

Prof. Dr. A. Skita, Hannover: *Katalytische Hydrierung.*

Vortr. gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung der katalytischen Hydrierung, die Herstellung der Katalysatoren und die Apparatur und bespricht dann als Anwendungsbeispiel die Umwandlung mehrfach substituierter Benzole in Cyclohexane, die Alkylierung der Amine mit Carbonylverbindungen u. a.

Dr. habil. F. H. Müller, Leipzig: *Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur.*

Im Anschluß an Modellversuche an Polystyrol und ausgehend von der Vorstellung, daß eine molekulare Filzstruktur beim Spinnvorgang unter bestimmten Orientierungerscheinungen zu einer Faser ausgezogen wird, versucht Vortr., den Spinnvorgang für alle künstlichen Fasern — einschließlich Quarzwolle und Glaswolle — unter einheitlichem Gesichtspunkt zu behandeln^{4).}

Dr. W. Münch, Schwarza: *Vollsynthetische Fasern.*

Um durch Polymerisation zu besseren und höher schmelzenden Fasern als der PC-Easer zu gelangen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: 1. die Gegenwart polarer Gruppen, am besten der CONH-Gruppe, in der Kette; 2. Häufung von OH-Gruppen in den Seitenketten, wodurch jedoch die Wasserlöslichkeit zunimmt; 3. gemeinsam mit 1 oder 2 Unterbrechungen der bei der Polymerisation entstehenden CC-Kette durch Äther- oder sonstige Heteroatombindungen. Diesbezügliche eigene Versuche und Versuche von Dr. Harms erwiesen sich als schwierig und sind noch nicht abgeschlossen. — Alle Arbeiten, auf deren Grundlage man bis jetzt durch Kondensation zu brauchbaren Fasern gelangen kann, gehen auf Carothers zurück. Die zurzeit großtechnisch hergestellten Fasern dieser Art, nämlich die Nylonfaser des Du-Pont-Konzerns (Kondensationsprodukt aus Hexamethylenediamin und Adipinsäure) und die Perluranfaser der I. G. Farbenindustrie A.-G. zeigen zwar nach den Angaben der Literatur mehr als ausreichende Reißlänge, Elastizität und Naßfestigkeit, und ebenso dürfte der Schmelzpunkt, der nahe bei oder über 200° liegt, für die meisten Verwendungszwecke hoch genug sein. Nachteile der Faser sind jedoch ihre nahezu vollkommene Wasserunempfindlichkeit und vor allem der noch verhältnismäßig stark ausgeprägte harzartige Charakter. Alle diese Nachteile dürften sich aber durch die Wahl andersartiger Ausgangsmaterialien beheben lassen.

Vortr. zeigte am Beispiel der Harnstoffharze und der Phenolharze, wie stark die Vernetzung gegenüber der Bildung von Fadenmolekülen bevorzugt ist. Andererseits verlaufen die Reaktionen mit Formaldehyd so leicht, daß es doch noch unter gewissen Bedingungen möglich erschien, auf diese Weise Fadenmoleküle zu erzeugen. Als Ausgangsmaterial wurden u. a. Weinsäure-, Bernsteinsäure- und Sebacinsäureditoluidid benutzt, d. h. Verbindungen mit lang-

⁴⁾ Vgl. u. H. Müller, „Über molekulare Ordnungen in hochpolymeren Stoffen“ diese Zeitschr. **53**, 425 [1940].

gestreckten Ketten, um so wenigstens das Grundelement einer Faser von vornherein in die Substanz einzuführen. Sowohl Weinsäure- als auch Bernsteinsäureditoluidid reagierten jedoch unter Harzbildung, während das Sebacinsäureditoluidid unter keiner Bedingung zur Reaktion zu bringen war. Eine ganze Reihe weiterer Versuche ergab ebenfalls die Unmöglichkeit einer Fadenmolekülbildung durch normale Verharzungsreaktionen. Offenbar findet i. allg. nach Erreichung einer bestimmten Kettenlänge eine Molekülergrößerung dann nicht mehr statt, wenn diese zu noch längeren Ketten führen würde, selbst wenn die Reaktion exotherm verläuft. Wirklich hochmolekulare Fadenmoleküle erhält man dann am einfachsten, wenn die Endgruppen polar geladen sind, d. h. also, sich gegenseitig anziehen. Diese Voraussetzung ist Carothers in seinem sehr umfassenden Patent geschützt. Die Kondensation verläuft wahrscheinlich so, daß sich zuerst lange salzartige Ketten bilden, die allmählich entwässert werden. Bei der Bildung der normalen Nylonfaser verlaufen beide Prozesse nebeneinander. Weitere Arbeiten verfolgten daher u. a. das Ziel, technisch leichter zugängliche Ausgangsmaterialien darzustellen, die nach Möglichkeit noch die Eigenschaften der Nylonfaser abändern, d. h. vor allem ihr den harzartigen Charakter nehmen und ihr außerdem nach Möglichkeit Quellbarkeit in Wasser verleihen sollten. Hierzu gibt es drei Möglichkeiten, nämlich einmal den Einbau von OH-Gruppen in der Seitenkette, dann die Anwendung sekundärer Diamine oder von solchen Verbindungen (Säuren oder Amine), bei denen 1 C-Atom eine Seitenkette trägt, und ferner Verbindungen mit Heteroatomen wie O und S. Zu 1 wurden zuerst NN'-Äthoxy-Verbindungen dargestellt und kondensiert, aus denen rein angewandt jedoch bis jetzt keine brauchbaren Fasern erhalten werden konnten. Zu 2. Es wurden u. a. neu einige sekundäre Diamine dargestellt, für deren Erzeugung ein sehr einfaches Verfahren ausgearbeitet wurde. Zu 3. Zur Herstellung von Diaminodiäthylsulfid konnte ein technisch brauchbares Verfahren gefunden werden, das sehr gute Ausbeuten ergibt. Diese letztere Substanz ergab auch sehr brauchbare Fasern.

Von den heute für Fasern verwendeten Ausgangsmaterialien wurde die ε-Amino-capronsäure nach einem technisch brauchbaren Verfahren in 90—95%iger Ausbeute, berechnet auf Cyclohexanonoxim, rein erhalten. Auch das Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril — aus dem durch Reduktion Hexamethylenediamin erhalten werden kann — wurde verbessert. Es dürften auf diesem Wege die benötigten Diamine in absehbarer Zeit zur Verfügung stehen. Als erste nicht auf Phenolbasis hergestellte, Heteroatome enthaltende Säure wurde Thiodiglykolsäure nach einem neu entwickelten und technisch brauchbaren Verfahren mit 80- bis 90%iger Ausbeute gewonnen. Zur Durchführung besonderer Kondensationen wurden aliphatische Disulfosäuren, von der Trinethylendisulfosäure aufwärts, benötigt und durch Prof. Weygand zur Verfügung gestellt. Über die bis jetzt auf dem Gebiet der Kondensation erhaltenen Ergebnisse wird nächstens eingehend berichtet werden.

RUNDSCHEAUE

Ein Alkaloid stärkster pharmakologischer Wirkung¹⁾, das Toxiferin I ($C_{20}H_{21}N_2^+$), wurde von Wieland, Bähr u. Witkop als eines der vielen Isomeren aus der Rinde von *Strychnos toxifera* isoliert. Noch die Dosis von 0,3 γ bewirkte beim 40 g schweren Frosch vollständige Lähmung, wonit die Wirkung des stärksten bisher bekannten Gifts Aconitin um das 5—10fache übertroffen wird. — (Liebigs Ann. Chem. **547**, 146 [1941]). (217)

Ein Verfahren zur Herstellung

organischer Monochlor- u. Monobromverbindungen, das die Bildung höher halogenierter Produkte auf höchstens 2—3% herabsetzt, beschreibt die I. G. Farbenindustrie. Die Ausgangsflüssigkeit wird in einer Blase zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe passieren eine Kolonne und werden in einer Vorlage kondensiert; das Kondensat durchläuft einen Turm, in dem es mit einem Halogenierungskatalysator (z. B. $FeCl_3$, $SbCl_3$, S_2Cl_2) beladen werden kann, und fließt durch ein senkrechtiges Rohr, in dem an einer verengten Stelle durch eine Capillare Cl_2 oder Br_2 -Dampf zugeführt wird. Das sich bildende Halogenderivat wird sofort mit der noch nicht umgesetzten Substanz in die Blase zurückgeleitet. In einem Arbeitsgang erhält man so in fast quantitativer Ausbeute einheitliche Produkte. — (D. R. P. 698778, Kl. 120, Gr. 2₀₅, v. 11. 11. 1934, ausg. 10. 7. 1941). (243)

Eine Synthese der Safransäure.

Die durch Oxydation von β-Cyclocitral mit O_2 dargestellte β-Cyclogeraniunsäure liefert mit Brom 3-Brom-β-cyclogeraniunsäure (= 3-Brom-2,6,6-trimethyl-Δ¹-tetrahydrobenzoësäure). Durch Abspalten von HBr mit Pyridin bei 160° entsteht Safransäure, die sich durch Absorptionsspektrum, Bildungsweise und die Produkte der katalytischen Hydrierung als 2,6,6-Trimethyl-Δ^{1,3}dihydrobenzoësäure erwies. Weder Safransäure noch 3-Oxy-β-cyclogeraniunsäure

¹⁾ Vgl. dazu den demnächst von Witkop in dieser Zeitschr. erscheinenden zusammenfassenden Beitrag über Pfeilgifte.

zeigten, selbst in der 10⁸fachen Konzentration von 3-Oxy-β-cyclocitral, Ternonwirkung bei der Grünalge *Chlamydomonas eugametos f. synoica*. — (Wendt, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1242 [1941]). (235)

Nitroxylperchlorat NO_2ClO_4

erhielten W. E. Gordon u. I. W. T. Spinks bei der Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd auf Chlordioxyd. In trockenem Zustand ist Nitroxylperchlorat beständig und anscheinend nicht explosiv; doch zerfällt es in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Überchlorsäure. Mit Benzol, Aceton und Äther treten heftige Explosionen auf, während die Verbindung in Alkohol und Glycerin rasch zersetzt wird. Vf. diskutieren folgende Bildungsweise: Unter der Einwirkung von Ozon werden aus NO_2 und ClO_2 intermedier die beiden Radikale NO_3 und ClO_3 gebildet, die zum Nitroxylperchlorat zusammentreten. — (Canad. J. Res. **18**, 358 [1940]). (223)

Über den Aufschluß von zur Al-Gewinnung geeigneten Silicaten und ihre Reinigung von SiO_2 und TiO_2 mittels Borfluorid

berichten Baumgarten u. Bruns. Werden Silicate, z. B. Kaolin, Kalifeldspat ($KAlSi_3O_8$), Oligoklas ($xNaAlSi_3O_8$, $yCaAl_2Si_2O_8$), TiO_2 -haltiger Glühton oder dgl., bei 450—500° mit BF_3 behandelt und die Produkte nachträglich auf über 500° erhitzt, um aus den gebildeten Fluoroborat BF_3 zu vertreiben, so bleiben Al, die Alkalien und die Erdalkalien als Fluoride, Eisen als Oxyd zurück, während aus SiO_2 und TiO_2 gebildetes SiF_4 bzw. TiF_4 sowie ein Boroxyfluorid [wahrscheinlich $(BOF)_3$] entweichen. Das Borfluorid läßt sich regenerieren, das Verfahren zum Kreisprozeß gestalten: Aus dem flüchtigen BF_3 entsteht in der Kälte eine Additionsverbindung $BF_3 \cdot B_2O_3$, aus der BF_3 in der Hitze ausgetrieben wird. Das B_2O_3 kann nach Ruff bei Rotglut mit SiF_4 zu SiO_2 und BF_3 umgesetzt werden oder bei höheren Temperaturen mit AlF_3 zu Al_2O_3 und BF_3 . — (Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1232 [1941]). (234)

d-Peptid-Spaltung durch pflanzliche Enzyme.

Entgegen früheren Befunden haben als erste *J. Berger* u. *M. J. Johnson* mit Auszügen aus Grünmalz d-Leucylglycin spalten können und damit eine pflanzliche d-Peptidase nachgewiesen. *E. Bammann* u. *O. Schimke* haben nun an Hand eines breiteren Untersuchungsmaterials wahrscheinlich gemacht, daß die d-Peptid-Spaltung eine im Pflanzenreich weit verbreitete Fähigkeit ist. Es wird über Untersuchungen an keimenden Pflanzen berichtet. Hohe Spaltungsfähigkeit ergaben wäßrige Auszüge der Keimpflanzen von Linse, Erbse, Hafer, Weizen, Gerste und Roggen. Durch Dialyse geht die d-peptidspaltende Wirkung verloren. Zusatz geringer Mengen Mn^{++} -Ionen bewirkt jedoch Reaktivierung. Auch in nicht dialysierten Auszügen kann die d-Peptidase-Wirkung durch Mn^{++} -Ionen gesteigert werden. Mg^{++} -Ionen aktivieren nur die l-Peptidase. Die Geschwindigkeit der d-Spaltung bleibt in jedem Falle weit hinter der der l-Spaltung zurück. — (Naturwiss. 29, 365 [1941].) (245)

Der amorphe Charakter des Glykogens.

Hierüber wurde auf Seite 310 ein Referat nach einer Arbeit von *K. H. Meyer* u. *M. Fuld*, Helv. chim. Acta 24, 375 [1941], gebracht. Es sei darauf hingewiesen, daß *H. Staudinger*, Freiburg i. Br., dazu begründete Prioritätsansprüche stellt, welche in Naturwiss. 29, 364 [1941] veröffentlicht sind. Mit Recht wird das Nichtzitieren seiner Arbeiten bemängelt. (236)

Herabsetzung der toxischen Wirkung reinen Sauerstoffs²⁾

Werden Meerschweinchen bis zu 20 min einem O_2 -Druck von 4,5 at ausgesetzt, so bekommen sie außerordentlich heftige tonisch-klonische Krämpfe, die nach einiger Zeit wieder zurückgehen; längerer Aufenthalt in der Druckkammer ist tödlich. Durch parentale Zufuhr von Redoxsystemen gelang es *Farr*, Patholog. Inst. der Universität Würzburg, die toxische O_2 -Wirkung auszuschalten oder zum mindesten abzuschwächen. Verwandt wurden Lactoflavin, Nicotinsäureamid und Glutathion, die auch in großen Mengen gut vertragen werden. Die Wirkungsweise ist noch ungeklärt. — (Klin. Wschr. 20, 763 [1941].) (248)

Warum sind Rhabarberblätter giftig?

Eine Tabelle mit der Angabe des Vitamin-C-Gehaltes verschiedener Lebensmittel hat eine Berufsgenossenschaft in einem Merkblatt „Infektionsschutz und Ernährung“ herausgegeben, aus der u. a. hervorgeht, daß Rhabarbersalat recht reich an C-Vitamin ist. Diese Angabe könnte augenblicklich zu einer allgemeineren Verwendung der Rhabarberblätter für die menschliche Ernährung führen, sei es als Spinat oder als Salat. Es sei daher an die Warnung des Reichsgesundheitsamtes vom Jahre 1940 erinnert, wonach der Genuß von Rhabarberblättern schwere Gesundheitsschädigungen, ja den Tod herbeiführen kann, wenn nicht zuvor durch Kochen u. dgl. die schädigenden Stoffe entfernt sind, wobei dann freilich auch ein großer Teil des C-Vitamins zerstört würde.

Diese Warnung ist nun so berechtigter, als neuerdings wieder ernsthafte Erkrankungen und Todesfälle vorgekommen sind und das Reichsgesundheitsamt durch in der Zwischenzeit ausgeführte Versuche die gesundheitsschädigende Wirkung des Rhabarberspinates erneut bestätigt hat.

Kompott oder Marinaden aus den Stielen des Rhabarbers sind bekanntlich unschädlich. Nun ist aber der Oxalsäuregehalt in Blattstielen und Blattspreiten annähernd gleich, so daß heute noch nicht feststeht, was eigentlich das wirksame Prinzip bei den Vergiftungen mit Rhabarberspinat ist. — (Reichsgesundheitsblatt 1941, Seite 35, frühere Literatur: Reichsgesundheitsblatt 1940, Seite 675, *Rubener*, Reichs-Gemüse- und Obstmarkt, Amtsblatt der Reichsstelle für Gemüse und Obst, 2. Jahrg., Nr. 143, vom 23. Juni 1917, *Rost* in Handbuch der Lebensmittelchemie von *Bömer*, *Juckenack* u. *Tilmans*, Bd. 1, S. 1062ff., 1933.) (239)

Bildung von Essigsäure aus CO_2 und H_2 durch anaerobe Bakterien

stellte *T. Wieringa* fest bei Versuchen, die aus CO_2 und H_2 Methan bildenden Bakterien rein zu gewinnen. Die Essigsäure entsteht bei einem optimalen pH um 8—8,5 nach der Gleichung $4 H_2 + 2 CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2 H_2O$ oder in Gegenwart von Natriumbicarbonat nach: $3 NaHCO_3 + 4 H_2 \rightarrow CH_3COONa + 4 H_2O + Na_2CO_3$. In Rohkulturen wird die Essigsäure dann weiter zu Methan vergoren, das vielleicht nur auf diesem Wege entsteht. Es gelang, den *Clostridium aceticum* genannten Essigbildner rein zu züchten, u. zw. auf einem Nährboden aus $\frac{2}{3}$ Malzextraktagar und $\frac{1}{3}$ eines mittels $NaHCO_3$ -Lösung hergestellten Extraks aus Grabenschlamm, der das Bakterienwachstum selbst in dem nährstoffreichen Malzextrakt stark fördert. Offenbar gibt es im Schlamm einen Wuchsstoff, dessen Wirkungsweise noch zu klären ist. Er wird beim Kochen zerstört und durch Ca -Salze, z. B. $CaCl_2$, aus dem Extrakt gefällt, kann aber noch nicht rein dargestellt werden. — (Brennstoff-Chem. 22, 161 [1941].) (239)

²⁾ Vgl. hierzu *Becker-Freytag*, diese Ztschr. 53, 375 [1940].

Ein Verfahren zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffölen durch Extraktion mit 2-Fluor-pyridin

(100—300 Vol.-%) bei — 10° bis Raumtemperatur entwickelt *E. Terres*, während bisher nur heterocyclische Fluorverbindungen dafür verwandt wurden. Aus paraffinölfreiem Schmieröldestillat erhält man so ein Raffinat, das hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Das 2-Fluor-pyridin ist den besten selektiven Lösungsmitteln, flüssigem SO_2 und Furfurol, vergleichbar, erfordert aber keine Druckgefäß wie SO_2 und nicht Temperaturen von 60—90° wie Furfurol. — (D. R. P. 707710, Kl. 23b, Gr. 2₀₁, vom 4. 4. 1939, ausg. 1. 7. 1941.) (233)

Physikalische Verfahren zur Getreidebehandlung.

Nach 5 min langer Bestrahlung bei 2537 Å soll Getreide gegen schädliche Eiulflüsse immun gemacht werden. Infrarote Strahlen sollen schädliche Insekten bei 55° vernichten, ohne daß die chemisch-biologischen Eigenschaften der Körner angegriffen werden. — (Intern. Landwirtsch. Rdsch., Agrartechn. [Rom] 31, 419 [1940]; 32, 24 [1941].) (224)

Radioaktiver Phosphor

wurde von *W. J. Henderson* u. *U. S. Jones* von der Purdue University benutzt, um die Festlegung von Phosphaten durch verschiedene Böden zu untersuchen. Es ergab sich, daß Kaliummonophosphat durch die Wassermenge, die $2\frac{1}{2}$ " Regenfall entsprach, je nach der Bodenart $1\frac{1}{4}$ —4" tief eingewaschen wurde. Ein Zusatz von Chlorkaliu m ließ den radioaktiven Phosphor tiefer in den Boden eindringen. Eine ebenfalls mit Hilfe der Radioaktivität durchgeführte Untersuchung der Bewegung des Kaliums im Boden ergab, daß bei einer Zufuhr von Wasser, die einem Regenfall von $2\frac{1}{2}$ " entsprach, nur 5% des angewandten Chlorkaliums tiefer als $4\frac{1}{2}$ cm eindrangen. — (Soil Sci. 51, 283 [1941].) (226)

Eine ernährungsphysiologische Station

am Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation, Berlin, ist unter Leitung von Dr. *A. Hock* geschaffen worden, damit das Gärungsgewerbe, insbes. die Brauereien und Brennereien, aber auch die Stärkefabriken, als Großerzeuger wertvoller Eiweißkraftfuttermittel, wenigstens an einem gärungstechnologischen Institut in Deutschland die Möglichkeit zu systematischen Tierversuchen haben. Die Station verfügt zurzeit über rd. 500 Versuchstiere, vorwiegend Ratten und Kaninchen; für ihre Pflege und Beobachtung sorgen 1 Laborantin, 2 Laboratoriumsfrauen und 1 Lehrling. Die erste Mitteilung, die soeben erschienen ist, behandelt die Frage: Inwieweit kann Fischmehleweiß durch Hefeeiweiß in der Tierernährung ersetzt werden? — (Wschr. Brauerei 58, 163, 164 [1941].) (238)

Eine Reichsarbeitsgemeinschaft für Schädlingsbekämpfung

ist anlässlich einer Tagung des Fachausschusses der Desinfektoren und Schädlingsbekämpfer im Fachamt „Freie Berufe“ der DAF gegründet worden. Es sollen darin die einwandfreien Schädlingsbekämpfungs-Betriebe unter Führung der DAF und Aufsicht der zuständigen Ministerien zusammengefaßt werden zum Zwecke der Auslese, Aus- und Fortbildung und des planmäßigen Einsatzes. Die Reichsarbeitsgemeinschaft wird ein gemeinnütziges Unternehmen sein und wird 12 Gauarbeitsgemeinschaften bilden. (218)

Eine Prinz-Eugen-Stiftung für Studierende der Südoststaaten

wurde von der Südost-Europa-Gesellschaft errichtet, wobei der neuernannte Präsident, Reichsleiter *Baldur von Schirach*, bekanntgab, daß diese Studienstiftung begabten Angehörigen der Südoststaaten, welche die normalen Voraussetzungen zur Einschreibung an einer Deutschen Hochschule erfüllen, für ein Studium als ordentliche Hörer an einer Wiener Hochschule zur Verfügung stehen soll. — (Klin. Wschr. 20, 752 [1941].) (244)

Arrhenius-Preis der Akademischen Verlagsgesellschaft.

Anlässlich des 25jährigen Bestehens dieses Verlages wurde seinerzeit bei der Universität Leipzig eine Stiftung in Höhe von 10000,— RM. errichtet, deren Zinsertrag in erster Linie an deutsche Forscher für eine hervorragende Leistung auf die drei Hauptgebiete Physik, Geophysik und physikalische Chemie in jährlichem Wechsel verteilt wird (gegebenenfalls auch auf Astrophysik).

Den diesjährigen Preis erhielt, wie bereits mitgeteilt, für seine Arbeiten über die Trennung von Isotopen Prof. Dr. *K. Clusius*, München. (246)

Veränderungen im Fachschrifttum.

Die Redaktion der „Zeitschrift für physikalische Chemie“, die bisher von Prof. *K. L. Wolf*, Halle, Prof. *G. Joos*, Göttingen, und Prof. *Bonhoeffer*, Leipzig, geführt wurde, ist von Prof. *K. Clusius*, München, u. d. Prof. *K. Wagner*, Darmstadt, übernommen worden. (229)