

einer Verlangsamung auf  $\frac{1}{13}$ , was mit dem experimentell gefundenen Wert von  $\frac{1}{12}$  sehr gut übereinstimmt.

Sauerstoff unterdrückt bei tiefen Temperaturen die Chlorierung nahezu völlig. Es tritt eine sensibilisierte Oxydation mit der Kettenlänge 20 ( $Q_A = 40$  Moleküle/hv) auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional der absorbierten Lichtenergie und ist, bezogen auf die Konzentration von Sauerstoff und Trichloräthylen, von der nullten Ordnung. Die Reaktion verläuft über das Radikal  $C_2HCl_4$  und ein vermutlich peroxydisches Produkt zu Dichloracetylchlorid. Bei höherer Temperatur findet neben der Oxydation wieder in stärkerem Maße Chlorierung statt.

Doz. Dr. E. Schröer und A. Dinglinger, Berlin:  
„Die Kinetik der thermischen Oxalsäurezerersetzung.“

In einer für ähnliche Zwecke ganz allgemein verwendbaren druckfesten Schüttelapparatur wurde die thermische Zersetzung der Oxalsäure in wäßriger Lösung zwischen 100 und  $170^\circ$ , in Dioxan-Lösung zwischen 130 und  $150^\circ$  und im Konzentrationsgebiet von  $\frac{n}{2}$  bis 2 n untersucht. Die Reaktion ist in beiden Lösungsmitteln streng reproduzierbar, nicht umkehrbar, homogen und erster Ordnung; die Reaktionsprodukte sind in wäßriger Lösung:  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $HCOOH$ ,  $H_2O$  bei einem von der Temperatur nicht merklich abhängigen konstanten Verhältnis: zersetzte Oxalsäure/gebildete Ameisensäure;  $CO$  entstammt nicht einer sekundären  $HCOOH$ -Zersetzung; in Dioxan-Lösung sind die Reaktionsprodukte  $CO_2$  und  $HCOOH$ . Die Reaktion ist unbeeinflußt von den Reaktionsprodukten; Wasserstoffionen haben eine unter-

geordnete, katalytische Rolle; primärer Salzeffekt ist nicht, sekundärer mit Salzen, die eine Bloxalatbildung bewirken, wie  $K_2C_2O_4$ ,  $K_2SO_4$ , sehr ausgeprägt. Aus alledem folgt, daß die Umsetzung nicht nur erster Ordnung, sondern auch unimolekular ist. — Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt für Dioxan-Lösungen eine von der Temperatur nicht abhängige Arrheniussche Aktivierungsenergie von 29,45 kcal, die genau der für konz. Schwefelsäuren als Lösungsmittel entspricht. (Versuche von Bredig u. Lichly); die Aktionskonstante ist für eine unimolekulare Reaktion ziemlich niedrig:  $7,6 \cdot 10^{11}$ . In konz. Schwefelsäuren als Lösungsmittel variiert sie mit dem Wassergehalt. — In Wasser sind Aktivierungswärme und Aktionskonstante beide temperaturabhängig, und zwar so, daß ihre Einflüsse gegeneinander wirken. Bei hohen Temperaturen (190°) scheint die Aktivierungswärme gegen den Wert der anderen Lösungsmittel zu konvergieren. Die Ergebnisse mit wäßrigen Lösungen zwingen zu der Annahme, daß sich an den geschwindigkeitsbestimmenden, unimolekularen Zerfall der Oxalsäure eine kurze Kette schließt, und daß das Oxalsäuremolekül in wäßriger Lösung unsymmetrisch ist, so daß im Zerfall verschiedene Bruchstücke erscheinen; die Annahme einer Unsymmetrie steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Raman-Spektrums. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit wird mit der Änderung der Solvation in Zusammenhang gebracht. Bei dem Vergleich mit der Zersetzung anderer Dicarbonsäuren erscheint die Solvation der Oxalsäure bei niederen Temperaturen einer Substitution (Orthooxalsäure) ähnlich zu werden.

#### IV. Fachgebiet Organische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh und Deutsche Chemische Gesellschaft.)

Sitzung am 10. Juli 1937.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Weitz, Gießen.

Prof. Dr. J. Lindner, Innsbruck: „Entwicklungsmöglichkeiten der organischen Elementaranalyse; Sauerstoffbestimmung.“

Die heute übliche Mikrobestimmung von C und H bedarf noch einer Vervollkommenung. Vortr. hat 1935 in seiner Monographie eingehend die Fehlerquellen der Elementaranalyse behandelt und ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, beschrieben. Obgleich insbes. in der Wasserstoffbestimmung eine weitgehende Verschärfung erreicht wurde, ist die Neuerung bisher praktisch nicht aufgegriffen worden. In letzter Zeit ist die maßanalytische Wasserbestimmung weiter zu einer unmittelbaren Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Stoffen ausgestaltet worden, bei der eine Genauigkeit von ungefähr 0,2% erreicht wurde.

Das Verfahren beruht darauf, daß die organische Substanz nach dem Vorgang *H. ter Meulens* im Wasserstoffstrom zersetzt und der Sauerstoff durch Hydrierung zu Wasser reduziert wird. Letzteres wird zum Zwecke der Titration wie bei der C- und H-Bestimmung durch Berührung mit Naphthoxychlorophosphin in Chlorwasserstoff umgesetzt. Der Hydrierungsvorgang erforderte eine Vervollkommenung, um den Sauerstoff restlos in Wasser überzuführen und störende Nebenprodukte unschädlich zu machen. (Der Apparat wird im Bilde vorgeführt.)

Das Gelingen der Sauerstoffbestimmung berechtigt dazu, auf die Vorteile der maßanalytischen Bestimmung und der eingehenden Beachtung der Fehlerquellen i. allg. als Grundlage der erreichten Erfolge nochmals hinzuweisen und einige wichtige Voraussetzungen für weitere Fortschritte hervorzuheben. Wesentlich war zunächst die Vermeidung der wägbaren Absorptionsröhren. Probeweise Umgestaltungen an der Analysenapparatur können auf Irrwege führen, die dann zähe festgehalten werden, wie z. B. die vielfachen Vorbeugungen gegen Fehler durch „Schlauchgas“ beweisen, wogegen die alkalischen Verunreinigungen des Kupferoxyds lange Zeit völlig übersehen wurden. Weit unterschätzt werden die hygrokopischen Wirkungen des Kautschuks, Bleidioxyds und

auch des Asbests. Die Genauigkeit der Kohlenstoffwerte wird vielfach, ganz besonders bei hygrokopischen Substanzen, schon durch die Unsicherheit der Wägung beeinträchtigt. Eine Vervollkommenung der Waagen und Wägtechnik entspräche einem dringenden Bedürfnis und würde beim maßanalytischen Verfahren den Übergang zu Substanzmengen unter 1 mg ermöglichen.

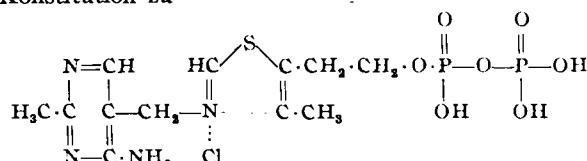
Prof. Dr. C. Weygand, Leipzig: „Zur chemischen Morphologie der Kohlenstoffverbindungen<sup>1)</sup>.“

**Referat fehlt.**

Prof. Dr. K. Alder, Leverkusen: „Untersuchungen über den Verlauf der Dien-Synthesen<sup>2)</sup>.“

Prof. Dr. K. Lohmann, Berlin: „Über die biologischen Wirkungen der Co-Carboxylase.“

Wird Bier-Trockenhefe mit alkalischem Phosphat ausgewaschen, so vermag sie Brenztraubensäure nicht mehr carboxylatisch in Acetaldehyd und Kohlendioxyd aufzuspalten; sie gewinnt diese Fähigkeit aber nach Zusatz von Hefekochsaft zurück. Dieses Prinzip, das von *Auhagen* Co-Carboxylase genannt wurde, wurde aus frischer Bierhefe als kristallisiertes Hydrochlorid von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{19}O_7N_4SP_2Cl$  isoliert; die Verbindung erwies sich als das salzaure Salz des diphosphorylierten Vitamins  $B_1$ . Der Co-Carboxylase kommt die Konstitution zu



Alkalisch ausgewaschene Hefe vermag zugesetzte Glucose nur nach Zusatz der folgenden Aktivatoren zu vergären: anorganisches Phosphat, Magnesiumsalz, Hexosediphosphat, Co-Zymase, Adenylypyrophosphat und Co-Carboxylase. Wie

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 49, 243 [1936].

<sup>2)</sup> Bereits erschienen; s. Alder u. Stein, diese Ztschr. 50, 510 [1937].

Magnesium wirkt auch Mangan als biologischer Katalysator, und zwar mengenmäßig 5mal stärker. Kupfersalze, Zinksalze und Borat sind unwirksam.

Bei der beri-beri-kranken Taube (kurativer Taubentest) erwies sich die Co-Carboxylase (bezogen auf freie Base) als doppelt so wirksam wie das Vitamin B<sub>1</sub>. Auch bei Schimmel-pilzen, die auf die Zufuhr von Vitamin B<sub>1</sub> angewiesen sind, wie *Phycomyces Blakesleeanus* (*Burgeff, Schopfer*), übt die Co-Carboxylase dieselbe oder eine stärkere Wirkung aus als das Vitamin B<sub>1</sub>. Während das Vitamin B<sub>1</sub> als Co-Ferment der Carboxylase nur in seiner diphosphorylierten Form zu wirken vermag, muß aber noch dahingestellt bleiben, ob es auch im tierischen Körper in dieser Form wirkt. Jedenfalls ist das zugehörige „Protein“ in der Hefe und im tierischen Körper verschieden. Eine biologische Phosphorylierung des Vitamins B<sub>1</sub> zur Co-Carboxylase findet in Hirn und Darm-schleimhaut allerdings in geringem Umfange statt.

#### Aussprache:

*Albers, Danzig*, fragt, wie die an sich unerwartete Hypothese, die Co-Carboxylase wirke im Tierkörper als dephosphoryliertes System (*Aneurin*), bewiesen wurde. Die vom Vortr. gefundene Nichtaktivierbarkeit seiner Apocarboxylase durch Adenylsäure, die von *Albers u. Schneider* als 2. Cocarboxylase beschrieben wurde, weist auf zwei Carboxylase-Systeme mit verschiedenen Wirkungsmechanismen hin. — Vortr.: Bis jetzt läßt sich nur sagen, daß der Abbau der Brenztraubensäure im tierischen Körper anders als in der Hefe verläuft und demzufolge sowohl das Ferment- wie das Coferment-System mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht identisch zu sein brauchen. Eine endgültige Entscheidung läßt sich aber noch nicht treffen. — *Knoop, Tübingen*.

*Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg*: „Über die Synthese höherer Polyene“.

#### Aussprache:

*Eistert, Ludwigshafen*: Erweisen sich die sauerstoff-empfindlichen höheren Diphenyl-Polyene magnetisch als echte Biradikale? — Vortr.: Messungen der magnetischen Suszeptibilität sind an den höheren Diphenylpolyenen noch nicht ausgeführt worden. Bei der Darstellung des Diphenylpolyens mit 30 Methingruppen entstand zunächst eine tief smaragdgrüne Lösung, die äußerst empfindlich war und beim Erkalten violettrot wurde. Es wäre denkbar, ist aber nicht bewiesen, daß die grüne Farbe der Diradikalform des Kohlenwasserstoffs  $H_5C_6-(CH=CH)_{15}-C_6H_5$  zukommt.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg.

*Dr. habil. G. V. Schulz, Freiburg*: „Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen (Methode u. Resultate)“.

Durch chemische Untersuchungen (*Staudinger 1929—1932*) und statistische Überlegungen (*Chalmers 1934*) wurde gezeigt, daß die Bildung hochmolekularer Produkte durch Polymerisation von niedermolekularen in Form einer Kettenreaktion vor sich geht. Ziel einer kinetischen Analyse der Polymerisation ist es, die Teilvorgänge dieser Kettenreaktion (Primärvorgang, Wachstum der Moleküle und kettenbegrenzender Vorgang) als getrennte chemische Vorgänge zu erfassen, derart, daß man von jedem einzelnen die Reaktionsordnung, die Aktivierungswärme, die Beeinflussung durch Katalysatoren usw. angeben kann. Ausgangspunkt hierfür ist die Messung folgender 3 Größen: Der zeitliche Ablauf der Gesamtreaktion (Verbrauch an monomerer Substanz), das mittlere Molekulargewicht und die statistische Verteilung der Molekulargewichte im Reaktionsprodukt. Zwischen diesen unmittelbar messbaren Größen und den zu ermittelnden Reaktionsgrößen können bestimmte, quantitativ formulierbare Beziehungen angegeben werden.

Auf Grund von Polymerisationsversuchen an Styrol im konzentrierten und verdünnten Zustand, bei verschiedenen Temperaturen und unter dem Einfluß von Katalysatoren kann ein vollständiges Reaktionsschema für den Reaktionsverlauf vorgelegt werden. Es existieren 3 Teilreaktionen:

<sup>3)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.  
<sup>4)</sup> Vgl. hierzu *G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B* **30**, 379 [1935]; *H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 2351 [1935]; *G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B* **34**, 187 [1936], **36**, [1937] im Druck; *Dostal u. Mark, „Über die Kinetik von Polymerisationsreaktionen“, diese Ztschr.* **50**, 348 [1937].

I. Die Primärreaktion, die nach der ersten Ordnung vor sich geht, eine Aktivierungswärme von 23500 cal hat und außerordentlich langsam verläuft. Sie bestimmt daher die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. — II. Die Wachstumsreaktion, die in einer Anlagerung von Monomeren an aktivierte Moleküle besteht, derart, daß der aktivierte Zustand dabei erhalten bleibt. Diese Reaktion verläuft mindestens  $10^{10}$  mal schneller als der Primärakt. — III. Der Kettenabbruch, der wahrscheinlich in der Reaktion zweier wachsender Moleküle untereinander besteht, wobei ein H-Atom von dem einen auf das andere übergeht. — Durch diesen Mechanismus kann die Verkleinerung des Polymerisationsgrades bei Polymerisation im verdünnten Zustand sowie der Zusammenhang zwischen Beschleunigung der Reaktion und Verkleinerung des Polymerisationsgrades durch Katalysatoren quantitativ erfaßt werden.

Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß der am Polystyrol ermittelte Reaktionsmechanismus allgemeingültig für Polymerisationen ist, an denen eine Vinylgruppe beteiligt ist (Vinyl-acetat, Acrylsäureester, Isobutylen usw.).

*Prof. Dr. H. Mark u. H. Suess, Wien*: „Über die Kinetik von Polymerisationsreaktionen“<sup>5)</sup>.

Unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen entstehen bei vielen Polymerisationsreaktionen vorzugsweise kettenförmige Gebilde, deren mittlere Kettenlänge nach verschiedenen Methoden — osmotischer Druck, Viscosität — wenigstens annähert bestimmt werden kann. Die Kinetik solcher Reaktionen läßt sich wiedergeben, wenn man annimmt, daß im wesentlichen drei Elementarreaktionen ineinander-greifen. 1. Die Keimbildung kann thermisch und photo-chemisch erfolgen; sie verlangt meist eine Aktivierungswärme in der Größenordnung zwischen 20000 und 30000 cal/Mol und verläuft daher bei thermischer Polymerisation relativ langsam. Als Ordnung wurde in manchen Fällen die zweite, gelegentlich auch die dritte wahrscheinlich gemacht. 2. Das Kettenwachstum erfolgt erheblich rascher, da der eine Partner ein Radikal oder angeregtes Molekül darstellt, so daß die Aktivierungswärme meist zwischen 5000 und 8000 cal/Mol liegt. Die Ordnung ist wohl stets bimolekular. 3. Der Kettenabbruch kann sich in sehr verschiedener Weise vollziehen, es liegen daher hierüber experimentell wohlgestützte quantitative Angaben noch nicht vor. Die Ordnung scheint hier bei 2 oder 3 zu liegen.

Versuche über die thermische Polymerisation von Styrol in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und Toluol wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Gemessen wurde die gesamte polymerisierte Menge sowie die mittlere Kettenlänge in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration, der Temperatur und, während jedes einzelnen Reaktionsverlaufes, auch von der Zeit.

Als Ergebnis läßt sich hinstellen, daß die Keimbildung sowohl bei Zusammenstoßen zwischen Molekülen des Monomeren als auch zwischen dem Monomeren und dem Lösungsmittel eintritt, und daß auch der Kettenabbruch durch diese beiden Arten von Zusammenstößen bewirkt werden kann. Die verschiedenen Lösungsmittel verhalten sich hierbei merklich verschieden.

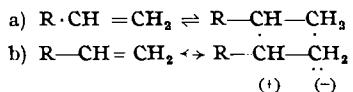
Es wurden ferner im Gasraum Polymerisationsversuche mit Styrol, Acrylester und Vinylchlorid durchgeführt. Untersucht wurde die gesamte polymerisierte Menge in Abhängigkeit von der Zeit, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Anfangsdrucken sowie die mittlere Kettenlänge der entstehenden Produkte in Abhängigkeit von den eben genannten Variablen. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion überwiegend homogen im Gasraum; Ordnung und Aktivierungswärme der Keimbildungs- und Wachstumsreaktion konnten bestimmt werden.

#### Aussprache:

*Eistert, Ludwigshafen*: Zu der Frage, ob die Kettenreaktion der Polymerisation von Äthylenen über „Biradikale“ verläuft, sei auf eine andere Deutungsmöglichkeit hingewiesen, wonach die

<sup>5)</sup> S. den Aufsatz von *Dostal u. Mark* über das gleiche Thema, diese Ztschr. **50**, 348 [1937].

Aufspaltung einer Doppelbindung nicht nach a), sondern nach b) verläuft:



Die Polymerisation läuft auf eine Einlagerung des unverb. Elektronenpaars einer mesomeren Grenzform in die Oktettlücke eines zweiten derartigen Moleküls hinaus. Diese Anschauung würde nur eine Weiterführung der ursprünglichen Staudingerschen Vorstellung bedeuten, die vielleicht die Schwierigkeiten der rein „radikalischen“ Auffassung umgehen hilft. Sie steht im Einklang mit den Ergebnissen E. Hückels über die Theorie der Doppelbindung.

Dr.-Ing. G. G. Schneider, Karlsruhe: „Die Konstitution der Pektinstoffe.“

Durch die Veresterung der Pektinstoffe zu Nitropektin usw. ist es möglich, aus der Vielzahl der unsicheren Pektinkomponenten das Pektinerüst als Ester zu isolieren. Die chemische Konstitutionsermittlung, Röntgenuntersuchung, viscosimetrische, osmotische Molekulargewichts- sowie die Endgruppenbestimmung ergaben, daß die Pektinester offene Galakturonsäureketten mit Molekülgroßen bis weit über 100000, analog der Cellulose, darstellen, im Gegensatz zu der herrschenden Vorstellung von F. Ehrlich, Breslau, der als Gerüst der Pektinstoffe eine ringförmige Tetragalakturonsäure annimmt.

Von diesen neuen Erkenntnissen ausgehend wurde nun die Untersuchung der Konstitution der Pektinstoffe selbst in Angriff genommen, und es konnte mit Hilfe der Veresterung, Fraktionierung sowie durch genaue Analysen einwandfrei festgestellt und bewiesen werden, daß die heute angenommene Konstitutionsformel, die von Ehrlich stammt und durch folgende Gleichung definiert ist.



in keiner Weise den Tatsachen entspricht. Die Kompliziertheit der *Ehrlichschen* Formel der Pektinstoffe kommt daher, daß Pentosane usw., welche die Pektinstoffe begleiten, nicht völlig vor der Analyse abgetrennt und so ohne jedes Recht in die Formel miteinbezogen wurden. Weiter widerspricht es den Tatsachen, daß nach *Ehrlich* Apfelpektin, Citruspektin, Rübenpektin usw. stets dieselbe Formel mit demselben Molekulargewicht besitzen soll, wo doch die Pektine verschiedener Pflanzen unterschiedliche Eigenschaften zeigen. (Rübenpektin, auf gleiche Art wie Obstpektin gewonnen, besitzt keine Gelierzähigkeit.) Demgegenüber ergaben unsere Untersuchungen, daß die Pektinstoffe lediglich methylierte Galakturonsäureketten darstellen, die mehr oder minder von Pentosanen, insbes. Arabanen begleitet werden. Die Pektinstoffe der einzelnen Früchte bzw. der Rüben unterscheiden sich wesentlich durch die Molekülgröße und die Menge der Begleitstoffe. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Gelierzähigkeit der Pektinstoffe, ferner läßt sich eine gewisse Parallelität zwischen Gelierzähigkeit und Fadenbildung nachweisen.

### Aussprache:

Die Frage von Helferich, Leipzig, ob Arabinose und Galaktose nicht sekundär aus Galakturonsäure in der Pflanze oder später

entstehen können, bejaht Vortr.; deshalb darf man auch die Trennung der Pektinstoffe von den Pentosägen usw. nicht übertreiben. Es besteht jedoch kein konstantes Verhältnis zwischen der Arabinose und Galaktose einerseits und Galakturonsäure andererseits. — Die Frage von A. Kosmahl, Rauheim (Hessen), beantwortet Vortr.: Ehrlich hat vorwiegend Rübenpektin untersucht, bei dem die Molekülgröße sich so wenig von der Molekülgröße der Pentosane unterscheidet, daß hier eine Trennung nicht möglich ist. Erst wenn man die großen Rübenpektinmoleküle isolieren kann, kann man auch hier die Abtrennung der Pentosane völlig erreichen.

Dr. G. Lunde, Stavanger: „Der Meerestang als Rohstoffquelle.“

Die längs der norwegischen Küste in großen Massen vorkommenden Laminarien enthalten außer mineralischen Bestandteilen als hauptsächlichste organische Bestandteile Alginäsäure, Mannit, Laminarin und Fucoidin, weiter Protein und geringe Mengen Cellulose und Pigmente.

Die Zusammensetzung der Algen variiert mit der Jahreszeit. Der Aschegehalt beträgt im Frühling bis etwa 25% und fällt im Herbst bis 17% herab. Die Alge enthält im Frühling bis 30% Alginsäure, im Herbst nur etwa 16%. Im Frühling beträgt der Mannitgehalt nur wenige Prozente, steigt aber, um im Juli—August einen Höchstwert von etwa 17% zu erreichen. Der Laminaringehalt ist im Frühling Null, er steigt während des Sommers und erreicht im Herbst einen Wert von etwa 20%, alle Angaben auf trockenes Material berechnet. Die Alge enthält ferner einen Stoff, Fucoidin, in einer Menge von 4 bis 9%. Der Proteingehalt ist im Sommer am geringsten, 7 bis 9%, im Frühling am größten, 14 bis 15%.

Die Alginäure ist eine polymerisierte Hexuronsäure, gesponnen zeigt sie im Röntgendiagramm eine Orientierung der Kristallite. Viscositätsmessungen deuten auf eine Molekülgröße von etwa 15000, d. h. Ketten mit einer Länge von etwa 80 Hexuronsäure-Einheiten. Wegen ihrer spezifischen kolloidchemischen Eigenschaften finden die Alginäure und ihre Salze in der Technik vielfache und wachsende Anwendung. Der Mannit findet heute Verwendung zur Herstellung von Hexanitromannit. Es gibt auch andere Verwendungsmöglichkeiten. Bei der Herstellung aus Meerestang darf man aber diesen Stoff so billig liefern können, daß sich eine Reihe von neuen Verwendungsmöglichkeiten öffnet, so z. B. zur Herstellung von Glyptallacken durch Kondensation von Phthal-säureestern mit Mannit statt Glycerin.

Die Konstitution des Fucoidins ist aufgeklärt. Es ist ein Polymeres eines Fucose-Schwefelsäure-Esters, und zwar in der Hauptsache das Natriumsalz des Esters. Das Natrium ist auch z. T. durch Kalium und Calcium ersetzt. Das Fucoidin zeichnet sich durch seine außerordentlich hohe Viscosität und große Schleimigkeit aus und wird in der Technik sicher Anwendung finden. Die Aufklärung des Fucoidins als Kohlenhydrat-Schwefelsäure-Ester reiht diesen Stoff in die Klasse der bekannten Pflanzenschleime Agar-Agar, Gelose aus den Carragheenalgen usw. ein.

Der Gehalt der Laminarien an Protein und Laminarin, einem stärkeähnlichen Polysaccharid, ist auch von Bedeutung, wenn man den Meerestang oder Nebenprodukte als Futtermittel verwenden will. Der Meerestang wird bei der Behandlung der verschiedenen Rohstofffragen in Zukunft bestimmt eine große Rolle spielen.

#### V. Fachgebiet Medizinische Chemie und Pharmazeutische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

## Sitzung am 8. Juli 1937.

Vorsitzender: Dr. Dalmer, Darmstadt.

Dr. H. Dam, Kopenhagen: „Vitamin K, das fettlösliche antihämorragische Vitamin.“

Die K-Avitaminose äußert sich durch Blutungen und starke Verzögerung der Blutgerinnung. Als Versuchstier kommt an erster Stelle das Hühnchen in Betracht. Die Blutungen können subcutan oder intramuskulär an den Beinen, am Körper oder an den Flügeln auftreten, bisweilen aber auch in inneren Organen. Vitamin K kommt besonders in grünen

Pflanzenteilen und in Schweineleber vor. Die Menge in Getreidesorten ist nur gering; Kartoffeln, Rüben usw., enthalten fast nichts. Als Test dient die Bestimmung des Blutgerinnungsvermögens (kurative Methode); Einheit ist die Menge, die pro Gramm Körpergewicht 3 Tage gegeben werden muß, um das Blutgerinnungsvermögen wiederherzustellen. Um im präventiven Versuch die normale Blutgerinnung einen Monat lang oder mehr zu erhalten, muß die Nahrung wahrscheinlich 200 bis 300 kurative Einheiten pro 100 g enthalten. Die genaue Festlegung dieser Zahl steht noch aus. Eine kurative Methode ist zuerst von *Schönheyder* beschrieben worden. Die Wirkung des Vitamins steht mit der Bildung bzw. mit der