

IV. Fachgebiet Organische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 9. Juni 1938.

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

Dr. P. Kränlein, Berlin: „Fortschritte auf dem Gebiete der Friedel-Craftschen Reaktion und ihre technische Verwertung.“¹⁾

Doz. Dr. A. Schöberl, Würzburg: „Modellversuche zur Frage des labilen Schwefels in Eiweißstoffen.“

Man weiß seit langem, daß der Cystingehalt der Proteine für die charakteristische Schwefelbleiprobe auf Eiweißstoffe verantwortlich zu machen ist. Die Art des Einbaues in die hochmolekularen Naturstoffe bedingt bei der Einwirkung von Alkali gegenüber der freien Aminosäure eine erhöhte Instabilität. Bei den früher untersuchten α -Disulfid-carbonsäuren erfolgte²⁾, da die SS-Bindung durch die COOH-Gruppe aufgelockert wird, durch Alkali außerst leicht hydrolytische Aufspaltung der SS-Bindung nach: $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\cdot\text{COOH} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\cdot\text{SH} + \text{HOS}\cdot\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)\cdot\text{COOH}$ zu SH-Verbindung und Sulfensäure. Es fragte sich, ob die Übertragung dieser Reaktion auf Cystin, seine Derivate und Proteine zulässig war. Zu diesem Zweck untersuchte man quantitativ unter den früher dargelegten Gesichtspunkten die Einwirkung von NaOH auf Cystin, acyierte Cystinderivate und cystinhaltige Peptide. Die nach Gleichung 1 zu erwartenden SH-Verbindungen ließen sich bei den meisten Stoffen in erheblichen Mengen nachweisen. Es hat mithin bei diesen Systemen primär keinen Sinn, die Abspaltung des Gesamt-S als H_2S anzustreben. Auch hier erscheint die Disproportionierung der SS-Bindung als die einleitende Reaktion, die zu einem Gleichgewicht führen kann. H_2S - und NH_3 -Abspaltung, die zumeist in einander äquivalenten Mengen erfolgen, lassen Schlüsse auf die strukturellen Voraussetzungen bezüglich der Stabilität gegenüber Alkali zu. Substitutionen an der NH_2 -Gruppe im Cystin bedingen eine erhöhte Alkaliempfindlichkeit. Art der Substituenten und Anordnung der Bausteine in den Peptiden sind aber von wesentlichem Einfluß. Die Wertung der Ergebnisse ergibt die Zulässigkeit der Anwendung von Gleichung 1 auch auf die hier untersuchten Systeme. Dagegen genügt die Ansicht von Bergmann u. Stather³⁾ zur Deutung nicht. Letztere Ansicht kann aber auf die Spaltung von Cystinhydantoin durch NaOH angewandt werden, die keine SH-Verbindung, wohl aber elementaren S neben H_2S lieferte. In ihrem Verhalten gegenüber Alkali nehmen die cyclischen Derivate des Cystins eine besondere Stellung ein. Für das wegen der Instabilität von SH-Glutathion abweichende Verhalten von SS-Glutathion wurde in Dicarbobenzoxy-cystinyl-diglycin ein Disulfid mit der gleichen S-Bilanz gefunden. Aus den Versuchen gehen neue Gesichtspunkte für den Angriff und die Schädigung von Keratinen durch Alkalien hervor. Es gelang in der letzten Zeit tatsächlich, auch beim Abbau von Schafwolle unter besonders ausgewählten Bedingungen neben H_2S das Auftreten von SH-Verbindungen nachzuweisen. Die SH-Gruppen ließen sich quantitativ bestimmen. Der hier vorliegende Spaltungsmechanismus kann mit den bei der Denaturierung und Bestrahlung von Eiweißstoffen sich abspielenden Vorgängen in Zusammenhang gebracht werden. — Schließlich ist die Leichtigkeit der hydrolytischen Aufspaltung der SS-Bindung in Aktivierungsversuchen an Papain erwiesen worden. Papain-präparate lassen sich auch durch Dithiodiglykolsäure in alkalischem Milieu stark aktivieren. Es scheint also bei Anwesenheit von Disulfiden allein die Aufrechterhaltung einer gewissen Alkalikonzentration schon das für die Enzymwirkung notwendige reduzierende Milieu zu gewährleisten.

Aussprache:

G. Kränlein, Frankfurt a. M.-Höchst, fragt, ob die SH-Gruppen bereits auch schon präparativ quantitativ ermittelt worden seien. Es gibt aktive Halogenanthrachinonsulfonsäuren, mit welchen die

¹⁾ Inzwischen im Wortlaut erschienen, diese Ztschr. 51, 373 [1938].

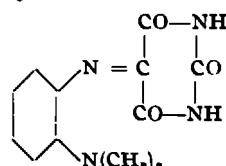
²⁾ Vgl. A. Schöberl u. H. Eck, Liebigs Ann. Chem. 522, 105 [1936].

³⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 152, 189 [1926].

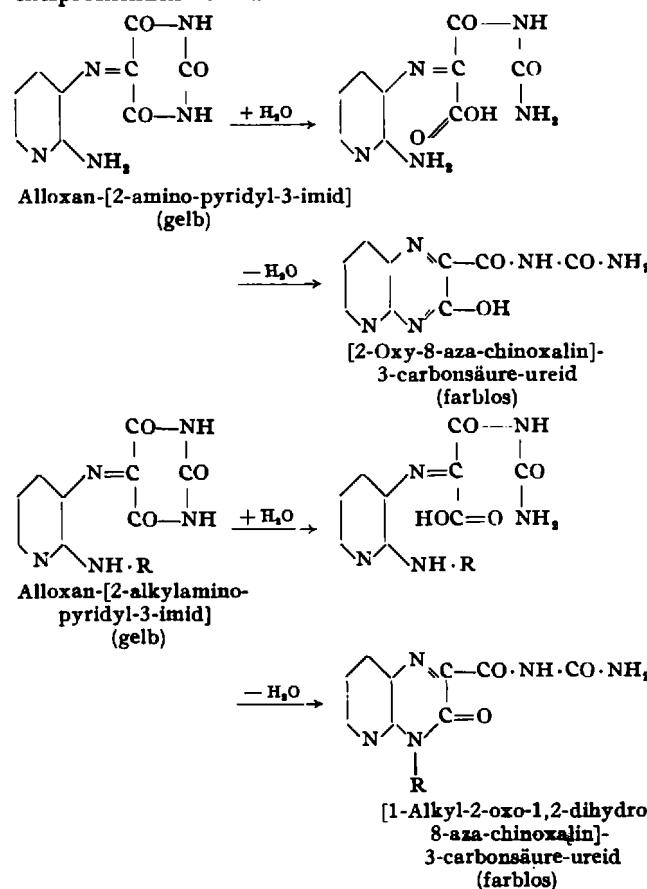
SH-Gruppen glatt reagieren, um leicht abgefangen zu werden. — Vortr.: Die SH-Verbindungen sind bisher nur colorimetrisch mit Phosphorwolframsäure bestimmt worden. Eine Kupplung mit Halogenanthrachinonsulfonsäuren zu Thioäthern kann vielleicht zur Festlegung der SH-Gruppen gut brauchbar sein.

Dr. H. Rudy, Erlangen: „Über einige neue Abkömmlinge des Alloxans.“

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über die Kondensation von Alloxan mit heterocyclischen o-Diaminen wurden 2,3-Diamino-pyridin und 2-Alkyl- (bzw. -Oxyalkyl-) amino-3-aminopyridin näher studiert (gemeinsam mit O. Majer⁴⁾). Es ergab sich, daß sich diese Diamine in Wasser oder Alkohol mit Alloxan bereits bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Kondensationsmitteln zu gut kristallisierten, schwer löslichen Verbindungen von gelber Farbe vereinigen. Diese zunächst entstehenden gelben Alloxan-Abkömmlinge sind — im Gegensatz zu den entsprechenden der Benzolreihe (O. Hinsberg, O. Kühling) — recht unbeständig und lagern sich beim Erhitzen mit Wasser, verd. Essigsäure, Pyridin oder Natriumcarbonatlösung leicht in farblose Isomere um. Auf Grund einer mit K.-E. Cramer⁵⁾ an den diesbezüglichen Verbindungen der Benzolreihe durchgeführten Untersuchung, in deren Verlauf das Alloxan-2-dimethylamino-anil:



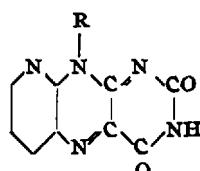
dargestellt wurde, und des chemischen Verhaltens kommt den gelben Primärprodukten die Konstitution von Alloxan-imiden, den dazu isomeren farblosen Verbindungen jedoch diejenige von Aza-chinoxalinen zu. Die Umlagerung geht über die entsprechenden Ureidomalonsäure-Derivate:



Werden 2-Alkyl- (bzw. -Oxyalkyl-) amino-3-aminopyridin und Alloxan in mineralesaurer Lösung und unter

⁴⁾ Ausführliche Mitt.: Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1234, 1323 [1938].

Anwendung von Kondensationsmitteln bei höherer Temperatur vereinigt, so entstehen die tricyclischen Flavine, die sich in diesem Falle vom 8-Aza-flavin ableiten. Auf diese Weise wurden 9-Methyl-, 9-Propyl- und 9-Oxyäthyl-8-aza-flavin gewonnen:



Das zunächst eingehender untersuchte 9-Propyl-8-aza-flavin zeigt eine überraschende Ähnlichkeit mit den zuerst von R. Kuhn u. Mitarb. dargestellten 9-Alkyl-flavinen, und zwar bezüglich Schmp. (350°), Kristallform, Löslichkeit, Farbe, pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz und Beständigkeit gegen Mineralsäuren und Oxydationsmittel. Auch die reversible Reduzierbarkeit durch Natriumhydrosulfit und die leichte Spaltbarkeit durch verd. Lauge stimmen mit der der Flavine sehr gut überein. Das Absorptionsspektrum zeigt ganz die Charakteristik der Flavine der Benzolreihe, nur mit dem Unterschied, daß die Kurve um 15–20 m μ nach dem Kurzweligen verschoben ist.

Aussprache:

Grundmann, Heidelberg: Im Zusammenhang mit der auffallenden Beständigkeit der als Anile formulierten Kondensationsprodukte von Aminopyridinen und Alloxan wird auf die ähnlich beständigen p-Dimethylaminoanile der Fumaraldehydsäure hingewiesen, deren Beständigkeit durch die 2. basische Gruppe im Molekül bedingt sein könnte. — Pummerer, Erlangen.

Prof. Dr. E. Maschmann, Frankfurt a. M.: „Über die Proteasen anaerober pathogener Bakterien.“

Die vorliegenden Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Proteasen anaerober Mikroorganismen⁴⁾, insbes. der Gasbranderreger oder Gasödembazillen und der verschiedenen Typen des B. botulinus, über die bisher so gut wie nichts bekannt war, erlauben kurz folgende Aussagen: 1. Die Gasödembazillen, vor allem der Welch-Fraenkel'sche Gasbazillus, der wichtigste Vertreter dieser Gruppe, und der B. histolyticus, der weitaus beste Proteasenproduzent aller bisher von uns untersuchten aeroben wie anaeroben Bakterien, bilden eine für die Gasödembazillen typische Proteinase von engbegrenztem Wirkungsbereich: Das Enzym vermag nämlich in vitro nur „Kollagen“ anzugreifen, Glutin und Gelatine weitgehend abzubauen, und zwar ohne irgendwelche Hilfsstoffe optimal bei pH = 7. In unseren höchstgereinigten Präparaten liegt die Proteinase frei von anderen Proteasen und von „Toxin“ ungefähr 2000fach angereichert vor; solche Präparate geben noch typische Eiweißreaktionen; die Molisch-Probe ist negativ. Das hochgereinigte Enzym wird durch SH-Substanzen und HCN schwach, durch gewisse Schwermetalle stärker gehemmt; Ascorbinsäure, Hydrazin, Jodessigsäure und normales menschliches und tierisches Serum sind ohne Einfluß auf seine Wirksamkeit. Die Proteinase gehört weder zu den „Tryptasen“ noch zu den „Papainasen“. Sie wird sehr wahrscheinlich von den Bazillen ausgeschieden (Exoenzym); schon in dreistündigen Kulturen liegen 75%, in vierstündigen fast 100% der in 12–96stündigen Kulturen sehr toxischer Gasbazillen überhaupt nachweisbaren Enzymmenge vor. Gewaschene Gasbazillen vermögen Gelatine (in Abwesenheit von SH) nicht zu spalten. Am Ort der Infektion, in der Muskulatur, zerstört die Proteinase sehr wahrscheinlich das peri- und intramuskuläre Bindegewebe. Beziehungen zwischen der Virulenz und dem Enzybildungsvermögen der Bazillen scheinen zu bestehen, so daß ein bestimmter Einfluß dieser Proteinase auf den Infektionsverlauf wohl angenommen werden darf. 2. Die Gasödembazillen bilden eine weitere Proteinase, die (im Gegensatz zur erstgenannten) nur bei einem bestimmten Redoxpotential wirksam ist, d. h. die wirksame Form des Enzyms stellt ein Redoxsystem dar. Cystein und SH-Glut-

thion aktivieren in vitro maximal; Thioglykolsäure und Thiomilchsäure können die β-SH-Verbindungen nur teilweise ersetzen (vielleicht wegen ihres verschiedenen Redoxpotentials). Auch HCN aktiviert, selbst noch das hochgereinigte Enzym. Ascorbinsäure aktiviert nicht. Jodessigsäure hemmt die enzymatische Wirksamkeit, auch in Gegenwart überschüssigen Cysteins; den gleichen Einfluß üben normale menschliche und tierische Seren aus. Die Proteinase konnte von der unter 1. beschriebenen Proteinase abgetrennt werden: In den bisher besten Präparaten liegt das Enzym ungefähr 500mal reiner vor als im Kulturfiltrat. Das Enzym spaltet, so wie es im Kulturfiltrat vorliegt, nach Aktivierung außer Casein und Gelatine auch Clupein weitgehend. Durch sein kräftiges Clupeinspaltungsvermögen läßt sich dieses Enzym von dem erstgenannten unterscheiden. Die gereinigte, aktive Proteinase dagegen vermag nur noch Casein und Gelatine, aber nicht mehr Clupein zu spalten, weil nämlich bei der Reinigung eine Substanz abgetrennt wird, ohne die das Enzym gegen Clupein (wie auch gegen Witte-Pepton) unwirksam ist. Ergänzt man das gereinigte Enzym durch die abgetrennte, thermostabile Substanz, die wir schon weitgehend angereichert haben, so vermag es Clupein wieder weitgehend abzubauen. Diese als Co-Ferment oder als Komplettierungssubstanz zu bezeichnende Verbindung, die auch durch Dialyse abgetrennt werden kann, fanden wir auch in Muskelauszügen, Fleischbrühe und Nährösungen, die aus tierischem Material bereitet sind. Dieser Befund ist auch in biologischer Hinsicht bemerkenswert. Die Proteinase ist mit großer Wahrscheinlichkeit die intracelluläre Proteinase der Gasödembazillen (und anderer Anaerobier) und besitzt große Ähnlichkeit mit den sog. Papainasen. 3. Die verschiedenen Typen des B. botulinus können außer der unter 2. beschriebenen Proteinase noch eine weitere bilden, die mit der unter 4. angegebenen Proteinase große Ähnlichkeit besitzt. 4. Während der Gasbazillus, der Novysche Bazillus, der Para- und Rauschbrandbazillus (wenigstens die von uns untersuchten reinen Stämme dieser Arten) nur die unter 1. und 2. gekennzeichneten Proteinasen bilden, liegt im Kulturfiltrat des B. histolyticus noch eine 3. Proteinase vor, die Ovalbumin, Casein, Fibrin, Gelatine und Pepton spaltet. Ihr Wirkungsoptimum steht noch nicht fest, doch scheint auch dieses um pH = 7 zu liegen. Die Wirksamkeit dieses Enzyms wird durch SH nicht gesteigert, vielmehr deutlich gehemmt. Einen stark hemmenden Einfluß übt normales Serum aus: Das Verhalten dieser Proteinase gegen Normalserum gleicht also dem des unter 2. angeführten Enzyms und dem der von uns bisher untersuchten Proteinasen aerober Bakterienarten; nur die unter 1. beschriebene Proteinase wird durch normales Serum nicht beeinflußt. Dadurch war es möglich, das Vorkommen einer gegen diese Proteinase spezifisch eingestellten Anti-Proteinase im Gasbrandimmunserum sehr wahrscheinlich zu machen. 5. Von Peptidasen konnten bisher Aminopoly- und Dipeptidase in älteren Kulturen nachgewiesen werden; jene kommt in der Regel in etwas größerer Menge vor als diese. Beide Peptidasen werden durch SH, HCN und gewisse Schwermetalle stark gehemmt; Normalserum hat keinen Einfluß auf ihre Wirksamkeit. Die Bakterienpeptidasen sind sehr wahrscheinlich mit den bekannten Peptidasen identisch. Ihre Hemmbarkeit durch SH und HCN beruht vielleicht auf der Aufspaltung einer für die Enzyme wesentlichen Disulfidgruppe. Bilden die unter 2. beschriebene Proteinase und die Peptidasen zusammen das intracellulär tätige Enzymsystem bestimmter Anaerobier, so wäre, auf Grund ihres entgegengesetzten Verhaltens gegen SH in vitro, denkbar, daß in vivo unter den Bedingungen, unter denen die Proteinase voll wirksam ist, die Peptidasen unwirksam oder nur schwach wirksam sind und umgekehrt.

Aussprache:

Schöberl, Würzburg: Bezüglich der Aktivierung von Papain durch SH-Verbindungen möchte ich mitteilen, daß alle von uns untersuchten Systeme (Thioglykol-, Thiomilch-, Thiohydrazylsäure, Cystein, SH-Glutathion) die Wirksamkeit in gleicher Weise steigern. — Vortr.: Wie Maschmann u. Helmert (1933) gefunden haben, wird von den Papainasen das Kathepsin durch α-SH-Carbonsäuren stark gehemmt, durch Thiohydrazylsäure (β-SH-Carbonsäure) aktiviert. Die Hemmung durch α-SH-Carbonsäuren wird durch β-SH-Carbonsäuren (Cystein, SH-Glutathion, Thiohydrazylsäure) oder Ascorbinsäure usw. nicht aufgehoben. Dagegen wird Papain durch α- und β-SH-Carbonsäuren aktiviert. Es bestehen aber nach unseren Beobachtungen deutliche Unterschiede im Aktivierungsvermögen der verschiedenen SH-Verbindungen: Am ge-

⁴⁾ E. Maschmann, Über Bakterienproteasen, II.—V. Mitt., Biochem. Z. 295, I, 351, 395, 400 [1937/1938]; VII. Mitt., Naturwiss. 26, 139 [1938]; VIII. Mitt., Vortrag Int. Kongress f. Chemie, Rom 1938; IX. Mitt., Biochem. Z., im Druck, und unveröffentlichte Versuche.

ringsten aktivieren Thiomilchsäure und Thiobuttersäure. Die Unterschiede im Aktivierungsvermögen der verschiedenen SH-Verbindungen beruhen vielleicht auf einem merklich verschiedenen Redoxpotential der α - und β -SH-Carbonsäuren. — Rudy, Erlangen: Kann man die beobachtete Antiproteinase auch serologisch, etwa durch Präzipitation, nachweisen oder nur durch die Hemmung der Fermentwirkung? Für die Charakterisierung als Antikörper wäre ein solcher Versuch sehr wichtig. — Vortr.: Wir schließen aus der Nichthemmung der Proteinase durch Normalserum und aus der Hemmung der Proteinase durch Immunserum auf das Vorkommen einer gegen dieses Enzym spezifisch eingestellten Antiproteinase im Immunserum. Das sog. gelatinespaltende Enzym der Gasbranderreger ist bisher die einzige Bakterienproteinase unter den zahlreichen Proteinases aeroben und anaeroben Bakterien, deren Wirksamkeit durch menschliches und tierisches Normalserum nicht beeinflußt wird. Deshalb scheint uns der Befund schlüssig. Er soll aber u. a. auch noch durch serologische Methoden sichergestellt werden. — Zwibnicky, Wien: 1. Erfolgte die quantitative Verfolgung des Gelatineabbaus durch Bestimmung des Gesamtstickstoffes und des methanolöslichen Stickstoffes? 2. Wie wirkt rascher pH-Wechsel auf Proteinasen? 3. Wie verhalten sich proteolytische Mikroorganismen gegen die Citronensäure, erfolgt Abbau oder nicht? — Vortr.: 1. Innerhalb bestimmter Grenzen kann man das pH verändern, ohne daß eine Proteinase meßbar geschädigt wird. Dieser pH-Bereich ist für die einzelnen Proteinasen verschieden, z. B. verträgt das sog. gelatinespaltende Enzym der Gasbranderreger noch ein pH von 3, während das sog. clupeinspaltende Enzym unterhalb pH 5 ziemlich rasch, bei pH = 3 fast augenblicklich irreversibel inaktiviert wird, und zwar infolge Denaturierung. 2. Die Proteolyse wurde in der Regel durch Ermittlung der freigelegten Carboxylgruppen nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz bestimmt. Zur Kontrolle bestimmen wir auch den Aminostickstoff nach van Slyke. Bei Benutzung unlöslicher Substrate wie Fibrin oder Kollagen verfahren wir gravimetrisch. 3. Ob Gasbranderreger Citronensäure abzubauen vermögen, kann ich auf Grund eigener Versuche nicht sagen. Es ist aber sicher, daß sie Citronensäure als Nährsubstrat benutzen können, und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Anaerobier Dehydrasen besitzen, die Citronensäure abbauen. M. E. sind die Kulturfiltrate Fundgruben für Dehydrasen.

Prof. Dr. R. Kuhn: Heidelberg: „Über die Farbstoffe des Hummers (*Astacus gammarus L.*).“¹⁾

Aussprache:

Baroni, Wien: Die vom Vortr. ausgesprochene Vermutung über das mögliche Vorkommen von Astaxanthin in der Netzhaut von Tieren scheint insofern berechtigt, da außer dem Vorkommen von Astacin noch andere, bisher nicht näher erforschte, aber schon lange bekannte Pigmente aufzuzählen sind. Das Vorliegen von β -Carotin und Vitamin A ist derzeit sichergestellt, jedoch ein Zusammenhang mit den anderen Pigmenten der Retina nicht erbracht. — Pummerer, Erlangen: Besteht Anhaltspunkte, daß auch ein halb oxydiertes Produkt, also ein Ketoldiketon, in den Hummerschalen eine Rolle spielt? — Vortr.: Bei den Chromoproteiden der Hummerschalen ist das recht gut denkbar. Diese lassen sich jedoch nicht leicht ohne Veränderungen aus dem Chitinspanzer in Lösung bringen und sind noch nicht rein erhalten worden. Wie man vielfach schon mit dem Auge erkennen kann, liegen im Panzer oft verschiedenfarbige Proteine nebeneinander vor. In den Hummeriern ist das Vorkommen eines Ketoldiketons wenig wahrscheinlich, denn die Ausbeute an Astaxanthin ist vorzüglich.

Prof. Dr. O. Dimroth, Würzburg: „Affinität, Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse von Redoxsystemen in homogener Lösung.“

Auf der Hauptversammlung in Würzburg 1933²⁾ hatte ich gezeigt, daß bei Reaktionen von dem Schema: $XH_2 + Y \rightleftharpoons X + YH_2$, wobei Y, YH_2 eine Reihe von Chinonen und Hydrochinonen, XH_2 durch Chinone dehydrierbare Stoffe waren, eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Geschwindigkeit dieser Vorgänge und ihrer Affinität besteht:

$$k = k_0 e^{\frac{A}{RT}}$$

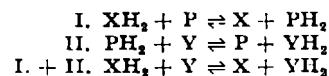
Dies konnte durch neue Beispiele belegt werden. Die Grenzen der Gültigkeit sind aber eng. Chinonimine und Chinondiimine, die in ihrem gesamten chemischen Verhalten den Chinonen sehr ähnlich sind, unterscheiden sich von Chinonen gleichen Potentials dadurch, daß sie nach beiden Richtungen um viele Größenordnungen schneller reagieren — ihre Trägheit ist kleiner —; anderseits ist das Azo-Hydrazo-System viel träger als das Chinon-Hydrochinon-System.

¹⁾ Erscheint demnächst im Wortlaut in dieser Zeitschrift.

²⁾ S. diese Zeitschr. 46, 571 [1933].

Diese Trägheit von Redoxsystemen konnte charakterisiert werden durch ihre Turbulenz, das ist die Geschwindigkeit, mit der in einem Redoxsystem die Wasserstoffatome hin und her wechseln, also das Hin- und Zurückpendeln der Wasserstoffatome, z. B. eines Hydrochinons zu seinem eigenen Chinon, von einer Hydrazoverbindung zu der zugehörigen Azo-Verbindung. Diese Turbulenz ist bei Azo-Hydrazo langsam, bei Chinon-Hydrochinon viel schneller, bei substituiertem Phenylendiamin-Chinonimin unmeßbar schnell.

Als Folge ergibt sich, daß Redoxsysteme großer Turbulenz die Umsetzung zwischen trägeren Systemen katalysieren, nach dem Schema:



Dies konnte an vielen Beispielen gezeigt werden. Es ist auch möglich gewesen, aus den 4 Einzelgeschwindigkeiten — der Hin- und Rückreaktionen — die Geschwindigkeit der Katalyse zu berechnen. Praktisch läßt sich diese Katalyse bei manchen Dehydrierungstitrationen, z. B. mit Bleitetraacetat, verwenden.

Ein Katalysator ganz anderer Art ist Kupferacetat; er katalysiert zwar manche Dehydrierungen sehr stark, aber nicht, indem Cupriacetat zu Cuproacetat reduziert und dann wieder regeneriert wird, sondern durch Komplexbildung.

Aussprache:

Weitz, Gießen: Kann Vortr. eine Erklärung dafür geben, daß die Chinonimide bzw. ihre Reduktionsprodukte so besonders schnell reagieren. — Vortr.: Es könnte sein, daß sich bei den Systemen großer Turbulenz die Aktionssphäre vorwiegend auf die reagierende Gruppe konzentriert.

Prof. Dr. L. Kofler, Innsbruck: „Mikroskopische Methoden zur Identifizierung von organischen Substanzen.“³⁾

Die Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop ist nicht eine spezifisch mikrochemische Methode, sondern empfiehlt sich ganz allgemein beim Arbeiten mit organischen Substanzen. Denn sie offenbart nicht nur all das, was man von der üblichen Schmelzpunktbestimmung im Röhrchen erhoffen kann, sondern verrät außer dem Schmelzpunkt noch manche andere Eigenschaften der Substanzen, z. B. das Vorhandensein von Kristallflüssigkeit, Einheitlichkeit, Sublimierbarkeit. Die einfache Durchführung der Methode und ihre Vorteile, auf die schon wiederholt hingewiesen wurde, werden an einigen Beispielen in Lichtbildern und einer kurzen Filmvorführung gezeigt.

Anschließend an den Mikroschmelzpunkt läßt sich bei vielen Substanzen der Brechungsexponent der Schmelze bestimmen. Zu diesem Zwecke versetzt man das mikroskopische Präparat der zu prüfenden Substanz mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekanntem Brechungsexponenten und vergleicht den Brechungsexponenten der Schmelze mit dem der Glassplitter. Hierzu steht eine in Anlehnung an Linck und Koehler zusammengestellte Skala von 24 Pulvern zur Verfügung. Die bekannte Tatsache, daß der Brechungsexponent der Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur abnimmt, während der Brechungsexponent der Gläser nahezu gleich bleibt, ermöglicht es bei den meisten Substanzen, eine Temperatur zu finden, bei der die Schmelze genau dem Brechungsexponenten eines bestimmten Glases entspricht.

Zur leichteren Auffindung einer unbekannten organischen Substanz wird eine Liste der gebräuchlichsten organischen Substanzen aufgestellt, die nach der Höhe der Schmelzpunkte geordnet ist und die daneben noch den Brechungsexponenten der Schmelze bei einer bestimmten Temperatur enthält.

Während die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes und des Brechungsexponenten der Schmelzen sehr leicht zu erlernen und einfach durchzuführen ist, erfordert die kristall-optische Untersuchung und Charakterisierung organischer Substanzen eine besondere fachliche Vorbildung.

Aussprache:

Jansch, Wien, verweist auf die Bedeutung der Mikroschmelzpunktsbestimmung auf dem Gebiete der forensischen Chemie. —

³⁾ Vgl. hierzu Weygand, „Grundlagen u. Methoden einer chem. Morphologie der Kohlenstoffverbindungen“, diese Ztschr. 49, 243 [1936]. Vgl. Kofler, Mikrochemie 22, 241 [1937].

Auf Anfrage von Eichler, Berlin, erklärt Vortr., daß der Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat von der Fa. Wagner & Munz in München geliefert wird.

Prof. Dr. G. Scheibe, München: „Über einen neuartigen Bindungsmechanismus als Aufbauprinzip von Riesenmolekülen aus organischen Farbstoffen.“

Bestimmte Farbstoffe, z. B. Pseudo-Isocyanine, lagern sich in wässriger Lösung bei genügend hoher Konzentration zu Riesenmolekülen zusammen, in denen mindestens mehrere hundert Farbstoffkationen enthalten sind. In diesem Zustand zeigen sie ein sehr intensives und ungewöhnlich schmales Absorptionsband und außerdem an derselben Stelle kräftige Resonanzfluorescenz. Die Bindung, die die einzelnen Farbstoffionen verknüpft, ist durch geringe Temperaturerhöhung wieder zu lösen, durch Temperaturerniedrigung jederzeit wieder zu knüpfen⁹⁾. Diese lockeren Polymerisate haben die Eigenschaften von Fadenmolekülen und lassen sich durch Strömung oder durch Adsorption an Kristallgittern ausrichten. Im ausgerichteten Zustand wird im polarisierten Licht das schmale Band nur parallel der Faserrichtung absorbiert. Schwingt der elektrische Vektor des polarisierten Lichts senkrecht zur Faserrichtung, so tritt nur die Absorption des molekularen Farbstoffs auf. Aus dem Verhalten der Fluorescenz im natürlichen und polarisierten Licht und im unorientierten und ausgerichteten Zustand muß man den Schluß ziehen, daß das Licht, das an einer Stelle des Moleküls absorbiert wurde, an einer beliebigen anderen Stelle des Moleküls wieder ausgestrahlt werden kann. Aus der Intensität der Absorption kann man schließen, daß pro einzelnes Farbstoffmolekül etwa ein Elektron an der Lichtabsorption beteiligt ist, im Polymerisat also mindestens mehrere hundert. Schließlich zeigt das Verhalten von polymerisierten Farbstoffgemischen, daß das absorbierende Elektronensystem in diesem Körper eine Einheit ist. Trotz der verhältnismäßig lockeren Bindung haben wir es also hier mit einer Wechselwirkung von Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle zu tun, die geeignet ist, auch Energieübertragungen innerhalb des Riesenmoleküls vorzunehmen. Eine Bindung mit solchen Eigenschaften ist bisher noch nicht bekannt, es ist möglich, daß sie bei gewissen photochemischen Reaktionen, z. B. der Kohlensäure-Assimilation in grünen Pflanzen, eine Rolle spielt¹⁰⁾. Auf die Rolle des Wassers bei der Bildung der Riesenmoleküle wird eingegangen.

Aussprache:

G. Kränlein, Frankfurt a. M.: Ähnliche Aggregationerscheinungen sind auch bei Azofarbstoffen in der Technik bekannt. Es sind zurzeit Farbstoffkomponenten in Bearbeitung, welche außerhalb eines Hochpolymeren durch chemische Agenzien in Farbstoffe übergeführt werden. Werden diese Komponenten vorher in Kunststoffe eingelagert, dann gelingt es, sie ohne chemische Agenzien in hochpolymere Farbstoffe überzuführen. Dies erfolgt aber nicht durch chemische Umsetzungs Kräfte, sondern durch rein physikalische koordinative Kräfte, die Farbstoffbildung und Einlagerung zwischen die Fadenmoleküle besorgen. Der Vorgang wird verglichen mit dem Knitterfestmachen von Kunstseide durch Dimethylolharnstoff. Vielleicht läßt sich durch die neuen Farbstoffkomponenten das Anfärbeln und Knitterfestmachen in einem Arbeitsgang besorgen.

⁹⁾ S. diese Ztschr. 50, 212 [1937]; Kolloid-Z. 82, 1 [1938].
¹⁰⁾ Naturwiss. 25, 475, 795 [1937].

Prof. Dr. L. Schmid, Wien: „Unverseifbares der Klatschmohnblüten.“

Für die Bearbeitung des Mohnalkaloïdes Rhoeadin wurden 31 kg trockene Blütenblätter aufgearbeitet. Der dabei anfallende, von Basen befreite Auszug wurde von Prof. Späth in dankenswerter Weise überlassen und zwecks Untersuchung von Unverseifbaren verseift. Bemerkenswert ist, daß Sterine weder durch Digitonidfällung noch durch Farbreaktionen nachzuweisen waren. Hingegen war durch Vakuumdestillation, Umlösen aus Alkohol-Äther und schließlich nach Chromatographieren auf Aluminiumoxyd ein einwertiger Alkohol der Formel $C_{28}H_{54}O$ rein darzustellen. Nach der chromatographischen Abtrennung des Alkohols, der an der Zone haftete, war aus dem Filtrat ein Paraffin-Kohlenwasserstoff rein herauszuarbeiten. Bestimmungen nach Rast zeigten zwar eine Teilchengröße von $C_{29}H_{60}$, doch ergab eine röntgenographische Untersuchung den eindeutigen Beweis für die Formel $C_{27}H_{56}$. Es wird auf die ungerade Zahl der Kohlenstoffatome hingewiesen. Aus der in Alkohol leichter löslichen Fraktion war eine Reihe weiterer Paraffin-Kohlenwasserstoffe chromatographisch abzutrennen, für die Molekülgroßen von $C_{24}H_{50}$ und $C_{26}H_{54}$ wahrscheinlich gemacht wurden.

Aussprache:

Grundmann, Heidelberg: Der isolierte Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{56}$ zeigt einen auffällig hohen Schmelzpunkt für ein lineares Paraffin dieser Kohlenstoffzahl. Inwieweit ist die Konstitution dieser Verbindung gesichert? — Vortr.: Die Formel wurde wahrscheinlich gemacht durch den Vergleich unserer röntgenoptischen Messungen mit denen von A. Müller u. W. B. Saville¹¹⁾. — Schramme Hamburg: Wie wurden Sterine und Kohlenwasserstoffe getrennt? — Vortr.: Sterine sind in den Mohnblüten überhaupt nicht nachweisbar gewesen, weder durch die Digitonidfällung noch durch Farbreaktionen.

Prof. Dr. L. Schmid, Wien: „Ein Stoffwechselprodukt an Gelbfleckigkeit erkrankter Kartoffelknollen.“

Die Gelbfleckigkeit ist eine nicht parasitäre Erkrankung der Erdäpfelknollen, die durch Ausbildung gelber Farbstoffe im Stärkeparenchym charakterisiert ist. Im mikroskopischen Bild fällt auf, daß die gelben Teile fast völlig frei von Stärke sind. Die Besonderheit der Gelbfleckigkeit liegt vor allem in der Ausbildung gelber Farbstoffe, sowie im abnormen Stärkeabbau in großen Teilen der Knollen, lange bevor noch die ersten Anzeichen eines Absterbens des Gewebes sichtbar werden. Es handelt sich um nur ganz vereinzelt auftretende Erkrankung der Knollen. Das Untersuchungsmaterial entstammte der Ernte 1936 in der Nähe Wiens. 300 g frische Kartoffel standen zur Verfügung. Sie wurden mit Alkohol extrahiert und aus dem Extrakt durch Petrolätherausschüttelung die Carotinoide abgetrennt. Nach Chromatographieren ließen sich die Carotinoide spektroskopisch identifizieren. Ein quantitativer Vergleich mit den Carotinoiden gesunder Erdäpfel wurde vorgenommen. An der Grenzschicht zwischen Petroläther und Alkohol schied sich ein glucosidischer Farbstoff ab. Als ausschließliches Spaltstück war eine Hexose aufgetreten, die als Glucosazon nachzuweisen war. Die Farbkomponente war in einer Ausbeute von 0,4 g durch Hochvakuumsublimation rein darzustellen; sie war zufolge Analyse, Schmelzpunkt, Mischprobe und Farbreaktionen sowie nach der Mischprobe ihres Acetyldeervates identisch mit Quercetin.

¹¹⁾ Müller u. Saville, J. chem. Soc. London 1925, 600.

V. Fachgebiet Medizinische Chemie und Pharmazeutische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juni 1938.

Vorsitzender: Dr. O. Dalmer, Darmstadt.

Dr. Ch. Grundmann, Heidelberg: „Über das Schicksal teilweise hydrierter aromatischer Verbindungen im Tierkörper.“

Bei der Verfütterung von o-Dihydro-toluylsäure (I) an Kaninchen wurde aus dem Harn neben unverändertem Ausgangsmaterial o-Toluylsäure isoliert. Diese biologische Dehydrierung scheint spezifisch auf den Übergang von der Stufe des Dihydrobenzols zum aromatischen Ring beschränkt zu

sein, denn weder Tetrahydro-o-toluylsäure noch die Hexahydrosäure konnten auf diese Weise dehydriert werden. Bei der Verfütterung von Δ^5 -Tetrahydro-o-toluylsäure (II) wird diese teils unverändert ausgeschieden, teils in Δ^6 -Tetrahydro-o-toluylsäure (III) umgelagert. Diese Umlagerung läßt sich auch in vitro durch Kochen mit Alkali erreichen. Hexahydros-o-toluylsäure wird im Organismus des Kaninchens überhaupt nicht verändert.

Bei der Verabreichung der Amide der oben genannten Säuren ändert sich das Bild insoweit, als nunmehr aus (I) als Hauptprodukt o-Toluylsäure-amid erhalten wird. Dagegen werden die Amide von (II) und (III) sowie von Hexa-