxydation des Farbstoffes aus Chinaldinsäure an, obgleich Symbol I ein N-Atom enthält, dessen 5 Valenzen nicht polar an Kohlenstoff gebunden sind.



Die Bemühungen des Vortr., Zwischenprodukte dieser Farbstoffbildung zu isolieren, führten schließlich zum Chinaldinsäureanhydrid, dessen besonderer Charakter durch seine große Neigung zur Kohlendioxidabspaltung unter Bildung des Farb-

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1236 [1904]; **38**, 2127 [1905]; **46**, 2762 [1913].

<sup>2)</sup> Ebenda **61**, 2371 [1928].

stoffs I bedingt ist. Während es beim Erwärmen mit 2*n*-Natronlauge normal reagiert und leicht verseift wird, mit Anilin glatt Chinaldinsäureanilid bildet, geht es beim Kochen seiner wäßrigen Suspension unter Abspaltung von Kohlendioxyd glatt in den *Besthorn*-Farbstoff über. Fast augenblicklich findet diese Umwandlung in siedender alkoholischer Lösung statt. Versuche, durch Einwirkung von Chinaldinsäurechlorid auf Chinolin in Gegenwart wäßriger Cyankaliumlösung 1-Chinaldoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin zu isolieren, führten direkt zum Farbstoff I. Das optische Verhalten der Lösungen des Farbstoffs in Benzol und Alkohol deutet auf ausgeprägten Dipolcharakter. Entsprechend der Auffassung der Chinocyanine nach *W. König*<sup>3)</sup> als Gebilde mit „fließenden heteropolaren Bindungen“ und den Ansichten *R. Kuhns*<sup>4)</sup> über die Konstitution des Indoleingelbs kommt dem *Besthorn*-Farbstoff ein Zustand zu, der im Sinne der von *E. Weitz*<sup>5)</sup> entwickelten Theorie der Farbigkeit von merichinoiden Salzen zwischen den beiden Grenzformen II und IIa liegt. Das einwertige Anion ist gleichzeitig beiden N-Atomen zuzuordnen, ein Zustand, der das Ausdrucksvermögen der Formeln mit Valenzstrichen überschreitet. Ohne nähere Festlegung der Bindungsverhältnisse im Heterofünfring soll das Symbol III diese Verhältnisse andeuten. Mit dieser Auffassung der *Besthorn*-Farbstoffe steht ihr sonstiges Verhalten durchaus in Übereinstimmung. Hiernach liegen in ihnen einfachste Vertreter der Gruppe der Chinocyanine vor, bei denen die beiden N-Atome nur durch ein C-Atom getrennt sind, und in denen das Anion durch Hauptvalenzbindung mit dem Kation verknüpft ist. Untersuchungen über die Umsetzung dieser Farbstoffe mit Dimethylsulfat eröffneten neue Wege zur Herstellung farbloser, noch beide Chinolinkerne enthaltender Substanzen, die bei der Spaltung mit Bromwasserstoff Carboxystyryl und ein zweites wohlcharakterisiertes Spaltprodukt lieferten, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Auch aus Isochinaldinsäure und aus Pyridin und Chinaldinsäurechlorid konnten Farbstoffe des gleichen Bauprinzipts gewonnen werden.

#### Aussprache:

Wieland, München: Die Verfeinerung der von *Besthorn* aufgestellten Formel durch den polaren, betainartigen Ausdruck des Vortr. hat vieles für sich. Man sollte die Farbstoffe auch auf magnetische Suszeptibilität prüfen. — *Decker*, Jena.

Doz. Dr. A. Treibs, München: „*Porphyryne in bituminösen Gesteinen, in Erdöl und Kohlen. Zur Entstehung des Erdöls.*“

Frühere Beobachtungen über die Verbreitung von Vanadin- und Eisenkomplexsalzen von Porphyrinen in bituminösen Gesteinen, Erdölen und Kohlen<sup>6)</sup> sind an einer großen Zahl weiterer Untersuchungsobjekte der Sammlung *Krejci-Graf* erweitert worden; insgesamt sind bisher mehr als 200 organische Mineralien mit positivem Ergebnis geprüft worden. Aus der Summe der Befunde ergibt sich, daß immer dann Gelegenheit zur Erhaltung der Pyrrolfarbstoffe gegeben ist, wenn organische Ablagerungen rechtzeitig von der Luft abgeschlossen wurden und in die Reduktionszone gerieten. Die Ablagerungen rezenter und geologisch junger Gyttyen und Sapropelen sind sehr reich an Chlorophyllderivaten, wie es *Lubimenko* schon am Sapropel des schwarzen Meeres beobachtet hatte. Grüne Farbstoffe der Chlorophyllreihe sind vielfach in kleiner Menge auch in geologisch altem Bitumen neben den Porphyrinen nachweisbar oder selten sogar ausschließlich vorhanden.

In einer Probe der bekannten Geiseltal-Braunkohle konnte nun die vom Vortr. lange gesuchte Zwischenstufe der Chlorophyllumwandlung aufgefunden werden. Nebeneinander fanden sich gleichviel Porphyrin und grüne Farbstoffe, und zwar dominieren in der roten und grünen Stufe die Carbonsäuren. Neben Desoxophyllerythro-ätioporphyrin ist das Hauptprodukt Phylloerythrin, neben den Ethern grüner Farbstoffe findet sich unverseifbarer grüner Farbstoff. Hier muß das noch

unbekannte Ätiophorbid oder ein nahe verwandter Farbstoff vorliegen. Ähnlicher unverseifbarer grüner Farbstoff ist nun oft in den grünen Anteilen zu finden und kommt auch regelmäßig in rezenten Schlammproben (die noch kein Chlorophyllporphyrin enthalten) vor. Der Abbau zum Ätioporphyrin kann als thermische Reaktion aufgefaßt werden, Chlorophyll kann so direkt zum Desoxophyllerythro-ätioporphyrin abgebaut werden. Die Decarboxylierungsreaktion der Propionsäurereste von Chlorophyll- und Häminporphyrinen ist bisher überhaupt nur als Brenzreaktion durchgeführt, in der grünen Stufe ist sie noch nicht gelungen. Die neuen Befunde zwingen zur Annahme einer biochemischen Decarboxylierung. Der biochemischen Umwandlung der organischen Substanz kommt also im Verlauf der Bituminisierung eine wesentliche Bedeutung zu. Außerdem ist natürlich auch die thermische Decarboxylierung möglich; der Nachweis von Porphyrincarbonensäuren, das Vorkommen der thermolabilen grünen Farbstoffe beweist aber, daß eine Temperatur von 200° nicht überschritten worden sein kann. Die genaue Untersuchung der Porphyrine und ihrer Mengenverhältnisse in ganzen geologischen Horizonten vermag in Verbindung mit der petrographischen Untersuchung weiter wesentliche Aufschlüsse über die Umwandlungen von Bitumen und Erdöl zu geben. — Die Porphyrinanalyse kann somit zu einer wertvollen geologischen Methode gestaltet werden, und der Nachweis einer Erhaltung komplizierter organischer Moleküle über geologische Zeiträume eröffnet die Aussicht auf chemische Ergründung der Bituminisierung und Inkohlung.

#### Aussprache:

Walden, Rostock: Jede eindeutige neue Tatsache, die in dem Streite über die Erdölentstehung — ob Eisencarbid, ob tierische oder ob pflanzliche Muttersubstanzen — festgestellt wird, verdient weitreichende Beachtung und Bedeutung. Zu den bedeutenden Befunden des Vortr. bemerkt Diskussionsredner, daß er 1899 aus der optischen Drehung des Erdöls auf die pflanzliche Muttersubstanz (grüne Gewächse als Träger ätherischer Öle, Harze usw.) und auf die relativ niedrige Temperatur der Zersetzung derselben geschlossen und nachher noch (1906 u. folg.) weitere Beispiele für die Erhaltung der optischen Aktivität während geologischer Perioden beigebracht habe.

Dozent Dr. A. Stern, München: „*Lichtabsorption und Fluoreszenz der Porphyrine.*“

Die Beeinflussung der Lichtabsorption des Porphyrins durch verschiedenartigste Substitution im Porphyrinsystem wird beschrieben. Es sind ganz bestimmte Regelmäßigkeiten zu beobachten, die es ermöglichen, die Absorptionskurven in bestimmte Typen („Ätiotyp“, „Rhodotyp“ und „Phyllotyp“) einzuordnen, je nach der Art und Anzahl der Substituenten. Aus der Typzuordnung kann dann in fraglichen Fällen sofort auf die Art der Substitution geschlossen werden. Die Anwesenheit von Carbonylgruppen kann leicht auf diese Weise festgestellt werden, ebenso bei Anwesenheit von zwei derartigen Gruppen die Stellung derselben im Porphyrinsystem. Auf Grund dieser Regeln konnte weiterhin die Feinstruktur der Porphyrine und die Doppelbindungsanordnung im Porphyrinsystem festgelegt werden. — Fluoreszenz- und Absorptionsspektren zeigen manche Ähnlichkeit hinsichtlich der Bandenverschiebung bei verschiedener Substitution. Besonders charakteristisch für die Porphyrine ist die gleiche Lage von zwei Bandenmaxima der Absorptionskurve und der Hauptbande und Vorbande I des entsprechenden Fluoreszenzspektrums. Auf Grund dieser Beziehungen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum konnte auf die gleichartige Struktur der Indidoporphyryne geschlossen werden, bei denen diese Regelmäßigkeiten ebenfalls bestehen.

Dem Chlorophyll und seinen Derivaten liegt ein Dihydroporphyrinsystem zugrunde. Die Veränderung des Absorptionsspektrums beim Übergang Porphyrin → Dihydroporphyrinsystem wird beschrieben. Aus den hier bestehenden Regelmäßigkeiten, vor allem bei der Oximierung der Carbonylgruppen in diesem System, konnte weiterhin die Feinstruktur der Chlorophylle näher angegeben werden. Für den Kern, der die beiden Wasserstoffatome des Dihydroporphyrinsystems trägt, kommt danach nur mehr Kern I und III in Frage, in Übereinstimmung mit

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] **112**, 11 [1926]; Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1275 [1934].

<sup>4)</sup> Ebenda **63**, 3176 [1930].

<sup>5)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 539 [1928]. Vgl. auch *P. Arndt* u. *B. Eistert*, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 125 [1935]; *C. R. Burg*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2115 [1935].

<sup>6)</sup> Vgl. diese Ztschr. **47**, 725 [1934].

der von H. Fischer aufgestellten Formel. Die Ursache der Veränderung des Spektrums durch das Dihydroporphyrinsystem liegt in der Hauptsache im Auftreten einer C=N-Gruppe in besonderer Konjugation.

Prof. II. Fink, Berlin: „Über die Isolierung des natürlichen Harnporphyrins.“

Die für die Physiologie des Blutfarbstoffes und der Porphyrine wichtige Frage, welches Porphyrin im Harn von Gesunden in Spuren (10–20  $\gamma$ /l) als normales Stoffwechselprodukt vorkommt, ist nunmehr eindeutig vom Vortr. entschieden worden. Sowohl aus Sammelharnen wie aus Harnen von Einzelpersonen, beide unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gesammelt, konnte gemeinsam mit W. Hoerbinger Koproporphyrin I in hinreichender Menge in kristallisiertem Zustand isoliert und nach verschiedenen Methoden identifiziert werden. Der von uns früher erbrachte Nachweis mittels  $pH$ -Fluoreszenzkurve ist nun nach Gewinnung größerer Mengen auch durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bestätigt worden. Zur Isolierung haben wir 2 verschiedene Wege eingeschlagen. Der eine mittels adsorptiver Filtration beruht darauf, daß große Mengen von Harn, der auf den isoelektrischen Punkt des Koproporphyrins eingestellt war, durch zusammengesetzte Filterschichten filtriert wurde, bei denen in ein Filtergerüst Adsorbentien von entgegengesetzter Ladung wie das kolloide Porphyrin eingebaut waren. Dabei wurde das Porphyrin im Filter festgehalten und konnte daraus gewonnen werden. Bei dem anderen Verfahren wurde der ebenfalls auf isoelektrisches  $pH$  eingestellte Urin in modernen Flüssigkeits-extraktionsapparaten quantitativ mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen. Die letzte Arbeitsweise, bei der die lästige Emulsionsbildung, wie sie beim Ausschütteln nach der Essig-Äther-Methode stets auftritt, vermieden wird, ist vom Vortr. einer quantitativen Bestimmungsmethode für Harnporphyrin zugrunde gelegt worden.

Doz. Dr.-Ing. habil. L. Reichel, Karlsruhe: „Über Organo-Tellur-Verbindungen.“

#### 1. Aromatische Verbindungen (Mitarbeiter F. Kirschbaum).

Tellurtetrachlorid reagiert mit Phenoläthern und Phenol unter Bildung der entsprechenden Telluri-trichloridverbindungen. Diese liefern mit Wasser Telluri-oxo-chloride, mit Natronlauge die Tellurinsäuren. Durch Reduktion mit Kaliummetabisulfit können die Telluri-oxo-chloridverbindungen der Phenoläther in die Ditelluride übergeführt werden. Aus dem p-Oxy-phenyl-telluri-oxo-chlorid geht dagegen nur das Monotellurid hervor. Die Nitrierung der p-Oxy-phenyl-tellurinsäure führt zum Mono- und Dinitroderivat, ferner zum Tellurin-Salpetersäureanhydrid. Aus diesen Nitro-tellurverbindungen lassen sich durch Reduktion keine Amino-tellurverbindungen herstellen. Dagegen ist die Darstellung von p-Phenyl-acet-amino-tellurverbindungen geglückt. Die freie Aminogruppe verringert also in den Systemen die Haftfestigkeit des Tellurrestes. — Das Anisyl-methyl-äthyl-tellur-jodid ging durch Anlagerung von Äthyljodid an das Anisyl-methyl-tellurid hervor. Aus dieser Verbindung konnte mit d-Silber-brom-campher- $\pi$ -sulfonat nur das Salz des linksdrehenden Kations erhalten werden. Das Salz lieferte mit Kaliumjodid nur das inaktive Jodid, da die Racemisierungsgeschwindigkeit sehr groß sein dürfte. Das p-Tolyl-phenyl-tellur-oxyd gibt mit d-Campher- $\beta$ -sulfosäure ein Salz. Entstanden ist nur die (+)-Komponente des Telluroxyds. Das nach der Spaltung mit Sodalösung zurückerhaltene Telluroxyd zeigte keine optische Aktivität. Die Unspaltbarkeit ist wahrscheinlich auf die besonders ausgeprägte Auto-racemisation des Telluroxyds zurückzuführen. Weitere optisch aktive Tellurverbindungen werden noch hergestellt und systematisch untersucht.

#### 2. Heterocyclische Verbindungen (Mitarbeiter K. Ilberg).

Eine große Anzahl der untersuchten heterocyclischen Ringsysteme mit Stickstoff als Heteroatom bilden mit Tellurtetrachlorid nur mehr oder weniger beständige Molekülverbindungen. Telluri-trichloridverbindungen sind bis jetzt

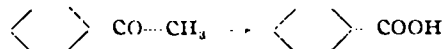
nur mit folgenden Ringsystemen erhalten worden: 2-Phenyl-4-amino-chinolin, 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, 9-Phenyl-acridin und  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -naphtho-cinchoninsäure. Aus der Telluri-trichlorid-Verbindung des 2-Phenyl-4-amino-chinolins spaltet schon Wasser den Tellurrest heraus. Hier bewirkt die freie Aminogruppe im System ebenfalls eine Auflockerung. Die anderen Telluritrichloride gehen mit Wasser in die Telluri-oxo-chloride über. Letztere geben weder mit Natronlauge Tellurinsäuren, noch durch Reduktion mit Kaliummetabisulfit die dazugehörigen Ditelluride. Die Untersuchungen über Organo-Tellurverbindungen werden fortgesetzt.

#### Aussprache:

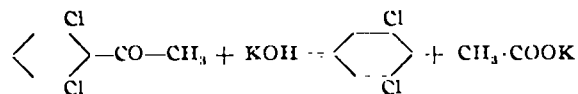
Weidenhagen, Berlin, fragt, ob die organischen Tellurverbindungen schon hinsichtlich ihrer chemotherapeutischen Wirkung untersucht worden sind. — Vortr.: Über die chemotherapeutische Wirksamkeit von organischen Tellurverbindungen ist mir nichts Näheres bekannt. Anorganische Tellursalze sind dagegen schon zur Behandlung von Syphilis angewandt worden. Wegen verschiedener unangenehmer Eigenschaften hat sich aber diese Telluranwendung nicht durchzusetzen vermocht. Wir haben Organo-Tellurverbindungen nach gewissen Gesichtspunkten hergestellt, die demnächst systematisch auf ihre Heilwirkung geprüft werden sollen. Wir hoffen, daß hier die unangenehmen Nebenwirkungen (z. B. Geruch der Atemluft, Verfärbung der Haare und der Haut) nicht in Erscheinung treten werden. — Weitz, Gießen: *Behaghet* hat schon eine Reihe ähnlicher Selenverbindungen dargestellt. Es wäre von großem Interesse, zu untersuchen, wie beim Übergang von den Selen- zu den Tellurverbindungen der basische bzw. saure Charakter sich ändert. Das Tellurinsäuresalpetersäureanhydrid, das gegen Wasser beständig ist, dürfte wohl eher als ein Nitrat, d. h. als ein Salz aufgefaßt werden; die betr. „Tellurinsäure“ wäre dann gleichzeitig eine „Tellurinbase“, was der bekannten Zunahme des basischen Charakters beim Übergang von der Chromsäure — über Molybdän- und Wolframsäure — zur Uransäure entspricht. — Burschkies, Frankfurt a. M., schlägt vor, substituierte Aniline, wie Dimethyl-, Diäthyl-, Monomethyl-, Monoäthylanilin mit  $TeCl_4$  unter Druck umzusetzen; vielleicht tritt dann Te in den Kern ein.

G. Lock, Wien (gemeinsam mit E. Böck): „Über die Spaltung fettaromatischer Ketone.“

Nach Arbeiten von R. C. Fuson und Mitarbeitern<sup>7)</sup> über die Spaltung von  $\omega$ -Halogen-acetophenonen mit Alkalien erfolgt diese an der aliphatischen Seite unter Bildung der entsprechenden Benzoesäuren. Wir untersuchten den Einfluß von kernständigen Chloratomen auf die Spaltung mit 50%iger Kalilauge, die durch 24stdg. Erhitzen auf 150° im Nickelrohr durchgeführt wurde. Folgende Chlor-acetophenone wurden geprüft: die 3 Monochlor-Derivate, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dichlor-, 2,3,6- und 2,4,6-Trichlor- und das Pentachlor-Derivat. Acetophenon selbst, die drei Monochlor-Derivate und das 3,5-Dichlor-Derivat gaben nur unwesentliche Mengen der entsprechenden Benzoesäuren (4–20%), es erfolgte, wenn auch nur in geringem Maße, Spaltung an der aliphatischen Seite:



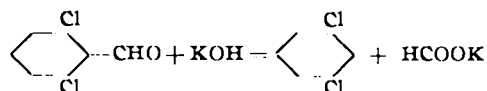
2,4- und 2,5-Dichlor-acetophenon verharzten vollständig und gaben nur geringe Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger saurer Anteile. Im Gegensatz zu diesen Derivaten wurde 2,6-Dichlor-acetophenon glatt in m-Dichlorbenzol und Essigsäure gespalten. Es fand also in diesem Falle vollständige Spaltung an der aromatischen Seite statt:



Analog verhielten sich andere di-ortho-substituierte Chloracetophenone, wie 2,3,6-, 2,4,6-Trichlor- und Pentachloracetophenon, sie wurden in 1,2,4-, 1,3,5-Trichlor- bzw. Pentachlorbenzol einerseits und Essigsäure andererseits gespalten. Es herrschen bei der Acetophenon-Spaltung mit Kalilauge ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden di-ortho-substituierten Aldehyden, die mit Kalilauge nicht

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **52**, 3269 [1930]; **53**, 1985, 3494, 4097 [1931]; **54**, 1114, 3665, 4380 [1932] usw.

disproportionieren, sondern die Formylgruppe glatt als Ameisensäure abspalten<sup>9)</sup>:



Die Ketonspaltung erfolgt allerdings erst unter viel schärferen Reaktionsbedingungen als die Eliminierung der Aldehydgruppe. Diese Spaltungsreaktionen stellen einen Analogiefall in der aromatischen Reihe zu der schon seit den Anfängen der organischen Chemie bekannten leichten Spaltbarkeit des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure dar.

Dr. W. Huntenburg, Regensburg: „Die Konfiguration der Chinaalkaloide.“

Von den 16 möglichen Stereoisomeren jeder Reihe von Chinaalkaloiden (deren Konstitution mit vier verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Analyse und Synthese feststeht), sind ursprünglich nur zwei, später (künstlich und dann z. T. auch aus der Natur) noch weitere zwei bekanntgeworden.

Diese vier von jeder Reihe bekannten Isonieren<sup>9)</sup> unterscheiden sich durch die optische Anordnung an (3) und (4). Je zwei lassen sich in bezug auf (3) einander eindeutig zuordnen. Ein einwandfreier Beweis hierfür läßt sich durch rasche katalytische Hydrierung von Chinaketonen führen. Das Verfahren ist bereits beschrieben<sup>10)</sup>, aber bisher noch nicht ausgewertet worden. Die Zuordnung an (4) kann vorläufig nur mit Hilfe des Prinzips der optischen Superposition erfolgen.

Über die Verhältnisse an (1) und (2) ist bisher fast nichts bekannt, als daß dort die optische Anordnung in allen natürlichen Chinaalkaloiden die gleiche ist. Hieran wird auch nichts geändert durch die bereits erfolgte Darstellung von Spiegelbildern in bezug auf (1) und (2) in einer Reihe durch Totalsynthese<sup>11)</sup>. Hierbei sind zwei neue Alkaloide isoliert worden und zwei weitere zweifellos mitentstanden, so daß in dieser Reihe im ganzen acht zugänglich sind (A-Reihe). Von den übrigen acht (B-Reihe) ist in keiner Reihe auch nur ein einziges Alkaloid bekannt.

Da eine Absolutbestimmung der Konfigurationen in absehbarer Zeit unmöglich erscheint, kann man nur die Frage erörtern, ob sich die höchsten Drehungen in den A- oder B-Reihen finden werden. Es wird gezeigt, daß man auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials der B-Reihe die höchsten Drehungen zuschreiben kann. Diese Schlußweise hat allerdings die Aufklärung von in der Literatur bisher falsch gezogenen Schlüssen zur Voraussetzung. Die Betrachtungen zeigen auch einen Weg, wie man experimentell zu der B-Reihe gelangen kann.

#### Aussprache:

Die Frage von Hilcken, Frankfurt/M.-Höchst, ob durch den chemischen Eingriff keine Racemisierung an den C-Atomen (1) und (2) eintritt, wird verneint; es wird im Gegenteil ein derartiger Einfluß in besonderen Fällen gesucht.

### Sitzung am 10. Juli 1936.

Vorsitzender: Prof. Dr. Helferich, Leipzig.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. H. Hopff und Dr. C. D. Nenitzescu: „Über die Einwirkung von Acetylchlorid und Kohlenoxyd auf n- und i-Butan, ein Beitrag zum Mechanismus der Friedel-Craftsschen Synthese.“ (Vorgetragen von H. Hopff).

Bei Gegenwart von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  reagieren die gesättigten Paraffine mit Acetylchlorid und mit Kohlenoxyd ebenso leicht wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Im

Gegensatz zu den letzteren liefern aber die Paraffine mit CO keine Aldehyde, sondern Ketone<sup>12)</sup>.

Sowohl n- wie i-Butan liefern mit Acetylchlorid das gleiche Reaktionsprodukt, nämlich Methyl-i-butyl-keton. Kohlenoxyd gibt mit n-Butan bei Gegenwart von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  als Hauptprodukt i-Butyl-sek. butyl-keton — daneben entstehen Methyl-äthyl-essigsäure, Trimethylessigsäure und Methyl-i-propyl-keton — mit i-Butan Methyl-i-propyl-keton — in geringer Menge treten Trimethylessigsäure und Tertiärbutyl-i-butyl-keton auf. Die Entstehung der Dibutylketone sowie der freien Carbonsäuren weist darauf hin, daß die Reaktion beim Kohlenoxyd über die Carbonsäurechloride als Zwischenstufe erfolgt. Die Bildung des Methyl-i-propyl-ketons wird dadurch aber nicht erklärt, da sich weder Methyl-äthyl-acetylchlorid noch Trimethylessigsäurechlorid durch  $\text{AlCl}_3$  in dieses Keton umlagern lassen. Dagegen kann Trimethyl-acetaldehyd durch  $\text{AlCl}_3$  quantitativ in Methyl-i-propyl-keton übergeführt werden. Vff. schließen daraus auf folgenden Reaktionsmechanismus:

n-Butan wird durch das  $\text{AlCl}_3$  z. T. in i-Butan umgelagert. Das Gemisch von n- und i-Butan wird hierauf dehydriert und anschließend CO in Form von Formylchlorid an die Butylene angelagert. Dabei entstehen Trimethylacetylchlorid und Methyl-äthyl-acetylchlorid. Ersteres wird durch den bei der Dehydrierung gebildeten Wasserstoff zu Trimethyl-acetaldehyd reduziert, der sich unter dem Einfluß des  $\text{AlCl}_3$  in Methyl-i-propyl-keton umlagert. Das Methyl-äthyl-acetylchlorid reagiert mit unverändertem i-Butan unter Bildung von i-Butyl-sek. butyl-keton. Ein Teil der intermediär gebildeten Carbonsäurechloride bleibt im Reaktionsgemisch unverändert und erscheint daher als freie Säure.

Beim i-Butan ist der Reaktionsverlauf einheitlicher, da keine Umlagerung notwendig ist. Es entsteht als Hauptprodukt Trimethylessigsäurechlorid, das durch den bei der Dehydrierung gebildeten Wasserstoff zum Aldehyd reduziert und auf dem angegebenen Weg in Methyl-i-propyl-keton umgelagert wird. Ein Teil des Trimethyl-acetylchlorids reagiert mit unverändertem i-Butan zu Tertiärbutyl-i-butyl-keton, ein anderer Teil bleibt im Reaktionsgemisch unverändert und findet sich nach der Zersetzung des letzteren mit Wasser in den Ketonen gelöst als freie Säure. Für die von dem obigen Reaktionsmechanismus geforderten Einzelreaktionen konnte der experimentelle Nachweis erbracht werden.

#### Aussprache:

Vortr. antwortet auf die Frage von Wieland, München: Obwohl bei der Gattermannschen Aldehydsynthese Benzoesäure und Diphenylmethan nur in geringer Menge auftreten, möchten wir trotzdem annehmen, daß die Reaktion über das Benzoylchlorid als Zwischenstufe verläuft. Daß sich Säurechloride durch gesättigte Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zu Aldehyden reduzieren lassen, ist von Nenitzescu in verschiedenen Fällen bewiesen worden<sup>13)</sup>. Daß Benzaldehyd in so überwiegender Menge auftritt, führen wir darauf zurück, daß er mit  $\text{AlCl}_3$  eine beständige Molekülverbindung gibt und dadurch sehr schnell aus dem Gleichgewicht herausgefangen wird. Formylchlorid lagert sich zweifellos nach einer anderen Regel an die Olefine an als die höheren Säurechloride. Z. B. liefert  $\alpha$ -Butylen mit CO tatsächlich Methyl-äthyl-essigsäure. Ferner geben Halogenalkyle bei der Einwirkung von CO in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  in guter Ausbeute die nächsthöheren Carbonsäuren.

Doz. Dr. H. Bredereck, Leipzig: „Nucleinsäuren.“

Unsere Kenntnis von der biologischen Bedeutung der Nucleinsäuren und ihrer Abkömmlinge hat gerade in den letzten Jahren eine wesentliche Erweiterung erfahren. Es seien in diesem Zusammenhang angeführt das (Ratten-Wachstums-) Vitamin  $\text{B}_2$  (Lactoflavin), weiter das im Herzmuskel gefundene Cytoflav, eine Lactoflavin-5-phosphorsäure, die kürzlich auch synthetisch zugänglich geworden ist, ferner das wasserstoffübertragende „gelbe Ferment“, das aus Eiweiß + Lactoflavin-phosphorsäure besteht. Die genannten Substanzen unterscheiden sich von echten Nucleinsäurederivaten lediglich durch das Fehlen der Zuckersauerstoffbrücke. Die Vorstufe

<sup>9)</sup> G. Lock, Mh. Chem. 55, 307 [1930]; 62, 178 [1933]; 64, 134 [1934]; 67, 320; 68, 51 [1936]; Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1527, 1759 [1933]; 68, 1505 [1935].

<sup>10)</sup> P. Rabe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 492, 242 [1932].

<sup>11)</sup> P. Rabe, W. Huntenburg, A. Schultze u. G. Volger, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2499 [1931].

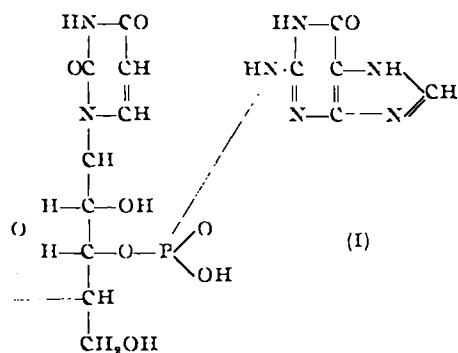
<sup>12)</sup> P. Rabe u. A. Schultze, ebenda 66, 120 [1933].

<sup>13)</sup> Vgl. auch Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2739 [1931], 68, 1584 [1935].

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 807, 1449 [1932]; Liebigs Ann. Chem. 491, 189 [1931].

des Lactoflavins dürfte aber zweifellos ein echtes Nucleosid darstellen. Die „Co-Zymase“, als Coferment der alkoholischen Gärung, weiterhin das Coferment der Milchsäuregärung stellen Nucleinsäurederivate dar. Auch die Muskelbewegung beruht mit auf dem Zerfall und der Resynthese von Nucleinsäurederivaten. Ganz allgemein dürfte den Nucleinsäuren eine entscheidende biologische Bedeutung zukommen.

Die chemische Konstitution der einfachen Nucleinsäuren, der Mononucleotide, ist sichergestellt. Für die Konstitution der in der Natur am meisten verbreiteten Polynucleotide, zu denen die Hefe- und die Thymusnucleinsäure gehören, waren die Fragen zu beantworten: Wie und in welcher Reihenfolge sind z. B. in der Hefenucleinsäure die 4 Mononucleotide (Guanylsäure, Hefe-adenylnsäure, Uridylsäure, Cytidylsäure) miteinander verknüpft. Durch fermentchemische Versuche konnte zunächst gezeigt werden, daß die Verknüpfung der einzelnen Nucleotide jeweils über die Phosphorsäuregruppe verläuft. Durch schwach saure Hydrolyse der Hefenucleinsäure gelang die Isolierung der Guanin-uridylsäure (I). Die sich aus eingehenden quantitativen und qualitativen Versuchen ergebende Konstitution (I) zeigt das Vorliegen einer P-N-Bindung, wie wir sie von der Kreatinphosphorsäure her kennen. In der Hefenucleinsäure müssen mithin Guanin- und Uridylsäure, durch eine P-N-Bindung verknüpft, benachbart stehen.



Hydrolyse der Hefenucleinsäure in schwach alkalischem Medium führte unter Abspaltung von Guanylsäure zu einem Trinucleotid, bestehend aus Uridyl-, Cytidyl- und Adenylsäure. Guanylsäure muß daher in der Hefenucleinsäure endständig stehen. Aus dem Trinucleotid konnte, ebenfalls durch schwach alkalische Hydrolyse, nahezu quantitativ Adenylsäure abgespalten werden. Die einwandfreie Isolierung des Dinucleotids Uridyl-Cytidylsäure steht noch aus. Somit ergibt sich die folgende Reihenfolge im Molekül der Hefenucleinsäure: Guanin-, Uridyl-, Cytidyl-, Adenylsäure. Erste Versuche lassen es als möglich erscheinen, daß auch im Trinucleotid weitere P-N-Bindungen vorliegen.

Auch im Molekül der Thymusnucleinsäure gehen die Verknüpfungen zwischen den 4 Mononucleotiden (Ribodesoxyguanylsäure, Ribodesoxyadenylnsäure, Ribodesoxycytidylsäure, Thyminsäure) über die Phosphorsäuregruppen. Erste Versuche deuten darauf hin, daß hier Guanin- und Thyminsäure benachbart stehen, möglicherweise durch eine P-N-Bindung verknüpft.

Emulsin, von dem man bisher im wesentlichen nur glykosidatische Wirkungen kennt, greift die glykosidische Bindung der Mononucleotide nicht an, spaltet hingegen Phosphorsäure ab. Durch diese phosphatatische oder spezieller ausgedrückt „nucleotidatische“ Wirkung des Emulsins wurde aus Guanylsäure → Guanosin, aus Adenylsäure → Adenosin, aus Cytidylsäure → Cytidin und aus Uridylsäure → Uridin erhalten. Das Optimum dieser phosphatatischen Wirkung liegt zwischen pH 4,5—5,0. Durch Arseniat wird die Wirkung kaum gehemmt, sehr stark hingegen durch Fluorid-Zusatz.  $MgCl_2$  bewirkt kaum eine Aktivierung. Mandelernulsinpräparate vom  $\beta$ -Glucosidasewert 1 und 7 zeigen etwa gleiche phosphatatische Wirkung, woraus hervorgeht, daß die phosphatatische Wirkung unabhängig von der  $\beta$ -glucosidatischen ist. Auch aus Glycerinphosphorsäure, Hefe- und Thymus-nucleinsäure wird durch Emulsin Phosphorsäure abgespalten.

Gemeinsam mit Prof. Henning (Medizinische Klinik der Universität Leipzig) wurde die Wirkung der Hefenuclein-

säure sowie der einzelnen Nucleotide auf das weiße Blutbild des Kaninchens untersucht. Die Substanzen zeigen sämtlich eine Leukocyten-steigernde Wirkung. Die Tierversuche zeigen, daß Hefenucleinsäure, ebenso Adenylsäure, wegen schwerer, z. T. lebensbedrohender Nebenerscheinungen therapeutisch zur Erzielung einer künstlichen Leukocytose nicht brauchbar ist. Guanylsäure, ebenso Uridyl- und Cytidylsäure, wird bei intravenöser Injektion gut vertragen. Im Gegensatz zu den anderen Substanzen fehlt bei Guanylsäure die initiale Leukopenie. Klinische Versuche mit Guanylsäure zeigen bei intramuskulärer Injektion eine ausgesprochene Leukocytose, ohne daß dabei die geringsten Nebenerscheinungen auftreten.

#### Aussprache:

Hückel, Breslau: Die Untersuchungen über die Nucleinsäuren, in denen P-N-Bindungen anzunehmen sind, geben Anregung zu Untersuchungen über die Hydrolyse einfacher substituierter Phosphorsäureamide. Sind solche schon untersucht worden? — Vortr.: Solche Untersuchungen, insbes. die Hydrolyse des Phosphorsäureamids selbst, sind im Gange.

Dr. H. Lettré, Göttingen: „Über Anlagerungsverbindungen optisch aktiver Substanzen.“

Die Anlagerungsverbindungen optisch aktiver organischer Substanzen lassen sich in zwei Klassen einteilen: 1. Verbindungen, die sich von den Racematen ableiten lassen, partielle Racemate. Diese Klasse läßt sich weiter unterteilen in drei Gruppen: a) Verbindungen, entstanden, indem man in einer Komponente eines Racemats eine Änderung eines Substituenten oder eine strukturelle Änderung vornimmt, b) Verbindungen, entstanden, indem man an einem oder mehreren Asymmetriezentren einer Racematkomponente sterische Änderungen vornimmt, und c) Verbindungen, entstanden, indem man sowohl strukturelle als sterische Änderungen vornimmt. 2. Zur zweiten Klasse gehören Verbindungen, die sich von den Molekülverbindungen symmetrischer organischer Substanzen ableiten, indem man beide Komponenten durch optisch aktive Stoffe ersetzt.

Beispiele: 1a. d-Mandelsäure-1-Hexahydromandelsäure. d-Weinsäure-1-Äpfelsäure. 1b. Die Ladenburgschen partiellen Racemate. Die Verbindungen der verschiedenen Mentholmandelsäurester (McKenzie). Cholestanol- $\beta$ -epikoprosterin. 1c. Ergosterol-Epikoprosterin. 2. d-sek-Butylpikramid-d- $\beta$ -Naphthylcamphylamin (Weiss u. Abeles). In diese Klasse seien auch die Choleinsäuren und Digitoninverbindungen mit optisch aktiven Stoffen eingereiht.

Der Existenzbereich von Verbindungen der Klasse 1a läuft parallel mit der isomorphen Vertretbarkeit von Substituenten in symmetrischen Substanzen, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird. Ähnliches gilt für 1c. Für das Auftreten von Verbindungen vom Typus 1b können hingegen keine Aussagen gemacht werden.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten eines optisch aktiven Stoffes gegen zwei optische Antipoden muß auf das Vorhandensein eines gerichteten Restfeldes an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom geschlossen werden. Unter diesem Gesichtspunkt werden einige Fragen erörtert: Der Aufbau von Racematen, die Löslichkeit optischer Antipoden in optisch aktiven Lösungsmitteln, die Zuordnung optisch aktiver Substanzen zu sterischen Reihen und die Möglichkeit asymmetrischer Reaktionen von Anlagerungsverbindungen optisch aktiver Stoffe.

#### Aussprache:

Weygand, Leipzig: Bei der Prüfung auf Isomorphismus durch thermische Analyse erstarrter Schmelzgemische ist man u. U. von den Zufälligkeiten der Keimbildung abhängig. Ein Stoffpaar, das bezüglich der stabilen Modifikationen nicht isomorph ist, kann bezüglich anderer Modifikationen sehr wohl isomorph sein.

Dr.-Ing. W. Siedel, München: „Synthese des Urobilins“<sup>14)</sup>.

Die analytischen und strukturchemischen Untersuchungen des von Jaffé 1868 entdeckten Urobilins, zusammen mit den Arbeiten über Stercobilin hatten ergeben, daß das Urobilin

<sup>14)</sup> Vgl. auch Siedel, Konstitution u. Synthesen von Gallenfarbstoffen, diese Ztschr. 49, 349 [1936].

ein Oxydationsprodukt des Urobilinogens darstellt, welches letzteres mit Mesobilirubinogen-IX,  $\alpha$  (I) identisch ist. Obgleich verschiedene Reaktionen gegen eine nahe Verwandtschaft von Urobilin und Urobilinogen sprachen, wurde dem Urobilin die Formel eines ms,5'- (oder ms,4'-) Dehydro-mesobilirubinogens (II) zugeordnet, und zwar in der Annahme, daß bei seiner Entstehung ein ähnlicher Dehydrierungsmechanismus wie bei der Umwandlung von Mesobilirubin in Glukobilin vorliegen könnte. Die Synthese des Bilirubinoids der Konstitution II wurde durchgeführt durch Kondensation der aus Formyl-neoxanthobilirubinsäure mittels katalytischer Reduktion gewonnenen Formyl-neobilirubinsäure (III) mit Iso-neobilirubinsäure (IV). Das Kondensationsprodukt erwies sich in der Tat als identisch mit dem aus Mesobilirubinogen durch Erhitzen mit Eisessig erhaltenen analytischen Urobilin-IX,  $\alpha$  (Schmp. 177°). Auch das durch Kondensation von Neobilirubinsäure mit Formyl-iso-neobilirubinsäure dargestellte „Iso-uobilin-IX,  $\alpha'$ “, das ms,4'-Dehydro-mesobilirubinogen-IX,  $\alpha$ , unterschied sich in keiner Weise von dem analytischen Urobilin-IX,  $\alpha$ . Die Unstimmigkeiten bei den Analysen aller Urobilinderivate wurden durch den Nachweis der

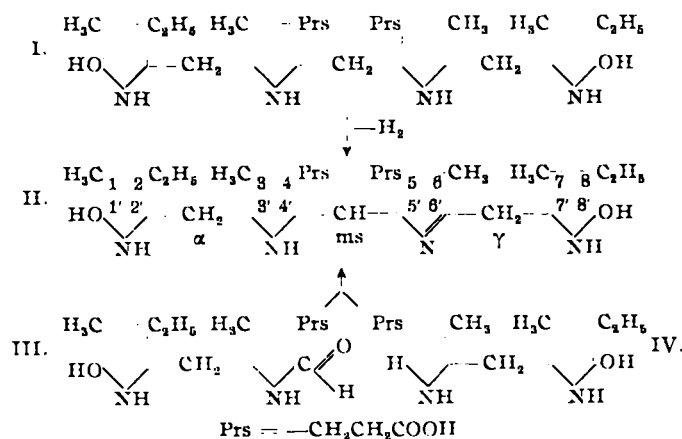
Als weiteres Verfahren zur Verfolgung der molekularen Änderungen von Cellulose und anderen Polysacchariden im Verlaufe der in Frage stehenden Vorgänge wurde mit F. Neumann die von W. N. Haworth zur Ermittlung der Molekülgröße bei Polysacchariden angegebene „Endgruppen“-Bestimmung einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und so modifiziert, daß mit genügender Sicherheit eine Entscheidung in der Frage der Endgruppen herbeigeführt werden konnte. Danach werden Endgruppen in der Cellulose nicht gefunden. Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Wandlungen der Cellulose werden besprochen. Von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der irreversiblen Vorgänge an Cellulose, die sich bei der Abtrennung dieses Kohlenhydrates aus dem Verbands der natürlichen Gewebe abspielen, sind Versuche über Entstehung und Entwicklung der Zellwand in wachsenden Baumwollhaaren, die mit W. Wergin und C. Trogus ausgeführt wurden (vgl. das Referat von W. Wergin.)

Dr. M. Ulmann, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem: „Zur Untersuchung von Lösungszuständen hochpolymerer Naturstoffe.“

Methoden, die sich bei der Bestimmung von Molekulargewichten niedermolekularer Stoffe bewährt haben, sind bei hochpolymeren Naturstoffen nur bedingt anwendbar. Dagegen bietet die Methode der isothermen Destillation unter Verwendung einer porösen Platte, durch die sich eine zwischen der zu untersuchenden Lösung und dem reinen Lösungsmittel vorliegende Dampfspannungsdifferenz meßbar gestalten läßt, weitgehende Möglichkeiten. Es wurden die Lösungen einer großen Zahl von bekannten Substanzen in Wasser, Eisessig und Aceton bei 20° untersucht. Das Verfahren wurde weiterhin mit anderen Methoden zur direkten Bestimmung des osmotischen Druckes, besonders mit der Membranmethode, verglichen, wobei sich ergeben hat, daß bei Lösungen von Cellulose in Aceton die Methode der isothermen Destillation und die Membranmethode zu denselben Ergebnissen führen. Dasselbe gilt für höher konzentrierte Lösungen in Eisessig, während bei verdünnten Lösungen in Eisessig die Membranmethode versagt. Wichtig bei Anwendung der Membranmethode ist die Beobachtung der Einstellungsgeschwindigkeit. Dispergierung größerer Molekülaggregate in kleinere Einheiten wird sowohl bei Lösungen in Eisessig als auch bei Lösungen in Aceton und Wasser beobachtet. Die Untersuchung verschiedener Methylate einfacher Zucker in Wasser bei 20° zeigt, daß diese Verbindungen auch in verdünnten Lösungen stark assoziiert sind, eine Erscheinung, die kryoskopisch oder osmotisch infolge des beschränkten Meßbereiches nicht erfaßt werden kann. Bemerkenswert ist, daß die in den verschiedenen Lösungsmitteln zeitlich mit der Methode der isothermen Destillation verfolgbaren Zerfallreaktionen größerer Molekülaggregate sich durch S-förmige Kurven wiedergeben lassen, was die Möglichkeit zu weitgehenden Einblicken in die mannigfaltigen Lösungszustände der hochpolymeren Naturstoffe eröffnet.

Dr. W. Wergin, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem: „Über das Wachstum pflanzlicher Zellwände.“

Bildung und Aufbau der pflanzlichen Zellwände sind bisher noch nicht genügend bekannt; besonders fehlen Aussagen über die stofflichen Änderungen im Laufe der Ontogenese. Die üblichen botanischen Methoden sind für eine Ergründung des Chemismus der Wände nicht eindeutig genug. Röntgenographische Methoden aber können mit gutem Erfolg zur Erkennung kristalliner Anteile der Zellwände herangezogen werden. Da die gittermäßig geordneten Anteile der Cellulose ein charakteristisches Interferenzbild liefern, ist es möglich, im Laufe der Ontogenese Cellulose eindeutig neben anderen kristallinen Bestandteilen der Zellwand zu erkennen. Es wurden Baumwollhaare in verschiedenen Altersstadien röntgenographisch untersucht: bis zu einem Alter von 36 Tagen (gerechnet vom Abfall der Blütenblätter ab) ist noch keine Cellulose im Interferenzbild zu erkennen. Dagegen tritt das Interferenzbild einer bisher noch unbekannten Substanz auf, die vorläufig als Primärschubstanz be-



Anlagerung von 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeklärt. Somit ist die Konstitution des natürlichen Urobilins als die einer 1',8'-Dioxy-1,3,6,7-tetramethyl-2,8-diäthyl- $\alpha$ 2', $\gamma$ 7'-tetrahydrobin-4,5-dipropionsäure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_4$  sichergestellt und die Totalsynthese durchgeführt. Der Vergleich des synthetischen Urobilins mit dem Stercobilin ergab, daß bei beiden Farbstoffen die Anordnung der Brückenmethin- und -methylengruppen, d. h. die Hydrierungsstufe des Brückenskeletts, die gleiche ist. Analysen, Oxydations- und Reduktionsversuche bestätigten jedoch die von H. Fischer auf Grund der Feststellung der optischen Aktivität des Stercobilins ausgesprochene Annahme, daß Urobilin und Stercobilin verschieden sind. Somit sind zu unterscheiden: Urobilin (Urobilin-IX,  $\alpha$ ), als Oxydationsprodukt des Urobilinogens, und Stercobilin ( $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_4$ ), das seine Entstehung einem komplizierteren Prozeß verdankt. Da das Stercobilin mit einfachen Mitteln (z. B.  $\text{FeCl}_3$ ) nicht zur Biliviolinstufe oxydiert werden kann, wohl aber das Urobilin, dürfte das von C. J. Watson isolierte „Kopromesobiliviolin“ nur aus dem Urobilinogen stammen.

Vorsitzender: Prof. Dr. Pummerer, Erlangen.

Professor Dr. K. Heß, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem: „Problematisches bei den hochpolymeren organischen Naturstoffen.“

Die auf dem Gebiet der hochpolymeren organischen Naturstoffe verbliebenen konstitutionschemischen Fragen beziehen sich auf die Änderungen der Bindungsverhältnisse, denen die Substanzen bei ihrer Lösung aus dem Verbands der natürlichen Gewebe ausgesetzt sind. Diese Änderungen vollziehen sich im festen, im kolloidflüssigen und im gelösten Zustand. Sie sind bevorzugt irreversibler Natur. Um die dabei erfolgenden Eigenschaftsänderungen auch quantitativ zu erfassen, mußten die bekannten Methoden zweckentsprechend abgeändert bzw. neue Verfahren entwickelt werden (vgl. die Referate von Ulmann, S. 555 und Philippoff, S. 548).



zeichnet wird. Vom 36. Tage ab treten neben den Interferenzen der Primärschubstanz die Interferenzen der Cellulose auf, die in weiter fortgeschrittenen Wachstumsstadien bald nur noch allein erkannt werden. Besonders deutlich tritt das Röntgendiagramm der Primärschubstanz in den Zellwänden von Avena-Koleoptilen und anderen jungen Geweben hervor. Mit dem röntgenographisch nachweisbaren Beginn der Zellwandbildung fällt zeitlich der Anfang des Dickenwachstums der Zellwand zusammen. Das Streckungswachstum der Wand ist beendet und hat dementsprechend an cellulosefreien bzw. cellulosearmen Zellwänden stattgefunden. Das Dickenwachstum wurde mikroskopisch beobachtet. Mit dem Einsetzen der Wandverdickung tritt Doppelbrechung im polarisierten Licht auf und nimmt an Intensität mit der Stärke der Cellulose enthaltenden Wand zu. Doppelbrechungsvermögen und botanisch-mikroskopische Färbemethoden können zur Erkennung von Cellulose ergänzend herangezogen werden, sind aber bei Anwesenheit nur kleiner Mengen Cellulose nicht eindeutig und spezifisch genug.

#### Aussprache (zu den Vorträgen Heß, Ulmann, Wergin):

Mojen, Freiburg i. Br.: Die Befunde von Heß stimmen gut überein mit den Befunden von Staudinger, daß bei einem Polymerisationsgrad von über 1000 die Endgruppenbestimmung versagt. Der Polymerisationsgrad der nativen Cellulose ist von Staudinger stets zu mindestens 1000 angenommen worden. Endgruppenbestimmungen sind jedoch bisher nur von abgebauten Cellulosen durchgeführt worden, die einen Polymerisationsgrad bis zu etwa 200 hatten. — Kern, Freiburg i. Br.: Zu dem Vortrag von Heß: Die Endgruppenuntersuchungen in Freiburg haben ergeben, daß zwar bei relativ niedermolekularen Stoffen (Hemikolloiden) die Endgruppenmethode gute Ergebnisse liefert, daß sie aber bei den eigentlichen Hochmolekularen (Eukolloiden) versagt. Vortr. hat, soweit sich dies heute überschauen läßt, nachgewiesen, daß die besonders schonend behandelte Cellulose nicht die Endgruppe besitzt, die von Haworth angenommen wird, sondern daß diese Endgruppe erst beim Abbau der Cellulose auftritt. Wir kennen die Endgruppe der schonend behandelten (nativen) Cellulose nicht; wir wissen auch nicht, ob alle Cellulosemoleküle dieselben Endgruppen besitzen; deshalb können wir auch das Molekulargewicht der nativen Cellulose nach der Endgruppenmethode nicht ermitteln. Zu dem Vortrag Ulmann: Vortr. hat nach der Methode der isothermen Destillation festgestellt, daß der osmotische Druck mit der Konzentration nicht symmetrisch abnimmt, sondern einen komplizierten, un stetigen Verlauf zeigt, und versucht, dieses Verhalten durch einen Molekülzerfall zu erklären. Auf Grund ähnlicher Beobachtungen an Polyanetholen und Polyindenen in Naphthalin und anderen Lösungsmitteln im Freiburger Laboratorium<sup>15)</sup> muß man aber das osmotische Verhalten von Celliten in Eisessig als anormal ansehen, so daß aus diesen Messungen eine Berechnung von Molekulargewichten nicht möglich ist. So geben Polyanethole, deren Molekulargewicht viscosimetrisch, kryoskopisch und ultrazentrifugal ermittelt ist, in Naphthalin in verdünnten Konzentrationen so große Schmelzpunktsdepressionen, daß sich Molekulargewichte errechnen lassen, die kleiner als das Grundmolekül des Anethols, ja sogar kleiner als das Atomgewicht des Kohlenstoffs sind. — Die Annahme eines Molekülzerfalls der Celluloseacetate in verdünnten Eisessiglösungen steht auch in Widerspruch mit der Beobachtung, daß verschiedene Glieder von polymerhomologen Celluloseacetaten sich aus den verdünnten Eisessiglösungen, in denen sich nach den Anschauungen des Vortr.  $(C_6)_2$ -Moleküle befinden sollen, unverändert isolieren lassen: Das viscosimetrisch und osmotisch bestimmte Molekulargewicht ändert sich hierbei nicht. Dieses Verhalten könnte nur durch ein eigenartiges von Heß angenommenes „Erinnerungsvermögen“ der Moleküle erklärt werden<sup>16)</sup>. — Ein Molekülzerfall bis zu Bioseeinheiten müßte sich auch leicht durch ein entsprechendes Diffusionsvermögen der Celluloseacetate in verdünntesten Eisessiglösungen und auch durch die Ultrazentrifuge nachweisen lassen. Zu dem Vortrag von Wergin: Die Biostruktur der Cellulose, zu der Vortr. einen wertvollen Beitrag geliefert hat, hat großen Einfluß auf viele chemische und physikalische Eigenschaften. Die Cellulose und ihre Derivate besitzen aber auch nach der Zerstörung der Biostruktur noch hochmolekulare Eigenschaften, die diese polymerhomologen Verbindungen in eine Reihe stellen mit anderen polymerhomologen Reihen von synthetischen und natürlichen Hochmolekularen. —

Heß: Hierzu ist folgendes zu bemerken:

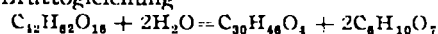
1. Bezüglich der Endgruppenfrage bei der Cellulose liegt die Situation doch etwas anders, als der Diskussionsredner hingestellt hat. Vor einigen Jahren wurde für die Cellulose auf Grund der Haworthschen Endgruppenbestimmung eine Molekülgröße ent-

sprechend 200  $C_6$ -Gruppen angenommen, die sehr schön mit den viscosimetrischen Ermittlungen Staudingers übereinstimmte. Heute morgen haben wir von Staudinger gehört, daß die Viscositätskonstante für die polymerhomologen Cellulosen abgeändert werden mußte, so daß Staudinger nunmehr für die Cellulose ein Molekulargewicht entsprechend 2000  $C_6$ -Gruppen annimmt. Die Übereinstimmung mit der Haworthschen Methode, auf die früher großer Wert gelegt wurde, besteht also nicht. Wir stellen nun fest, daß mit der von uns ausgearbeiteten, sehr exakten Endgruppenbestimmung die Kettenlänge mindestens nochmal um eine Größenordnung geändert werden muß. Es ist doch unzweifelhaft nicht gleichgültig, wenn die Methode der Endgruppenbestimmung jetzt so verfeinert worden ist, daß entgegen den früheren Vorstellungen bei richtiger Arbeitsweise eine Endgruppe der Cellulose überhaupt nicht nachweisbar ist. Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Struktur der Endgruppen ganz anders ist, als nach dem bekannten Cellulosemodell angenommen wird bzw., daß überhaupt keine Endgruppen vorhanden sind. 2. Bezüglich der Molekulargewichtsbestimmungen bei den Hochpolymeren stehen wir nun allerdings auf einem anderen Standpunkt als Staudinger und seine Schule. Wir haben heute morgen gehört, daß Staudinger selber der Auffassung ist, daß die Verhältnisse in den Lösungen sehr kompliziert sind. Wir halten sie nach unseren Forschungen für so kompliziert, daß wir uns heute durchaus einer Entscheidung in der Frage enthalten möchten, welche Erscheinungen bei diesen Lösungen „normal“ und welche „anormal“ sind. Wir sehen vielmehr unsere Aufgabe darin, möglichst exaktes Versuchsmaterial herbeizuschaffen, um auf diesem schwierigen Gebiete wirklich weiterzukommen. Ich glaube, daß alle Bearbeiter des Gebietes der Hochpolymeren in diesen Bestrebungen mit ihren Erfolgen zufrieden sein dürfen, denn durch die immer weiter vorwärts getriebene Verfeinerung auf dem Gebiete der Messung der Lösungszustände der organischen Hochpolymeren haben wir — nämlich die organischen Chemiker — Methoden und ein großes Versuchsmaterial herausgearbeitet, das recht deutlich zu Gemüte führt, daß die physikalische Chemie mit ihren Forschungen auf dem Gebiete des osmotischen Druckes und der Lösungen zu früh Schluß gemacht hat. Nur dürfen wir jetzt den Dingen nicht voreilig Deutungen zugrunde legen, die dazu angetan sein können, die Probleme zu verwischen und den Erfolg zu verbauen. In diesem Sinne versucht unsere Dählemer Arbeitsgruppe durch systematische Arbeit festzustellen, welche Erscheinungen „normal“ und welche „anormal“ sind. 3. Daß Staudinger und seine Schule jetzt unsere morphologischen Studien an natürlichen Hochpolymeren anerkennen, erfreut uns. Ich muß aber auch hier vor weiter gehenden Schlußfolgerungen warnen: Cellulose ist nicht Polyoxymethylen, Stärke nicht Polyvinylalkohol, Kautschuk nicht Polyindien oder Polyacrylsäureester. Für endgültige Erkenntnisse benötigt jeder dieser Stoffe seine eigene Behandlung. Analogien können erst hinterher aufgestellt werden. Es ließe sich auf diesem Gebiete noch viel sagen, es war aber vereinbart, lange Diskussionen zurückzustellen und zunächst nur neues Tatsachenmaterial zu bringen; in diesem Sinne haben wir uns in unseren Ausführungen beschränkt.

Vorsitzender: Prof. Weitz, Gießen.

W. Voß, Breslau: „Zur Kenntnis des Glycyrrhizins“ (nach Versuchen mit P. Klein, H. Sauer und J. Pfirschke).

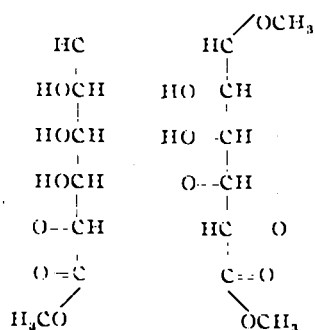
Bei der Untersuchung des in der Süßholzwurzel vorkommenden und viel verwandten Saponins wurde vom Glycyrrhizinum ammoniacale des Handels ausgegangen, aus dem sich unter Anlehnung an eine Vorschrift von J. Habermann leicht und in guter Ausbeute größere Mengen eines kristallisierten Mono-Ammonsalzes der Glycyrrhizinsäure gewinnen ließen. Das Ammonsalz liefert leicht die kristalline Säure, ein Mono- und ein Trikaliumsalz. Alle Verbindungen sind abweichend von den bisherigen Angaben der Literatur optisch aktiv. Als Formel der dreibasischen Glycyrrhizinsäure ergibt sich  $C_{42}H_{62}O_{16}$ . Die Abspaltung der als Zucker enthaltenen Uronsäure erfolgt am besten mit etwa 2%iger methanolischer Salzsäure bei etwa 40°. Dabei fällt die Glycyrrhetinsäure als Aglucon aus dem Reaktionsgemisch unmittelbar kristallin und fast völlig rein als Methylester an. Die Glycyrrhetinsäure ist ebenfalls optisch aktiv und dreht nach rechts. Die Hydrolyse der Glycyrrhizinsäure ist ungünstig, denn der Zuckeranteil wird dabei völlig zersetzt und die Reinigung der unrein anfallenden Glycyrrhetinsäure ist langwierig und verlustreich. Die durch Hydrolyse erhaltene Glycyrrhetinsäure und ihre Derivate sind mit den durch Alkoholyse erhaltenen entsprechenden Produkten nicht identisch. Alle isomeren Produkte liefern aber für die Glycyrrhetinsäure die Formel  $C_{30}H_{46}O_4$ , so daß sich die Spaltung der Glycyrrhizinsäure durch die Bruttogleichung



<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2347 [1935].

<sup>16)</sup> Ebenda 68, 474 [1935].

darstellen läßt. Die einbasische Glycyrrhetinsäure hat nur eine Hydroxylgruppe und dementsprechend ist die Uronsäure disaccharidisch mit dem Aglucon verknüpft. Bei der Alkoholyse konnte ein aus 2 Mol Uronsäure bestehendes Disaccharid kristallin als Dimethylester-methyl-glucosid von folgenden Konstitution gefaßt werden:



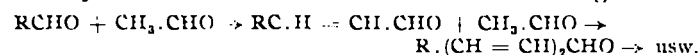
Die Anordnung der Hydroxyle in der Formel dieses erstmalig isolierten Disaccharidtyps ist willkürlich, da über die Art der enthaltenen Uronsäuren noch keine völlige Sicherheit besteht. Nach Angaben der Literatur soll im Glycyrrhizin d-Glucuronsäure enthalten sein, die physikalischen Daten von kristallinen Derivaten der durch Spaltung erhaltenen monomeren Säure sprechen für das Vorliegen von d-Mannuronsäure.

**Aussprache:**

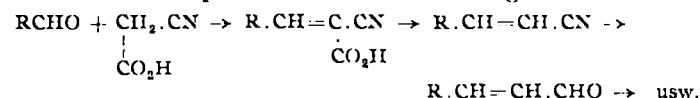
Treibs, München: Bestätigung der Zusammensetzung der Glycyrrhetinsäure und ihres Vorkommens in verschiedenen Modifikationen. Die Spaltung des Glycyrrhizins vollzieht sich mit konzentrierter Salzsäure in wenigen Minuten.

Prof. G. Wittig, Braunschweig: „Ein neuer Weg zum Aufbau von Polyenketten.“

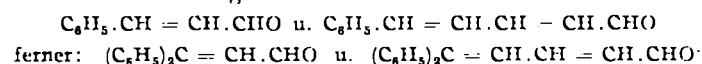
Ziel der Arbeit war, ungesättigte Aldehyde mit langen Polyenkettten aufzubauen und diese reaktionsfähigen Gebilde in Polyen-derivate zu verwandeln. Der übliche Weg:



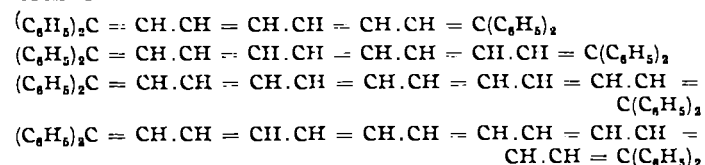
mußte bald abgebrochen werden, da hier nicht eine Reaktionsstufe, sondern ein Gemisch von Polyenaldehyden entsteht. Von diesen Komplikationen frei ist der Weg:



Während die Kondensation des Aldehyds mit Cyanessigsäure und die nachfolgende Decarboxylierung glatt verlaufen, bereitet die Reduktion des Nitrils zum zugehörigen Aldehyd noch Schwierigkeiten. Die bereits bekannte Methode, Nitrile über die Imidchloride mit Zinnchlorür in HCl-haltigen Äthern zum Aldimid zu reduzieren, die normalerweise gute Ausbeuten liefert, versagt bei den Polyennitrilen, da diese mit Zinnchlorür + Salzsäure schwerlösliche Addukte bilden. Im Prinzip wurde diese Schwierigkeit durch Arbeiten mit Zinnchlorür + Salzsäure in Dioxan bei höheren Temperaturen behoben. Nach diesen Methoden wurden die folgenden Polyenaldehyde in reiner Form dargestellt:



Bedeutungsvoll für das Arbeitsgebiet des Vortr. sind die beiden letzten Aldehyde, da sie entsprechend einem Vorgange von R. Kuhn<sup>17)</sup> durch Kondensation mit Bernsteinsäure bzw. Dihydromuconsäure die beiden ersten Tetraphenyl-polyene geliefert haben und die beiden letzten Tetraphenyl-polyene noch liefern sollen:



Der abschließende Bericht darüber und über das Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die möglicherweise die Rolle von Diradikalen spielen, kann erst nach dem Experiment geliefert werden.

*Aussprache:*

Grundmann, Heidelberg: Ist die Reduktion der erwähnten ungesättigten Nitrile, die ja bei dem Stephenschens Verfahren auch über die Imidchloride verläuft, schon nach der Chromochlorid-Methode von J. v. Braun<sup>18)</sup> versucht worden? — Vortr.: Die Umwandlung der ungesättigten Nitrile in die entsprechenden Aldimide ist außer mit Zinnchlorür-Salzsäure auch mit dem stärker reduzierenden Titanchlorid und Chromchlorür beabsichtigt.

Dozent Dr. habil. F. Klages, München: „Zur Chemie der Mannane.“

Es wird untersucht, ob die Unterschiede zwischen Steinnuß- und Salep-Mannan auf ähnliche Unterschiede zurückgeführt werden können, wie sie *Staudinger* für das Verhältnis von Cellulose zu Stärke annimmt (durch  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -glucosidische Polysaccharidbindungen bedingte Verschiedenheit der Molekülgestalt). Der hydrolytische Abbau des methylierten Salep-Mannans ergibt qualitativ und quantitativ die gleichen Spaltprodukte, wie der von Methylmannan A, ebenso sind die Drehwerte sämtlicher untersuchten Derivate beider Mannane gleich, so daß man für beide Stoffe trotz großer Eigenschaftsunterschiede völlig gleichartigen Aufbau aus Mannoseresten annehmen muß (1,4-Verknüpfung und wahrscheinlich  $\beta$ -mannosidische Bindung, die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen). Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften ergibt in der Richtung vom Salep- zum Steinnußmannan Abnahme der Löslichkeit und der Viscosität und Zunahme des Filmbildungsvermögens. Eine Erklärung dieser Unterschiede durch Annahme verschiedener Molekülgröße oder -gestalt ist nicht möglich. Eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Kohlenhydrate aus *Tubera Salep* ergibt neben 30% Mannan, 37% Stärke, 4% Cellulose und 15% eines aus Mannose und Glucose wechselnder Menge zusammengesetzten Dextrins.

Aussprache:

Weitz, Gießen.

Dr. K. Kraft, München: „Zur Kenntnis der ursprünglichen Harzsäuren“<sup>(19)</sup>).

Aus dem französischen Galipot (*pinus maritima*) und amerikanischem Terpentin (*pinus palustris*), den beiden meistverwendeten Harzen, konnte eine neue Säure der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_2$  isoliert werden. Von den Pimarsäuren, mit denen sie isomer ist, unterscheidet sie sich, außer in den physikalischen Konstanten (Schmp.  $160^\circ$ , schwache positive Drehung, Maximum der U.V.-Absorption bei  $243\text{ m}\mu$ ) insbesondere dadurch, daß sie kein kristallisiertes schwerlösliches Ammoniumsalz gibt. Ihre Kristallform gleicht derjenigen der Abietinsäure, mit der sie, abgesehen von der großen Verschiedenheit der optischen Drehung, Schmelzpunktsdepression gibt. Durch Erhitzen mit Eisessig wird sie wie Lävopimarsäure in Abietinsäure umgelagert, weshalb sie Pro-abietinsäure genannt wird. Aus dem Vergleich verschiedener Umlagerungskurven läßt sich vermuten, daß die Pro-abietinsäure ein erstes Umlagerungsprodukt der Lävopimarsäure ist, das dann über eine zweite Zwischenstufe in Abietinsäure übergeht. Die vielen verschiedenen ursprünglichen Harzsäuren, die in der Literatur beschrieben wurden, lassen sich wahrscheinlich auf die drei Grundsäuren: Dextropimarsäure, Lävopimarsäure und Pro-abietinsäure zurückführen, und ihre auseinandergehenden Eigenschaften und Konstanten sind dann aus dem wechselnden Mengenverhältnis obiger Säuren zu erklären. Ihre Trennung läßt sich auf folgendem Wege verwirklichen: Aus dem Rohsäuregemisch wird durch Ammoniak schwerlösliches Dextro- und Lävopimarat abgeschieden, die ihrerseits durch fraktionierte Natriumsalz-Umkristallisation getrennt werden. Durch Zerlegung der ammoniakalischen Mutterlauge

<sup>18)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 269 [1934].

<sup>19)</sup> Vgl. hierzu Greth, „Über Pyro- und Hydroabietinsäuren“, diese Ztschr. 47, 827 [1934].

<sup>17)</sup> *Helv. chim. Acta* **11**, 88 [1928].



mit  $\text{CO}_2$  erhält man die „Sapinsäuren“, aus denen durch systematische Fraktionierung die Pro-abietinsäure gewonnen werden kann. Die schwerer löslichen Anteile enthalten eine weitere Säure, die vielleicht das Zwischenprodukt bei der Isomerisierung der Pro-abietinsäure zur Abietinsäure darstellt, aber noch nicht ganz einheitlich erhalten wurde.

Zur Frage der Konstitution der Lävopimarinsäure war nach dem Absorptionsspektrum das Vorliegen von 2 bzw. 3 konjugierten Doppelbindungen möglich. Durch Ozonisation konnte nun eine Formulierung mit 3 Doppelbindungen, einem

geöffneten Ring und endständiger Methylengruppe ausgeschlossen werden. Durch Benzopersäure-Titration der Dihydrolävopimarinsäure ergab sich weiterhin einwandfrei, daß hier nur noch eine und demzufolge in der Lävopimarinsäure zwei Doppelbindungen in Konjugation vorliegen. Das gleiche gilt für die Pro-abietinsäure und, wie schon bekannt, für die Abietinsäure.

*Aussprache:*

Stephani, Königsberg.

## V. Fachgebiet Medizinische und Pharmazeutische Chemie.

(Fac hgruppe des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Dr. Dalmer, Darmstadt.

Sitzung am 9. Juli 1936.

*Wissenschaftliche Sitzung:*

• Prof. Dr. F. Knoop, Tübingen: „*Der physiologische Abbau und seine Umkehr in der Natur.*“

Die natürliche organische Chemie ist die Biochemie, die Chemie der Lebensvorgänge. Ihre Umsetzungen verlaufen anders als die Reaktionen im Laboratorium und in der Industrie. Die Bedingungen sind grundverschieden: Temperatur und Drucke sind vielfach gleichbleibend, die Konzentration an aktivem Sauerstoff und Wasserstoff ist gering, auch die Anordnung der miteinander Umsetzungen eingehenden Massen unterscheidet sich, gebunden an das Formgebilde der Zelle, grundlegend von den Bedingungen unserer Laboratoriumsapparatur. Dem Stoffaufbau im Pflanzenreich steht der Stoffabbau im Tierkörper gegenüber. Aber auch dieser Abbau ist nicht auf wärmeerzeugende Umsetzungen beschränkt, die lediglich die Energie wieder freigeben, die die Pflanzen bei der Bildung dieser Stoffe in sie eingebaut hatten. Wir kennen Gebilde von höchsten Molekulargewichten, die erst im Tierkörper selbst entstanden sind, wir kennen Umsetzungen des Tierkörpers, die viel mehr Energie speichern als in ihren Quellen enthalten war.

Das chemische Interesse an dieser „Tierchemie“ erstreckt sich vornehmlich auf zwei Gebiete: 1. die Umsetzungsmechanismen des oxydativen Abbaus der Nähr- und Baustoffe und 2. die spezifischen Stoffe und ihre Wirkungsweise, die z. T. vom Tierkörper selbst hergestellt (Fermente und Hormone), z. T. ihm mit den Nährstoffen zugeführt werden (die meisten Vitamine).

Die Verfolgung des in der Zelle verlangsamten stufenförmigen Abbaus hat es erlaubt, der tierischen Verbrennung in ihre einzelnen Phasen hinein nachzugehen, und uns für die Hauptwege physiologischen Zerfalls Gesetzmäßigkeiten in Reaktionsfolgen erkennen lassen, die der reinen Chemie in wichtigen Teilen nicht bekannt waren.

Die Fähigkeiten auch zu endothermen Reaktionen, zu denen der tierische Organismus allerdings nicht die Strahlungsenergie verwerten kann, zeigen sich darin, daß er einen Teil der Energie, den er durch Oxydation in Freiheit setzt, sofort in andere Körper wieder hineinbaut, oder, daß er den Wasserstoff, bevor er endgültig dem Sauerstoff verfällt, an intermediäre Spaltungsprodukte seines Stoffwechsels, etwa nach dem Prinzip des Cannizzaro, anlagert und so hochwertige Speicherstoffe gewinnt (Depotfett). Er kann auf solchem Wege Reaktionen realisieren, die zwar nicht in physikalischem Sinne, wohl aber im gesamt-physiologischen Effekt Umkehrungen darstellen, die gleichwertige Nährstoffe wieder aufbauen, wie sie der Körper verbrennt. So sind diese synthetischen Fähigkeiten nicht auf Kohlenhydrate und Fette beschränkt. Es gelingt ihm auch, Aminosäuren aus stickstofffreien Zwischenprodukten aufzubauen und so z. B. Brenztraubensäure, die hauptsächlich den Kohlenhydraten, aber auch anderen Nährstoffen entstammt, in Alanin überzuführen, im Prinzip also Eiweiß aus Nichteiweiß und Stickstoffschlacken aufzubauen.

Es werden in großen Linien die oxydativen Abbaureaktionen der Hauptnährstoffe und Synthesen besprochen, die eine physiologische Umkehr bedeuten.

Ob über solche einfachen Synthesen hinaus der Tierkörper auch befähigt ist, kompliziertere Moleküle aufzubauen wie die Sterine, Gallensäuren, Hormone usw., wird als recht wahrscheinlich angenommen.

Die Biochemie, die solche Fragen zu erforschen berufen ist, ist in Deutschland, verglichen mit anderen Ländern, bis heute recht stiefmütterlich behandelt. Sie hat ihren Ausgang von physiologischen und medizinischen Problemen genommen, aber in den medizinischen Fakultäten bis heute nur eine bescheidene Stätte gefunden: 23 deutsche Universitäten besitzen ganze 4 Ordinariate, während es von anorganischen, organischen, physikalisch-chemischen usw. Abteilungen jeweils mehr als das 10fache an vollwertigen Arbeitsstätten gibt.

Wird dem Hochschullehrer die Möglichkeit eigener ausichtsreicher Mitarbeit an der Erforschung seines Gebiets genommen, so wird ihm die Wurzel seiner wissenschaftlichen Existenz abgegraben, an den Grenzen seines Faches mitzuarbeiten und den höchsten Lohn in dem Erfolg zu sehen, diese Grenzen mit vorzutragen und eigene Wege zu finden, der Natur in ihre Geheimnisse zu sehen.

Prof. Dr. W. Stepp, München: „*Neuere Gesichtspunkte in der klinischen Anwendung der rein dargestellten Vitamine.*“

Zwischen Hormonen und Vitaminen bestehen sehr enge Beziehungen, sowohl vom chemischen als auch vom physiologischen Standpunkt. Im tierischen Organismus haben die Vitamine ähnliche Funktionen wie in der Pflanze und treten darüber hinaus in engste Verbindung zu den Hormondrüsen, bald im Sinne eines Synergismus, bald eines Antagonismus. Die Avitaminosen sind ebensosehr auf den Wegfall der Wirkung des betreffenden Vitamins zurückzuführen als auch auf die Kollektivwirkung der in der Nahrung verbliebenen Diätfaktoren.

Die Vitamine können, gesondert gegeben, Heilwirkungen entfalten, auf welche man nicht schließen kann, wenn man ihre Rolle als „Ergänzungstoffe“ der Nahrung betrachtet, so Vitamin C bei Zuständen von Blutungsbereitschaft, Vitamin A bei übermäßiger Schilddrüsenfunktion, Magersucht usw. Wichtig ist, daß bei Magendarmkrankungen teils durch Zerstörung, teils durch Resorptionsschwierigkeiten nur ein Bruchteil der zugeführten Vitaminmenge dem Organismus zugute kommt (dies gilt besonders für das Vitamin C und die B-Gruppe), was seinerseits wieder auf die Darmfunktion zurückwirkt, die nur bei einem normalen Vitaminbefund des Organismus funktionstüchtig bleibt. Diese Beobachtungen bestätigten sich an der Feststellung der Erscheinungen von leichtem Vitaminmangel in Gestalt von Neigung zu Hautblutungen (Vitamin C) oder von Nachtblindheit (Vitamin A).

Der Vitaminbedarf ist sehr variabel (Wachstumszeit, Zeit der Schwangerschaft, Zeit der Lactation, bei fieberhaften und konsumierenden Krankheiten, Ruhezustand, Arbeitszustand, Abhängigkeit von der Kohlenhydratzufuhr usw.). Unter diesem Gesichtspunkt besteht die Gefahr, daß die Vitaminzufuhr sich im allgemeinen mehr in der Gegend des Minimums als des Optimums bewegt. Dies gilt bestimmt für die Vitamine B<sub>1</sub> und C. Daraus folgt die ungünstige Wirkung der Verfeinerung unserer Lebensmittel (geschälter Reis, vitaminarme Brotsorten). Wahrscheinlich hängt der um sich greifende Gebißzerfall mit Vitaminschäden zusammen.