

und das Ni in Siedehitze mit 20 cm³ einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung gefällt. Zur quantitativen Fällung des Nickeldimethylglyoxims werden weitere 10 cm³ NH₄OH zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag durch einen getrockneten gewogenen Glasfiltertiegel abgesaugt, mehrmals mit H₂O gewaschen und bei 110–120° getrocknet.

Bemerkung: Durch den Zusatz der Citronensäure erübrigt sich die unbequeme Abtrennung der noch anwesenden Elemente. Bei genauesten Bestimmungen ist es zweckmäßig, den Ni-Dimethylglyosphat-Niederschlag umzufällen.

In der folgenden Tabelle sind einige Analysenwerte wiedergegeben, die bei verschiedenen Legierungen nach den genannten Methoden gefunden wurden. Diese Messungen wurden mit dem Lange-Colorimeter durchgeführt.

Tabelle 5.

Methode	% Cu						% Fe			% Ni	
	I	II	III	IV	E	S	III	R	S	IV	S
GAl-Zn-Cu	2,02	—	—	—	—	2,02	—	—	—	—	—
Al-Cu	5,80	—	—	—	—	5,78	—	—	—	—	—
GAl-Si-Cu	—	0,79	—	—	—	0,80	—	—	—	—	—
Al-Mg-Si	—	2,94	2,96	—	2,97	2,98	0,37	0,38	0,38	—	—
Al-Cu-Ni	—	—	—	4,09	—	4,11	—	—	—	1,96	1,92
Al-Cu-Ni	—	—	—	4,07	—	4,12	—	—	—	1,94	1,93
Al-Mg-Si	—	0,48	0,49	—	—	0,50	0,37	0,38	0,39	—	—
CuSO ₄ -Lsg.	—	0,10	0,11	—	—	0,11	—	—	—	—	—

Bezeichnung: E = elektrolyt., S = Sollwert, R = Eisenbest. nach Reinhardt-Zimmermann

Besonderen Dank schulde ich Frl. Anneliese Finkenbrink für die am Pulfrich-Photometer ausgeführten Messungen.

Eingeg. 24. Oktober 1940. [A. 104.]

ZUSCHRIFTEN

Die Entkieselung mit Aluminat und Magnesiasalzen.

In einer Arbeit mit dem Titel „Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung“ von H. Siegert in dieser Ztschr. 53, 250ff. [1940], heißt es unter dem Abschnitt „Speisewasserentkieselung“:

Je nach der Magnesiumhärte muß die Menge an Magnesiumsalzen und Aluminat so bemessen sein, daß auf 1 Mol Aluminium 1 Mol Magnesium im Wasser vorhanden ist. Die Entkieselung kann in der Kälte durchgeführt werden. Der Erfolg dieser Methode hängt von der Entfernung der Calciumsalze ab, die möglichst vollständig sein muß, wozu normalerweise die Anwendung von Natriumphosphat erforderlich ist.

In einer Veröffentlichung zur Verkieselung der Dampfturbinen (Neues Verfahren zur Rohwasserentkieselung)¹⁾ beschreibt Kaißling dieses von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zum D. R. P. angemeldete Verfahren. Diese Veröffentlichung ist von Siegert auch angeführt. Aus dieser Veröffentlichung geht hervor, daß eine Entfernung der Calciumsalze vor der Entkieselung nicht notwendig ist und bei den in der Veröffentlichung angeführten Versuchen auch nicht vor-

genommen wurde. Vielmehr war gerade als Vorzug dieses Verfahrens hervorgehoben worden, daß es vor jeder anderen Enthärtung angewendet werden kann.

F. Kaißling.

* * *

In der Zuschrift von Ober-Ing. Kaißling, Bitterfeld, wurde zum Ausdruck gebracht, daß nach der von ihm beschriebenen Patentanmeldung zur Wasserentkieselung die Reagentien Natriumaluminat und Magnesiumsalz in solchen Mengen zugeführt werden, daß auf 1 Al 1 Mg in dem zu reinigenden Wasser kommt. Diese Behandlung büßt in kalkhaltigem Wasser ihre Wirkung nicht ein. In meiner Veröffentlichung berief ich mich auf eine Methode der ICI, die in einer Broschüre „Sodium aluminate in water treatment“ 1935 angeführt ist und die ebenfalls Natriumaluminat und Magnesiumsalze zur Wasserentkieselung verwendet. Eine vorangehende Entfernung der Kalkverbindungen wird dort als erfolgsgünstig empfohlen. Nach den Angaben von Kaißling ist es jedoch keineswegs erforderlich, die Calciumsalze vor der Entkieselung zu entfernen, sondern das Verfahren erbringt auch bei deren Gegenwart gute Resultate. Man vergleiche hierzu eine neuere Veröffentlichung von Kaißling²⁾.

H. Siegert.

¹⁾ Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 20, 89 [1939].

²⁾ Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 21, 168 [1940].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Göttinger Chemische Gesellschaft.

229. Sitzung am 18. Januar 1941.

Festsitzung anlässlich des 25jährigen Dienstjubiläums von Prof. Dr. A. Windaus als Leiter des Allg. Chem. Universitätslaboratoriums Göttingen.

Prof. Dr. A. Butenandt, Berlin-Dahlem: *Untersuchungen über Wirkstoffe aus dem Insektenreich*¹⁾.

Vortr. entbietet Prof. Windaus die Grüße und Glückwünsche seiner Schüler und würdigt die Bedeutung der biochemischen Forschung, die durch Windaus von Göttingen ihren Ausgang genommen hat.

Wirkstoffe in der Klasse der wirbellosen Organismen sind bisher zu wenig bearbeitet worden. Eine eingehendere Beschäftigung mit Insektengiftstoffen hat sich erst aus den Problemen der Erbbiologie ergeben. Bis vor wenigen Jahren war völlig unbekannt, in welcher Weise die Gene die Erbanlage steuern. Erst durch neuere Versuche weiß man, daß die in den Chromosomen enthaltenen Gene die Ursache des Ablaufs von Wirkstoffketten sind, die schließlich die äußeren Merkmale hervorrufen. Die Wirkstoffe einer solchen Reaktionskette sind im allgemeinen schwer erfaßbar. Nur in Fällen, in denen ein Reagensgewebe, das das Gen selbst nicht enthält, in charakteristischer Weise auf den genabhängigen Wirkstoff anspricht, ist ihre Erforschung erleichtert.

Die Wildform der Mehlmotte (*Ephestia kühniella*) ist stark pigmentiert. Eine mutierte Form, bei der das Gen *a*⁺ in das Gen *a* übergegangen ist, ist durch geringe Pigmentierung und hellrote Augen gekennzeichnet. Implantiert man die Hoden der Wildform einer mutierten Form, so wird letztere auspigmentiert. Ein an das Gen *a*⁺ gebundener Wirkstoff verursacht die Färbung. Auch abgetötete Organe besitzen den Wirkstoff; wäßrige Extrakte führen nach Injektion in mutierte Formen die Pigmentierung herbei.

Ähnliche Versuche sind auch an der Drosophila ausgeführt worden. Die Wildform, die die Gene *v*⁺ und *cn*⁺ enthält, besitzt dunkelrote Augen. Die mutierte Vermilion-Rasse mit den Genen *v* und *cn*⁺ und die Cinnabar-Rasse mit den Genen *v*⁺ und *cn* haben helle Augen. Durch zahlreiche Implantationsversuche ist die folgende Reaktionskette sichergestellt. Unter der Wirkung des Gens *v*⁺ wird ein *v*⁺-Stoff gebildet, der dann durch eine vom Gen *cn*⁺ ausgehende Wirkung in einen *cn*⁺-Stoff übergeführt wird, der direkt oder in-

direkt die Ursache der Pigmentausbildung ist. Durch Mutation eines der in verschiedenen Chromosomen lokalisierten Gene *v*⁺ oder *cn*⁺ wird die Reaktionskette unterbrochen, und die Bildung des Pigmentes wird nicht ausgelöst. Der *a*⁺-Stoff der Mehlmotte ist identisch mit dem *v*⁺-Stoff der Drosophila.

Als Ausgangsmaterial zur chemischen Analyse des Wirkstoffes kann die Wildform dienen; bequemer ist es, die Puppen der leicht zu züchtenden Schmeißfliege (*Calliphora erythrocephala*) zu verwenden, die denselben *v*⁺-Stoff produzieren. Zur Austestung der Extrakte injiziert man diese in mutierte Formen und prüft die Pigmentierungstiefe der Haut. Auch ein Futtertest ist durchführbar. Aus 1 kg *Calliphora*-Puppenbrei gewinnt man nach einem von Weidel ausgearbeiteten Verfahren 20 g wasserlösliche, mit Chloroform entfettete Substanz. Bei pH=1 wird mit Butylalkohol u. a. ein Verpuppungshormon extrahiert. Bei pH=6 kann der Wirkstoff jedoch mit Butylalkohol ausgeschüttelt werden. Durch Alkohol-extraktion und Essigesterfällung erhält man schließlich 300 mg einer Substanz, die sowohl im *v*⁺- als auch im *cn*⁺-Stoff-Test wirksam ist. Der Stoff ist amphoter wie eine Aminosäure und gibt ähnliche Fällungen, er ist bis 150° stabil, gegen Säure sehr beständig, aber sehr alkaliempfindlich. Charakteristisch ist ein bei der Hydrolyse auftretender Jasmingeruch.

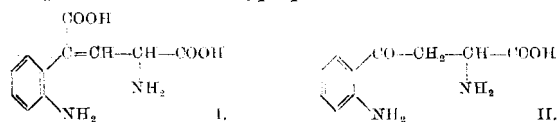
Tatum hatte die bakterielle Bildung eines *v*⁺-wirksamen Stoffes in der Nahrung bei Anwesenheit von Tryptophan beobachtet. Auch Coryne-Bakterium mediolanum ist imstande, unter aeroben Bedingungen aus Tryptophan einen *v*⁺-wirksamen Stoff zu bilden. Daraufhin wurde das von Kotake im Harn des Kaninchens entdeckte Abwandlungsprodukt des Tryptophans, das Kynurenin, auf seine *v*⁺-Wirkung untersucht. Es verhält sich in allen Eigenschaften wie der natürliche *v*⁺-Stoff. Die Identität ist wahrscheinlich, aber noch nicht sicher bewiesen. Das Kynurenin vermag an der Mehlmotte mit 15–20 γ die tiefste Farbe des Auges auszufärben, bei der Drosophila-Puppe genügen 0,3 γ. Künstlich gezüchtete Augen werden in Lösungen mit 0,0001% Kynurenin ausgefärbt.

Das von Kotake als Vorstufe des Kynurenins angenommene α-Oxytryptophan, das erst kürzlich von Wieland aus den Hydrolyseprodukten des Knollenblätterpilzgiftes isoliert werden konnte, besitzt eine etwas schwächere Wirksamkeit als *v*⁺-Stoff. Der *cn*⁺-Stoff ließ sich bisher nicht fassen. Alle geprüften Abwandlungsprodukte des Kynurenins sind unwirksam.

Die von Kotake angenommene Formel des Kynurenins (I) erschien von vornherein als unwahrscheinlich. Eine Nachprüfung ergab, daß das Kynurenin nicht die Summenformel C₁₁H₁₂O₄N₂, sondern C₁₀H₁₂O₃N₂ besitzt. Durch verschiedene Reaktionen konnte

¹⁾ Butenandt, Weidel u. Breker, Naturwiss. 28, 63, 447 [1940].

die Formel II für das Kynurenin gesichert werden. Damit ist der physiologische Abbau des Tryptophans bis zur



Kynurensäure neu formuliert und sicher begründet worden.

Nach diesen Ergebnissen bleibt anzunehmen, daß das ν^+ - und α^+ -Gen ein Enzym zur Verfügung stellt, das die oxydative Abwandlung des Tryptophans in Gang setzt. Die Enzyme selbst konnten noch nicht abgetrennt werden, bisher sind nur die Substrate dieser Enzyme erfaßt worden.

Weiter untersucht wurde das oben erwähnte Verpuppungshormon, das die sonst nicht verpuppungsfähigen abgeschnürten Hinterenden von Raupen zum Vollzug der Verpuppung veranlassen kann. Das neue Hormon ist ein in Wasser und Butanol löslicher, neutraler, nicht amphoterer Stoff, von ähnlicher Hitze- und Alkali-Empfindlichkeit wie der ν^+ -Stoff.

Zuletzt berichtet Vortr. über Versuche an Sexuallockstoffen²⁾ von Insekten. Schon früher wurde festgestellt, daß es sich bei diesen Attraktivstoffen um Stoffe handelt, die aus den Hinterleibsenden der Weibchen extrahiert werden können. *Görnitz* beobachtete, daß *Cantharidin* ein ausgesprochenes Lockmittel für einige Insekten darstellt, obwohl dieses nicht flüchtig ist. Man muß annehmen, daß es sich nicht um eigentliche Duftstoffe handelt, sondern um Stoffe, die von den Insekten in unbekannter Weise mit den Fühlern wahrgenommen werden. Ein sehr geeignetes Objekt zur Untersuchung von Attraktivstoffen ist der Seidenspinner. Als Test verwendet man die Seidenspinnermännchen, die gewöhnlich unbeweglich in einer Schale liegenbleiben. Sobald eine Probe des Lockstoffes, der aus den Hinterenden der Bombyx-Weibchen extrahiert werden kann, in diese Schale gebracht wird, reagieren die Männchen mit lebhaften Flatterbewegungen und versuchen, sich dem Lockstoff zu nähern. Aus 7000 Hinterleibern wurden 1,5 g Benzin-Extrakt gewonnen, der in Mengen von 1 γ die Bombyx-Männchen erregt. Die Extrakte werden mit Säure und Lauge gewaschen, gegen die der Wirkstoff beständig ist. Schließlich wird mit Bernsteinsäure verestert, die sauren Ester wieder verseift und anschließend im Hochvakuum bei 60–70° sublimiert. Vortr. erhielt so 100 mg eines wachstartigen kristallinen Stoffes, der mit 0,01 γ wirksam ist. Er enthält nur die Elemente C, H und O, ist wahrscheinlich ein zweifacher Alkohol und entspricht ungefähr einer Formel $C_{16}H_{30}O_2$, soweit eine solche Aussage über einen vielleicht noch uneinheitlichen Stoff gemacht werden darf.

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

3. Dezember 1940, Harnack-Haus, Berlin-Dahlem.

Prof. Dr. M. Hartmann, Direktor am KWI für Biologie, Berlin-Dahlem: *Die stofflichen Grundlagen der Befruchtung und Sexualität im Pflanzen- und Tierreich.*

Den Inhalt dieses umfassenden Vortrags bildeten die in den letzten Jahren durchgeführten gemeinschaftlichen Untersuchungen mit dem KWI für medizinische Forschung in Heidelberg über Sexualstoffe. Nach mehrjährigen biologischen Vorarbeiten wurde die chemische Aufklärung der Termonen und Gamone, d. h. der geschlechtsbestimmenden und der Befruchtungstoffe¹⁾, in Angriff genommen und durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden neuerdings auf Seeigel (*Arbacia pustulosa*) ausgedehnt, die seit jeher das hierfür geeignetste Forschungsmaterial darstellen. Es gelang Vortr. u. *Schartau*, zwei Stoffe abzutrennen, die die Eier des Seeigels an das Meerwasser absondern. Der eine wirkt auf männliche Samenzellen aktivierend und chemotaktisch und ist, wie *Kuhn* u. *Wallenfels* festgestellt haben, Echinochrom A, ein roter Farbstoff, der andere agglutinierend. Dieser stammt aus der Eigelbarte und dient als Hilfssträger für den Farbstoff, dessen Wirksamkeit erhöhend. Im Ei selbst ist der Farbstoff an einen hochmolekularen Träger gebunden und infolgedessen unwirksam. Die Natur des Hilfssträgers ist noch ungeklärt, fest steht nur, daß es kein Eiweiß ist.

Weiterhin gelang es, auch aus den Spermaextrakten zwei Stoffe abzutrennen, von denen nach Behandlung mit Methanol vier Wirkungen festgestellt werden konnten: Der methanollösliche Anteil lähmt die Spermabewegung und neutralisiert die Wirkung des aktivierenden Stoffes aus dem Ei — der Befruchtungsbeginn wird dadurch verzögert; der unlösliche Rest lockert und löst die Eigelbarte und neutralisiert die Wirkung des agglutinierenden Stoffes. Es liegen hier somit chemische Prozesse vor, sie sind von einem Wechsel der Farbe begleitet.

An Hand von Tabellen erläutert Vortr. schließlich den Begriff der „relativen Sexualität“ und das Zustandekommen des Befruchtungsvorgangs, das von dem richtigen mengenmäßigen Zusammenspiel der männlichen und weiblichen Gamone abhängt, sowie von dem Eingreifen von Fermenten, die ihrerseits wieder von bestimmten Erbfaktoren abhängen.

¹⁾ Vgl. dazu die Notiz diese Ztschr. 54, 71 [1941].

²⁾ Vgl. hierzu *Kuhn*, ebenda. 53, 1 [1940].

Münchner Chemische Gesellschaft.

491. Sitzung.

Am 28. November 1940 im chem. Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Siedel.

F. Klages u. E. Drerup: Über 1,1-Amino-vinyläther.

Die Darstellung des von *Bode*¹⁾ beschriebenen Äthynyl-trimethyl-ammoniumbromids ließ sich nur bis zur vorletzten Stufe, dem β -Bromvinyl-trimethyl-ammoniumbromid, reproduzieren, während die Abspaltung des letzten Bromwasserstoffs zur Acetylenbase nicht gelang. Die eingehende Untersuchung ergab, daß sich das Brom nicht in α -Stellung, sondern in β -Stellung zum Ammoniumrest befindet, also acetalartig gebunden ist, und daß infolgedessen in der letzten Reaktionsphase ein Austausch des Broms gegen den Alkoxylrest des zur Abspaltung verwandten Natriumalkoholats stattfindet.

Die entstehenden 1,1-Alkoxyvinyl-trimethyl-ammoniumsalze sind danach Derivate der Ketenacetale. Sie sind viel beständiger als die von *Elvain* u. Mitarb.²⁾ beschriebenen echten Ketenacetale und zeigen an besonderen Reaktionen: 1. Die Aufspaltung der Vinyl-Stickstoffbindung bei der katalytischen Hydrierung, und 2. das Auftreten von Essigester als Zwischenprodukt bei der sauren Hydrolyse. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß in dieser Reaktion der erste experimentelle Beweis für die gebräuchliche Auffassung des Verlaufs der sauren Hydrolyse von Acetalen vorliegt.

F. Klages³⁾, G. Nöber, F. Kircher u. M. Bock: Die Darstellung von Tri- und Tetra-alkyl-hydrazinen.

Vortr. berichtet über Versuche zur Darstellung der immer noch nicht bekannten rein aliphatischen Tri- und Tetra-alkyl-hydrazine: 1. Durch Radikalzusammenschluß. Die in größeren Ansätzen durchgeführte Einwirkung von Kupferbronze auf Dimethyl-chloramin (analog der Würtzischen Synthese⁴⁾) führte wiederum ausschließlich zu den Disproportionierungsprodukten. 2. Alkylierungsversuche. a) Methylierungsversuche mit Formaldehyd, analog der *Eschweillerschen* Methyaminsynthese, führten nicht zum Ziel. b) Dagegen gelang es, durch Anlagerung von Methylmagnesiumbromid an das N-Dimethyl-N'-Methylen-hydrazon das N-Dimethyl-N'-äthylhydrazin zu erhalten. c) Weiterhin wurde versucht, in diesem Tri-alkylhydrazin durch Einführung von Metall die Reaktionsfähigkeit des minder methylierten Stickstoffatoms so zu erhöhen, daß die übliche einseitige Alkylierung des Hydrazins unterbleibt und so die Bildung der Tetra-alkylverbindung erzwungen wird. Es trat aber auch diesmal nur Anlagerung an den tertiären Stickstoff zum quartären Salz ein. d) Schließlich gelang es, durch Einführung raumbeanspruchender Gruppen die Bildung quartärer Salze zu verhindern und beide Stickstoffatome zu alkylieren. So entsteht aus Hydrazin und Isopropylbromid in glatter Reaktion Tri-isopropylhydrazin, das sich jedoch nicht mehr weiter substituieren läßt, und aus Hydrazomethan in zwei Stufen Mono-isopropyl-hydrazomethan und als erstes bekanntes Tetra-alkylhydrazin das sym. Dimethyl-di-isopropylhydrazin. 3. Die Diskussion der Ergebnisse ergab, daß vor allem 3 Reaktionen entgegen den Erwartungen verlaufen: a) *Die ausschließliche Disproportionierung bei dem versuchten Radikalzusammenschluß* wird sofort verständlich, wenn man die Würtzische Synthese nicht mehr, wie bisher, über die freien Radikale verlaufend annimmt, sondern ionogen formuliert: Dann ist die Würtzische Synthese letzten Endes die Alkylierung eines Carbeniations und die Disproportionierung eine normale Halogenwasserstoffabspaltung, ausgelöst durch Abdissoziation des zum Halogen β -ständigen Wasserstoffs (nach *Ingold*). Der Unterschied zwischen der Hydrazinsynthese und der echten Würtzischen Synthese besteht dann darin, daß in unserem Falle bei der Disproportionierung der β -ständige Wasserstoff von einer $\text{CH}_3\text{-NR}$ -Gruppe abdissoziieren muß, statt von einer einfachen Äthylgruppe, was viel leichter erfolgt, so daß die Synthese selbst nicht stattfinden kann. b) *Die einseitige Alkylierung des Hydrazins* wird dadurch verursacht, daß die hydrophile NH_2 -Gruppe von dem lipophilen Methylierungsmittel abgestoßen, die lipophile methylierte Seite dagegen angezogen wird, so daß die Annäherung immer von dieser Seite erfolgt. Die Erscheinung wird mit der Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* und der Methylierung nach *Ullmann* verglichen, wo ebenfalls die schwach basischen Phenolationen vor den stark basischen, aber lipophoben OH-Ionen reagieren. c) Der mißglückten Differenzierung der Reaktionsfähigkeit beider Stickstoffatome durch die Einführung von Metall wirken zwei Effekte entgegen: 1. Der bei der großen Nachbarschaft beider Atome ziemlich starke Ausgleich der Basizitäten, vergleichbar mit dem ebenfalls auf beiden Seiten methylierbaren Cyanidion, und 2. die durch die Einführung des Metalls auf der minder me-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 267, 286 [1892].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 58, 529 [1936]; 62, 1281 [1940].

³⁾ Dieser und der folgende Vortrag waren für die Tagung des VDCh in Breslau im Sommer 1940 unter dem Titel: „Neuartige Reaktionen aliphatisch substituierter Hydrazine“ vorgesehen.

⁴⁾ Vgl. *Wieland* u. *Fressel*, Liebigs Ann. Chem. 302, 152 [1912].