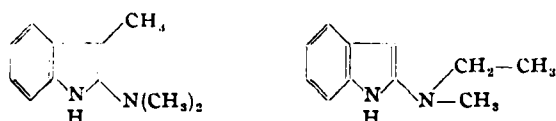


säure. Der Stoff ist also ein C-Methyl-Derivat der Reduktinsäure von T. Reichstein²⁾ und wird Methylreduktinsäure genannt. Er ist ein außerordentlich starkes Reduktionsmittel, das z. B. Methylenblau, Ferrichlorid und saure Jodlösung reduziert und an der Luft durch Autoxydation in wenigen Stunden zerstört 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.

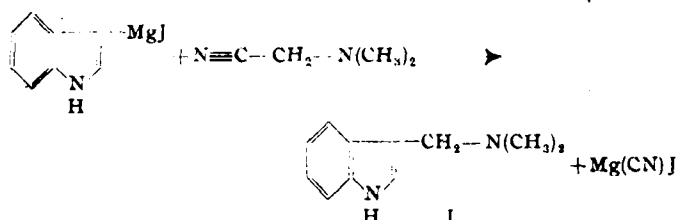
Die Konstitutionsermittlung v. Eulers führt zu einer der beiden vorläufigen Formeln:



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 β -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 ($-\text{NO}$ am Indolstickstoff) bestätigt wird. Merkwürdigerweise fällt die Ehrlichsche Farbreaktion ähnlich wie bei Bufotenin und Abrin trotz unbesetzter α -Stellung negativ aus.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

216. Sitzung am 5. Dezember 1936.

von Wartenberg, Göttingen: „Löslichkeit von Gasen in flüssigen Metallen³⁾.“

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 $\text{Au}_2\text{Na}_{1.2}$ 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.

Rienacker, Göttingen: „Katalytische Studien an Legierungen⁴⁾.“

Windaus, Göttingen: „Über die antivirachitischen 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 werden⁵⁾. 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

²⁾ Helv. chim. Acta 16, 988 [1933], 17, 390 [1934].

³⁾ Siehe Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 841 [1936].

⁴⁾ Diese Ztschr. 49, 320 [1936].

⁵⁾ Vgl. „Der Deutsche Chemiker“, erscheint demnächst.

sie zunächst gar nicht erwartet hatte. In den letzten Jahren hat sich dies besonders beim Vitamin C bestätigt, und ähnliche Verhältnisse künden sich für das Vitamin B₁ an. So hob Vortr. die ausgeprägte Wirkung des Vitamin B₁ auf die Magensaftsekretion hervor, die keine Zusammenhänge mit den nervösen Ausfallserscheinungen bei B₁-Mangel erkennen läßt und die für die in der Praxis vielfach beobachtete appetitsteigernde Wirkung des Vitamin B₁ verantwortlich ist. Nach Feststellungen von Kögl kommt dem Vitamin B₁ auch für das Gedeihen von Pflanzen eine Bedeutung zu, womit erneut zum Ausdruck kommt, daß der ursprüngliche Begriff der „Vitamine“ als lediglich akzessorische Nahrungsfaktoren überholt ist.

Vortr. ging auf die praktischen Auswirkungen der Erkenntnisse über das Vitamin B₁ ein und berichtete, daß ausgesprochene Beriberi-Fälle, also Fälle von B₁-Avitaminose, die früher durch den überwiegenden Genuß von poliertem Reis hervorgerufen wurden, in Niederländisch-Indien heute selten geworden sind. Die dortige Großstadtbevölkerung lebt jedoch immer noch in einem Zustand von latenter Beriberi. In den letzten Jahren hat die holländische Regierung in Batavia große Mengen Vitamin-B₁-Adsorbat an Fullererde aus Reiskleie herstellen lassen und zur Verteilung gebracht (1934: 6000000 Tabletten mit je 0,25 mg Vitamin B₁ in Adsorbat-form und 7000 Ampullen eines fast reinen Präparates für die Behandlung perakuter Fälle). Das so erhaltene Material kommt aber für die praktische Anwendung viel zu teuer, denn die täglich benötigte Vitamin B₁-Dosis von 1 mg darf schätzungsweise nur $\frac{1}{10}$ holl. cent kosten. Die Synthese dürfte voraussichtlich instand sein, Vitamin B₁ in Zukunft zu einem etwa so niedrigen Preise zu liefern, und Vortr. bemerkte, daß damit die Technik, die mit dem Polieren des Reises für die Verbreitung der Beriberi verantwortlich war, nunmehr auch selbst wieder das Gegenmittel für die Praxis bereitstellt.

In Europa ist Vitamin-B₁-Mangel sehr selten beobachtet worden. Dies hat nichts mit dem Klima zu tun, sondern rührt daher, daß die Hauptnahrungsmittel Kartoffeln, Fleisch, Erbsen, Bohnen usw. genügend Vitamin B₁ enthalten. Nur Weißbrot enthält nicht genügend, aber immerhin bedeutend mehr als polierter Reis. Zur schnellen Erkennung eines u. U. nur geringfügigen Vitamin-B₁- Mangels wäre aber auch für die europäische Medizin eine schnell arbeitende chemische Methode zur Bestimmung von Vitamin B₁ im Blut oder im Harn sehr erwünscht. Vortr. hat die von R. Kuhn aufgefundene Oxydation von Vitamin B₁ zu dem durch lebhaft fluoreszenz ausgezeichneten Thiochrom zu einer quantitativen Bestimmungsmethode entwickelt, die mit vitamin-B₁-reichen Extrakten — vorläufig aber noch nicht mit Körperflüssigkeiten — zuverlässige Werte liefert. — Zum Schluß wies Vortr. darauf hin, daß er dem Vitamin B₁ den Namen Aneurin gegeben habe, der inzwischen von der Literatur übernommen wurde. Vortr. plädierte für die zunehmende Verwendung der Trivialnamen der Vitamine, soweit solche festgesetzt sind („Ascorbinsäure“ statt „Vitamin C“, „Lactoflavin“ statt „Vitamin B₂“ usw.), damit die Vorstellung von einer Verwandtschaft unter den einzelnen Vitaminen, die sich weder chemisch noch auch physiologisch rechtfertigen läßt, und die gerade in medizinischen Kreisen zu Verwirrungen führt, verschwindet.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, am 1. Dezember 1936.

A. Winkel u. W. Witt (vorgetr. von W. Witt): „Die Darstellung und Sedimentationsgeschwindigkeit definierter Quecksilber-Aerosole“.)

Für die Erforschung des kolloiden Zustandes sind Grundsysteme, an denen man typische Eigenschaften besonders gut erkennen kann und die stets gut reproduzierbar dargestellt werden können, von besonderer Bedeutung. Für die Untersuchung des Verhaltens von Aerosolen bei der Sedimentation haben wir daher Quecksilbernebel mit bestimmten, gut definierten Eigenschaften, wie Teilchengröße, Raumerfüllung und Struktur, dargestellt.

^{*)} Vgl. Winkel, „Schwebstoffe in Gasen“, diese Ztschr. 49, 404 [1936].

Zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit stehen uns grundsätzlich zwei Methoden zur Verfügung. Die eine beruht darauf, daß man dem Aerosol, das sich in einem größeren Untersuchungsraum befindet, in verschiedenen Höhen und nach verschiedenen Zeiten Proben entnimmt und den Gehalt an kolloidverteilter Substanz analytisch ermittelt. Aus der Konzentrationsabnahme mit der Zeit in verschiedenen Höhen ergibt sich dann die Sedimentation. Exakter, wenn auch mühsamer, ist die zweite Methode, die auf der ultramikroskopischen Betrachtung der Einzelteilchen beruht. Die Messung der Sedimentation geschieht dann so, daß man im Okular des Mikroskops einen Maßstab anbringt und die Zeit mißt, die die Teilchen benötigen, um von einer Marke zur andern zu fallen. Beide Methoden wurden ausprobiert, jedoch die letztere vornehmlich angewandt. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist vor allem vom Radius und von der Dichte der Teilchen abhängig, wie aus dem Stokesschen Gesetz hervorgeht. Es gilt aber nur für kugelförmige Teilchen mit glatter Oberfläche. Verwickelt geformte Staube werden dem Gas immer einen größeren Widerstand bieten und entsprechend langsamer fallen. Außerdem werden sie nie die normale Dichte der kompakten Substanz haben. Solche Teilchen mit streng kugelige Gestalt haben wir sicher in Händen, wenn wir Flüssigkeiten aus Düsen zerstäuben oder aber auch, wenn Quecksilber unter Wasserstoff durch einen Kurzschlußfunken verdampft wird. — Es wird eine Apparatur angegeben, die zur Darstellung definierter Hg-Aerosole dient und folgende Vorteile bietet: Der Nebel wird sofort in ein größeres Luftvolumen übergeleitet und dadurch ein Aggregieren verhindert. Durch die Zahl der Funkenübergänge kann jede beliebige Konzentration erreicht werden. Pt und andere Fremdmetalle sind abwesend. Es kann jedes beliebige Gas durch die Apparatur geleitet werden. Darin wurden dann zunächst Hg-Nebel unter Wasserstoff dargestellt und Teilchengrößenverteilungskurven aufgenommen. Aus der Steilheit der Maxima war zu ersehen, daß die so dargestellten Hg-Nebel ganz außerordentlich gleichartig waren. Die Kurven waren außerdem beliebig oft reproduzierbar. Nebel, die in Luft, CO₂ oder Sauerstoff dargestellt wurden, zeigten eine wesentlich geringere Dichte als die des kompakten Quecksilbers. Die Abnahme der Dichte ist darauf zurückzuführen, daß sich auf die Nebelteilchen oxydische Verunreinigungen setzen. Sie wird gegeben durch das jeweilige Verhältnis Hg/HgO.

Dr. A. Winkel (gemeinsam mit Dr. Niklas u. Dr. Baum): „Über die konduktometrische Titration dissoziierender Quecksilber(2)salze mit Natriumchlorid.“

Die Versuche, dissoziierende Merkurisalze mit Kaliumjodidlösung zu titrieren, schlugen fehl, da sich dabei Niederschläge ausscheiden, die wechselnde Zusammensetzung besitzen. Dagegen lassen sich derartige Lösungen leicht mit Natriumchlorid- und Natriumbromidlösung bestimmen. Die Titrationskurven zeigen dabei einen stark abfallenden und nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes einen steil ansteigenden Ast. Diese Kurvenform erklärt sich daraus, daß die durch die Hydrolyse der dissoziierenden Merkurisalze vorhandenen Wasserstoffionen im Verlauf der Titrationsreaktion verschwinden. (Quecksilber(2)chloridlösungen sind nicht hydrolysiert.)

Die Reaktion verläuft in gleicher Weise bei Anwesenheit von nicht zu viel überschüssiger Säure. Es wurde bis zum 5fachen der äquivalenten Hg-Menge angewandt.

Die Titration ist besonders gut bei mittleren Konzentrationen von 1 bis 20 mg Hg in 50 cm³ Lösung anwendbar. Sie ist aber auch bis zu Konzentrationen von 50 γ Hg in 10 cm³ Lösung herab einwandfrei durchzuführen. Bei noch geringeren Konzentrationen verbietet sie sich dagegen, da sich dann die vollständige Einstellung der Reaktion sehr verzögert. Die Genauigkeit der Bestimmung unter den von uns gewählten Bedingungen war etwa $\pm 1\%$; diese Fehlergrenze könnte ohne Mühe noch weiter herabgesetzt werden.

Bei der Titration dürfen Silbersalze nicht vorhanden sein, ebensowenig Bleisalze in großen Mengen und Tallosalze. Dagegen stören Cadmiumnitrat, Zinknitrat, Kupfernitrat in salpetersaurer Lösung die Bestimmung nicht, ebensowenig