

## ZUSCHRIFTEN

## Herstellung von Futterhefen aus Sulfitablaugen.

Zu dem unter obigem Titel in Heft 43 vom 24. 10. 1936 veröffentlichten Aufsatz von H. Fink und R. Lechner sei mir eine kurze Bemerkung gestattet.

An der zu der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt gehörigen teichwirtschaftlichen Versuchsanstalt Wielenbach bei Weilheim Obb. wurden in den Jahren 1929—1932 ausgedehnte Versuche mit künstlichen Trockenfuttermitteln gemacht, mit dem Ziel, bei der Forellenmast ausländische Produkte durch einheimische Fabrikate zu ersetzen. In verschiedenen Versuchsreihen sollte auch geprüft werden, ob ein Zusatz von vitaminreichen Stoffen zu einer bestimmten Grundmischung erhöhten Zuwachs von Frischfleisch liefere. Zu einem bestimmten Grundgemisch wurde z. B. gegeben: frischer Seefisch oder Cenovitan oder Vitakalk oder auch 10% Sprithefe. Unter letzterem Namen ist die lufttrockene Schlempe zu verstehen, wie sie bei der Sulfit-spritbereitung anfällt. Diese Schlempe enthält neben Hefen noch reichlich Kalk- und Gipsniederschläge und reagiert schwach sauer.

Bei den Versuchen, die mit allen üblichen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden, ergaben 3 von 4 der Sprithefefütterungen innerhalb von 3 Monaten die höchsten Verlustziffern — bis zu 35%.

Die schwach saure Reaktion der Sprithefe konnte als Grund für die hohen Stückverluste nicht in Frage kommen, da die eingegangenen Fische keine Darmentzündung aufwiesen. Auch wurde das Futter ohne Anstand genommen, und in 2 Versuchen wiesen die überlebenden Fische die höchsten Stückgewichte der ganzen Reihe auf. Andererseits schien die Wirkung der Sprithefe nachzuhalten, denn nur unter dieser Annahme können wir uns eine abnorm hohe Verlustziffer bei einem Versuch mit Cenovitanfütterung erklären, bei dem Fische verwandt wurden, die schon vorher Sprithefe erhalten hatten. Es ist auch erwähnenswert, daß bei den Sprithefefütterungen die Verluste immer erst nach einiger Zeit einsetzten und man auf den Gedanken kommen mußte, daß erst allmählich eine Anreicherung von schädlichen Stoffen im Fischkörper erfolge und diesen dann vernichte.

In erster Linie konnte hier an eine Vergiftung durch Metallsalze gedacht werden, und Analysen, die teils in der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt, teils in der Zellstofffabrik durchgeführt wurden, ergaben neben beträchtlichen Mengen von Calcium deutliche Gehalte von Magnesium und Blei und deutliche bis kräftige Spuren von Strontium, Arsen, Kupfer und Eisen. Besonders beachtlich war der Gehalt an Blei, der von 0,05—0,17% schwanken konnte (bezogen auf die bei 105° getrocknete Sprithefe), und wir neigen mehr dazu, dem Blei, als dem Arsen die tödliche Wirkung zuzuschreiben.

Anatomische Veränderungen konnten wir damals an den verendeten Fischen, die mit Sprithefe gefüttert worden waren, nicht feststellen; für histologische und histochemische Untersuchungen fehlte uns die Zeit.

Die relativ hohen Bleimengen stammen wahrscheinlich aus den Bleirohrleitungen, die allgemein zur Förderung der Lauge in Zellstofffabriken üblich sind. Auch das Kupfer und Eisen ist wohl durch die Säure auf ihrem Wege durch den Betrieb gelöst worden. Der Arsengehalt aber dürfte aus dem zur Erzeugung von Schwefeldioxyd abgebrannten Schwefelkies stammen und mit den Röstgasen übersublimiert sein.

Wir brachen damals nach diesen Feststellungen und nachdem es nicht gelungen war, durch Waschen der Schlempe die Bleisalze zu entfernen, die Versuche ab und verzichteten, wie ursprünglich geplant, sie auf Jungschweine auszudehnen. Die Arbeit von Fink und Lechner eröffnet neue Möglichkeiten.

Ehe aber ihre Vorschläge zur technischen Ausführung gelangen, mußte untersucht werden, ob durch Abfiltrieren der Niederschläge, die beim Neutralisieren und Durchlüften der Kocherlauge entstehen, oder durch Vorreinigung der Röstgase die schädlichen Metallsalze entfernt werden und die im Filtrat gezüchtete Hefe blei- und arsenfrei ist. Wir arbeiteten

nämlich mit der rohen technischen Schlempe, wie sie bei der Sulfit-spritbereitung anfällt, bei der die Niederschläge mit in die Gärbottiche gelangen, während sie in den Versuchen von Fink und Lechner abfiltriert wurden.

Prof. Dr. L. Scheuring,

Biolog. Versuchsanstalt der Universität München.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Münchener Chemische Gesellschaft.

## 447. Sitzung

am 19. November 1936 in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender: H. Fromherz.

G. Scheibe: „Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösung und die van der Waals'schen Kräfte als ihre Ursache.“

Vortr. zeigt zunächst, daß die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren salzartiger Farbstoffe in wäßriger Lösung eine allgemeine Eigenschaft der Farbstoffe ist, vorausgesetzt, daß man genügend hohe Konzentrationen dieser Farbstoffe herstellt. An Beispielen werden genannt:

Die Triphenylmethanfarbstoffe, Methylenblau und besonders die Polymethin-Farbstoffe. An diesen kann gezeigt werden, daß verantwortlich für die Assoziation die auch in die aromatischen Kerne fortgesetzte konjugierte Kette ist. So zeigt Pinacyanol starke Veränderung des Spektrums, Astraphloxin dagegen nur sehr geringe. Neben diesen Veränderungen, die zum Teil bereits besprochen wurden<sup>1)</sup>, wird noch über eine neue Erscheinung berichtet, die bisher ohne Analogie ist. Bei Pseudoisocyanin beginnt bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  molar ein neues Band bei 5705 Å aufzutreten, das nur eine Halbwertsbreite von etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  hat. Mit steigender Konzentration wird dieses Band immer intensiver und hat bei einer Konzentration von  $10^{-2}$  molar einen Extinktionskoeffizienten von etwa  $10^7$ . Gleichzeitig tritt eine schmale Fluoreszenz-Bande auf (Lage 5751 Å) und die Lösung gelatinisiert. Erwärmung läßt Absorption und Fluoreszenz wie auch die Gelatinierung in reversibler Weise verschwinden. Dieses neue Band muß den polymerisierten Farbstoffmolekülen zugeschrieben werden. Man kann den Zustand als eine Vorstufe zur hauptvalenzmäßigen Polymerisation betrachten. Über weitere Ergebnisse wird Vortr. in Bälde berichten.

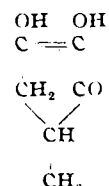
## 448. Sitzung

am 26. November 1936 im chem. Staatslaboratorium.

Vorsitzender: H. Fromherz.

G. Hesse (mit F. Reicheneder): „Über Calotropin, ein afrikanisches Pfeilgift von Digitaliswirkung.“

Aus den getrockneten Blättern der Asclepiadacee Calotropis procera, deren Milchsaft einigen afrikanischen Völkern zum Vergiften von Waffen dient, wurde ein kristallisiertes Herzgift „Calotropin“ isoliert. Es gleicht pharmakologisch dem Strophanthin. Seine Zusammensetzung ist  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$ ; bei  $230^\circ$  zerfällt es in ein Genin  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$  und einen flüchtigen kristallisierten Körper  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . Das Genin ist dem Strophanthidin ähnlich und mit ihm isomer; es ist noch physiologisch wirksam. Das flüchtige Spaltstück ist ein Methyl-cyclopentenondiol folgender Formel:



Die Oxydation mit Silberoxyd führt über ein Triketon  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$  und eine  $\alpha$ -Keto-dicarbonssäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$  zu Brenzwein-

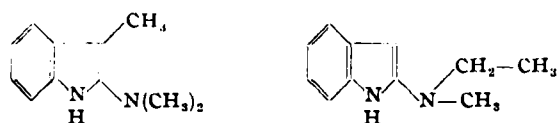
<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 563 [1936].

säure. Der Stoff ist also ein C-Methyl-Derivat der Reduktinsäure von T. Reichstein<sup>2)</sup> und wird Methylreduktinsäure genannt. Er ist ein außerordentlich starkes Reduktionsmittel, das z. B. Methylenblau, Ferrichlorid und saure Jodlösung reduziert und an der Luft durch Autoxydation in wenigen Stunden zerstört wird. Im Calotropin ist wahrscheinlich eines der Enol-Hydroxyle mit einer Alkoholgruppe des hydroaromatischen Kerns veräthert; die Methylreduktinsäure entspricht also dem Zucker in anderen pflanzlichen Herzgiften oder dem Suberylarginin der Krötengifte.

Theodor Wieland u. Chi Yi Hsing (vorgetr. von Th. Wieland): „Synthese und Konstitution des Gramins.“

Gramin wurde von v. Euler u. Mitarb. aus den grünen Chlorophyllmutanten verschiedener Gerstensippen auf spektroskopischem Wege entdeckt. Die durch alkalische Ätherextraktion kristallisiert erhaltene Base hat den Schmp. 135° und die Summenformel  $C_{11}H_{14}N_2$ . Eine Base, die von Orchoff u. Mitarb. aus der mittelasiatischen Schilfart Arundo Donax L. isoliert wurde, hat die gleiche Zusammensetzung und ist nach v. Euler mit Gramin identisch.

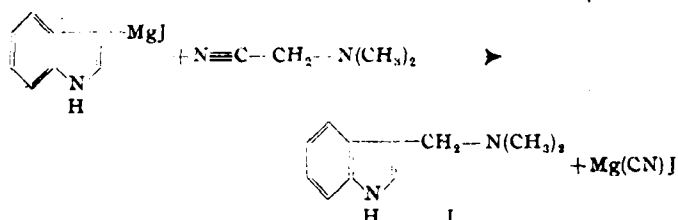
Die Konstitutionsermittlung v. Eulers führt zu einer der beiden vorläufigen Formeln:



die jedoch nicht in allen Punkten den experimentellen Befunden (Auftreten von Skatol bei der Zinkstaubdestillation, Ausbleiben der Essigsäurebildung bei der Oxydation mit Chromsäure nach Kuhn u. Roth) gerecht werden.

Bei synthetischen Versuchen in der Reihe der basischen Giftstoffe von Bufo arenarum kamen wir bei der Einwirkung von Dimethyl-amino-acetonitril auf  $\beta$ -Indolyl-magnesiumjodid in einer unerwarteten, von Bruylants aufgefundenen Grignard-Reaktion zu einer Base  $C_{11}H_{14}N_2$ . Sie stimmt in allen dargestellten Derivaten hinreichend mit Gramin überein und gibt auch im Mischschmp. mit natürlichem Gramin keine Depression.

	Gramin in °C	Donaxin in °C	Synthet. Base in °C
Base .....	135	139	134
Pikrat .....	142–144	145	140–142
Chloroplatinat ..	---	180–181	182
Perchlorat .....	---	150–151	148–150



Dem Gramin kommt also Formel I zu, was außer durch die eindeutige Synthese auch die Bildung eines Nitrosamins (—NO am Indolstickstoff) bestätigt wird. Merkwürdigerweise fällt die Ehrlichsche Farbreaktion ähnlich wie bei Bufotenin und Abrin trotz unbesetzter  $\alpha$ -Stellung negativ aus.

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

### 216. Sitzung am 5. Dezember 1936.

von Wartenberg, Göttingen: „Löslichkeit von Gasen in flüssigen Metallen<sup>3)</sup>.“

W. Biltz, Fr. Weibke und U. v. Quadt, Hannover: „Über Goldverbindungen der Alkalimetalle“ (vorgetragen von W. Biltz).

Nach dem Verfahren der thermischen Analyse hat Mathewson das Bestehen einer Gold/Natrium-Verbindung,

$Au_2Na$ , festgestellt. Wir bedienten uns eines in Anlehnung an die Tensionsanalyse ausgearbeiteten präparativen Verfahrens. Gold wurde mit dem Alkalimetall unter Argon zur Reaktion gebracht („geschmort“); dann wurde das überschüssige Alkalimetall im Hochvakuum abdestilliert. Man erhielt als hellmessinggelben, spröden Stoff Natriumindiaurid, dessen Phasengrenze auf der Alkaliseite etwa bei der Formelzusammensetzung  $Au_2Na_{1.2}$  liegt. Mit Kalium bildet Gold zwei Verbindungen, deren Zusammensetzungen den Formeln  $Au_2K$  und  $Au_2K$  nahe kommen. Bemerkenswerterweise sind diese Stoffe nicht mehr ausgesprochen metallisch.  $Au_2K$  ist violett,  $Au_2K$  ist olivgrün. Die Verbindungen sind ferner gekennzeichnet durch eine auffallend große Beständigkeit gegen trockene Luft und gegen Erwärmen, sowie ferner durch ihre von denen der Elemente völlig verschiedenen Röntgenbilder. Eine halbmetallische violette Aluminium/Gold-Verbindung wird als „Blaugold“ in der Schmuckindustrie verwendet. Die Beständigkeit der Gold/Alkalimetall-Verbindungen ist mit der Regel der Legierungs-Energetik in Einklang, wonach ein Zusammenhang zwischen Bildungsenergie und Edelart-Differenz der Teilhaber besteht. Das Rauminkrement für die Volumbeanspruchung des Natriums in  $Au_2Na$  ergab sich zu 16,5, das des Kaliums in den Kaliumauriden zu etwa 24. Die betreffenden Normalwerte der Raumchemie der festen Stoffe sind 17 und 25,5. Rubidium vereinigt sich mit Gold ebenfalls zu einer grünen Verbindung. Weitere Untersuchungen hierüber und über das System Cäsium/Gold werden in Aussicht gestellt.

Rienäcker, Göttingen: „Katalytische Studien an Legierungen<sup>4)</sup>.“

Windaus, Göttingen: „Über die antivirulitischen Provitamine des Tierreiches.“

Es wurden die Cholesterine der verschiedensten Tiere, Wirbeltiere, Fische, Mollusken, Würmer und deren Organe auf ihren Gehalt an Provitamin untersucht. Es wurde entweder 7-Dehydro-cholesterin oder Ergosterin aufgefunden. Der Provitamingehalt war bei den einzelnen Tieren sehr unterschiedlich und kann im Cholesterin von Bruchteilen von Prozenten bis zu etwa 30 Prozent ansteigen. Bei den höheren Tieren wurde eine Lokalisation des Provitamins in Gestalt von 7-Dehydro-cholesterin in der Haut beobachtet.

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

Heidelberg, den 9. November 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

B. C. P. Jansen, Amsterdam: „Über Aneurin (= Vitamin  $B_1$ ).“

Vortr. behandelte zunächst die Geschichte der Entdeckung des Vitamin  $B_1$  durch Eijkman, Grijns und andere gegen Ende des vorigen Jahrhunderts sowie die weiteren Forschungen bis zur durch Vortr. zusammen mit Donath im Jahre 1926 erfolgten erstmaligen Isolierung des reinen Vitamin  $B_1$  in kristallisiertem Zustand. Die Konstitution konnte erst vor wenigen Monaten durch die von amerikanischen und deutschen Autoren durchgeführte Synthese sichergestellt werden<sup>5)</sup>. Ist damit die Chemie des Vitamin  $B_1$  geklärt, so kann von der Physiologie noch lange nicht das gleiche behauptet werden. Die ursprüngliche Theorie von Grijns, daß das Vitamin  $B_1$  eine Bausubstanz der Nerven wäre, da sein Fehlen in der Nahrung Degeneration der peripheren Nerven bewirkt, kann im Hinblick auf die schnelle Regeneration nach Zufuhr von Vitamin  $B_1$  nicht aufrechterhalten werden. Es scheint vielmehr, daß das Vitamin  $B_1$  in den Stoffwechsel eingreift, und nach den Arbeiten von Peters kommt ihm insbesondere für die Oxydation von Brenztraubensäure im Gehirn Bedeutung zu. Während man beim Studium der Physiologie der Vitamine anfangs nur Indicationen berücksichtigte, die sich aus den Ausfallserscheinungen bei Vitaminmangel ergeben, hat man neuerdings erkannt, daß eine Reihe von Wirkstoffen dieser Gruppe physiologische Effekte auch dort zeigt, wo man

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 16, 988 [1933], 17, 390 [1934].

<sup>3)</sup> Siehe Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 841 [1936].

<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 49, 320 [1936].

<sup>5)</sup> Vgl. „Der Deutsche Chemiker“, erscheint demnächst.