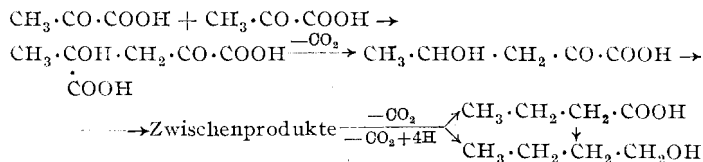


genommen — an vorausgegangenen Experimentaluntersuchungen *Neubergs*<sup>77)</sup> über den Mechanismus der Buttersäure-Gärung, umso mehr, als bei dieser die gleichzeitige Entstehung der Nebenprodukte Capron-, Capryl- und Caprinsäure (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>) nachgewiesen war.

Die Deutung des Mechanismus der Buttersäure- und der verwandten Butanol-Gärung erfolgte im wesentlichen nach folgendem Schema



das durch die leichte Vergärbarkeit des Aldols der Brenztraubensäure (zu Buttersäure) noch besonders gestützt wurde. Neuere Versuche *Peldáns*<sup>78)</sup> bestätigten im wesentlichen die *Neubergs*che Auffassung. Die von der *Khuyver*-Schule<sup>54,79)</sup> vertretene Ansicht, daß die Kondensation erst auf der Stufe des Acetaldehyds erfolge, hat sich als unwahrscheinlich erwiesen, da 1. Acetaldol als Zellgift nicht vergoren wurde, 2. Acetaldehyd — im Gegensatz zu den älteren Angaben *Neubergs* — sich nicht mit Sulfid abfangen ließ, und 3. die verwendeten Buttersäure-Bakterien carboxylase-frei waren. Das Prinzip der Aldol-Kondensation wird hierdurch natürlich nicht berührt.

Einen erheblichen Fortschritt in der Frage des feineren Reaktionsmechanismus der Fettsynthese bedeuten neuere Untersuchungen von *Reichel* u. *Schmid*<sup>80)</sup>, wonach im Gegensatz zu den höheren gesättigten Aldehyden, die nur zu Säuren gleicher C-Zahl dehydriert werden, höhere ungesättigte Aldehyde durch den „Fettpilz“ *Endomyces vernalis* in Säuren höherer C-Zahl umgewandelt werden, was durch Ermittlung der Äquivalentwerte experimentell wahrscheinlich gemacht wurde.

So wurde bei Hexadienal CH<sub>3</sub>·(CH:CH)<sub>2</sub>·CHO (Mol.-Gew. 96) ein durchschnittlicher Äquivalentwert von 307 gefunden, was einer Kondensation von 3 Molekülen entspricht (Mol.-Gew. der Stearinsäure = 284). Octatrienal (Mol.-Gew. 122) lieferte als Äquivalentwert 266, d. h. hier hatte offenbar eine Verkettung von 2 Molekülen stattgefunden. Versuche mit Crotonaldehyd und Acetaldol (Mol.-Gew. 70 bzw. 88) ergaben, daß von diesen Substanzen anscheinend 3—4 Moleküle zusammengetreten waren (Äquivalentwerte 224 bzw. 282).

Wenngleich sich endgültige Aussagen erst nach Isolierung der betreffenden Säuren machen lassen werden, scheint

<sup>77)</sup> C. Neuberg u. Arinstein, Biochem. Z. 117, 269 [1921].

<sup>78)</sup> Ebenda 309, 108 [1941].

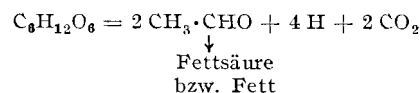
<sup>79)</sup> Ergebn. Enzymforsch. 4, 230 [1935].

<sup>80)</sup> Biochem. Z. 300, 274 [1939].

hier doch ein beachtlicher neuer Gesichtspunkt für den feineren Mechanismus der Kondensation vorzuliegen, der zu einer Revision gewisser Stufen des Schemas der Tab. 7 Anlaß geben dürfte. Nach der eindeutig festgelegten Mitwirkung eines — auch aus Hefe isolierten — Enzyms Aldolase<sup>81)</sup> beim Zucker-Auf- und -Abbau (2 C<sub>3</sub> ⇌ C<sub>6</sub>) bestehen gegen die Annahme analoger Kondensation mit Malonsäure, Decarboxylierung und katalytischer Hydrierung Stearinsäure erhalten wurde.

In diesem Zusammenhang verdient die Tatsache Erwähnung, daß R. Kuhn u. Mitarb.<sup>82)</sup> 1937 nach dem gleichen Prinzip bei gewöhnlicher Temperatur erstmals die Totalsynthese der Stearinsäure durchführen konnten. Bei Einwirkung von Piperidinsalzen auf Crotonaldehyd (*Knoevenagel*-Reaktion) entstand neben Octatrienal und Dodekapentaenal auch Hexadekaheptaenal, aus dem nach analoger Kondensation mit Malonsäure, Decarboxylierung und katalytischer Hydrierung Stearinsäure erhalten wurde.

Nach *Fink*<sup>83)</sup> kann man der Fettsbildung aus Zucker folgende einfache — schon bei der Eiweiß-Synthese (Abschn. III, 2) bewährte — Bilanzgleichung zugrunde legen:



wonach auf 100 g Glucose eine Ausbeute von 32 g Fettsäure zu erwarten wäre, die in Versuchen mit *Endomyces* auch nahezu erreicht wurde<sup>76)</sup>. Daß tatsächlich der Fettsbildung aus Kohlenhydrat ein Abbau des Zuckermoleküls, im wesentlichen nach dem Schema der Tab. 7 vorausgeht, erscheint weiterhin belegt durch Versuche an *Endomyces*, in denen Brenztraubensäure, Milchsäure, Glycerin, Acetaldehyd oder Alkohol als Ausgangsmaterial der Fettsynthese zu fungieren vermochten<sup>76)</sup>. Ähnliche Befunde liegen auch für Hefen (einschließlich *Torula*) vor, wo sich Alkohol und Essigsäure als die besten Fettsbildner erwiesen<sup>83,84)</sup>.

Die in zahlreichen Versuchen an Mikroorganismen immer wieder bestätigte Tatsache, daß sich das im Vergleich zu Zucker doch wasserstoff-reichere Fett in größerer Menge nur unter extrem aeroben Bedingungen bildet, ist wohl wieder energetisch bedingt: in der obigen Gleichung<sup>85)</sup> tritt ja neben CO<sub>2</sub> auch Wasserstoff auf, dessen Oxydation wohl erst die Voraussetzung für den Reaktionsablauf in Richtung Fettsynthese schafft.

Eingeg. 26. Juni 1942. [A. 30.] (Schluß folgt.)

<sup>81)</sup> Vgl. Zusammenfassung von O. Meyerhof, Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmacol. 39, 10 [1937].

<sup>82)</sup> R. Kuhn, Grundmann u. Trischmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248, IV [1937]; vgl. auch R. Kuhn, diese Ztschr. 50, 703 [1937].

<sup>83)</sup> H. Fink, Haehn u. Hoerbuerger, Chemiker-Ztg. 61, 689, 723, 744 [1937] (Zusammenfassung). <sup>84)</sup> I. Smedley-McLean, Ergebn. Enzymforsch. 5, 285 [1936].

<sup>85)</sup> Vgl. auch eine ähnliche Bildungsgleichung von E. P. Terroine u. Bonnet, Bull. Soc. Chim. biol. 9, 588 [1927].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Bestimmung der Nicotinsäure (Antipellagra-Vitamin) in Pflanzen\*)

Von H. ROTH und PH. SCHUSTER,

Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie A.-G.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Nicotinsäure (Pyridin-β-carbonsäure) bzw. ihr Amid ein weiteres Vitamin des B-Komplexes ist. Sie ist in der Natur weit verbreitet. Die Pflanzen enthalten sehr unterschiedliche Mengen. Neben der Bedeutung als Pellagrasschutzstoff und der Schlüsselstellung zwischen den Vitaminen B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> beim Ablauf der Redoxketten im Kohlenhydratabbau [Acetylanen: inpyrophosphat — Di- und Triphosphopyridinnucleotid (Coenzym) — Warburg'sches Atmungsferment] hat die Nicotinsäure auch Wachstumswirkung bei Ratten und gewissen Bakterien, wie z. B. Staphylokokken, Streptokokken und bestimmten Milchsäurebakterien.

Die Bestimmungsmethoden beruhen im wesentlichen auf zwei Farbreaktionen.

1. Nach E. Vongerichten entstehen aus Pyridin und 2,4-Dinitro-1-chlor-benzol Pyridiniumsalze, die durch Alkali in gelbrot gefärbte Derivate des Glutaconaldehyds aufgespalten werden. 2. Bei der Reaktion von W. J. König bildet sich nach Aufspaltung des Pyridinringes mit Bromcyan und anschließende Kupplung mit einem primären oder sekundären Amin ein gelber bis gelbgrüner Farbstoff (wahrscheinlich ein Glutaconderivat).

\*) Ausführlich Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 5, 406 [1942].

Bei Versuchen über die Brauchbarkeit der beiden Reaktionen wurde der Bromcyanmethode der Vorzug gegeben, da mit Dinitrochlorbenzol Schmelzen hergestellt werden müssen, was für Serienuntersuchungen zu zeitraubend ist. Die Bromcyanmethode ist schneller durchführbar. Picolinsäure und Pyridinderivate mit fünfwertigem Stickstoff, wie das Triгонellin (N-Methylnicotinsäure), werden nicht miterfaßt.

Die in der Literatur teils für biologische Untersuchungen, teils für farblose oder schwach gefärbte Pflanzenauszüge beschriebenen Verfahren konnten für Untersuchungen an stark gefärbtem Pflanzenmaterial nicht benutzt werden.

Die Versuche haben gezeigt, daß 1. aus nicht weitestgehend gereinigten Auszügen die Farbreaktion beeinflussende Substanzen mit ausgeschüttelt werden und 2. die Beständigkeit der Farbe in hohem Maße von Zeit, Temperatur, der Salzkonzentration und Darstellungsart des Bromcyans abhängig ist. Unter einer größeren Zahl von Aminen, die bei der Bromcyanreaktion mit organischen Lösungsmitteln ausschüttelbare Farbstoffe bilden, bewährte sich das von Bandier u. Hald vorgeschlagene „Metol“ (p-Methylamino-phenolsulfat) am besten, da es den Farbstoff rasch entwickelt, der etwa 1 h beständig ist.

Von einer getrennten Bestimmung der Nicotinsäure und des Amids wurde abgesehen. Im Analysengang wird das Amid nach Hydrolyse in Nicotinsäure übergeführt und als solche bestimmt. Die Desamidierung erfolgt gleichzeitig mit der Aufspaltung des Eiweißes, an das der größere Teil der Nicotinsäure bzw. des Amids gebunden ist. In Weizen wurden nach Dialyse wie auch nach Abtrennung des Eiweißes mit Metaphosphorsäure 16% freie Nicotinsäure bzw. Amid gefunden. Die alkalische Hydrolyse — mit Natronlauge — ist der sauren vorzuziehen, da beim Neutralisieren des barytalkalischen Hydrolysates mit Schwefelsäure die Nicotinsäure vom Bariumsulfat z. T. adsorbiert wird.

Nach dem Ausfällen von Begleitstoffen mit Metaphosphorsäure wird zur weiteren Vorreinigung die kongosaure Lösung mit einem Chloroform-Butylalkohol-Gemisch ausgeschüttelt, wobei ein beträchtlicher Teil der Farbstoffe in das Gemisch übergeht, während die Nicotinsäure in der wäßrigen Lösung zurückbleibt.

Zu Getreidekörnerauszügen zugesetzte Substanzen, wie Pyridin, Nicotin,  $\beta$ -Indol und Pyrrol, die alle die Farbreaktion beeinflussen können, lassen sich auf diese Weise abtrennen.

Die so vorgereinigten wäßrigen Lösungen sind für eine colorimetrische Bestimmung noch zu stark gefärbt. Verschiebt man das  $p_H$  auf 3,5, läßt sich die Nicotinsäure in ein Chloroform-Butylalkohol-Gemisch (1:1) ausschütteln. Um die gesamte Nicotinsäure in das Gemisch überzuführen, wären etwa 10 Ausschüttelungen nötig. Da aber unabhängig von der Konzentration (in gewissen Grenzen) prozentual gleiche Ausbeuten erhalten werden, kann man sich mit einmaliger Ausschüttelung begnügen, wobei etwa die Hälfte der Nicotinsäure in das Gemisch übergeht. Diese Vereinfachung macht es allerdings erforderlich, unter gleichen Bedingungen eine Standard-Nicotinsäurelösung mitzubehandeln, deren Farbstärke zur Berechnung dient. Obgleich auf diese Weise nur ein Teil der tatsächlich vorhandenen Nicotinsäure erfaßt wird, erhält man stets gut reproduzierbare Werte, wenn das  $p_H$ , das Volumen der Lösung und des Gemisches sowie das Gemischverhältnis innerhalb einer Versuchsreihe genau gleichgehalten werden.

Die nun erforderliche Überführung der Nicotinsäure aus dem Gemisch in Wasser gelingt vollständig mit alkalischem Phosphatpuffer, der man noch eine Ausschüttelung mit saurem Phosphatpuffer folgen läßt, um gleichzeitig die Lösung für eine letzte Reinigung mit frisch gefälltem Bleisulfid anzusäuern.

Mit dem beschriebenen Arbeitsgang gelang es, aus verhältnismäßig konzentrierten, durch Chlorophyll und Antocyane bzw. deren Abbauprodukte tief gefärbten Hydrolysaten bei den bisher untersuchten Pflanzen farblose, zur Bestimmung im Stufenphotometer fertige Auszüge zu erhalten.

Die Abhängigkeit des Farbwertes von den bereits genannten Faktoren macht es notwendig, die Vergleichslösung bei einer Versuchsreihe von Beginn an gleich den Proben zu behandeln; dadurch wird, wie die Praxis gezeigt hat, eine große Zahl von Fehlerursachen gleichzeitig ausgeschaltet.

Die quantitative Erfassung der freien und gebundenen Nicotinsäure bzw. des Amids konnte einerseits durch Zusatzversuche, andererseits durch die Verfolgung der Eiweißhydrolyse (Dialyse und Eiweißfällung) nachgewiesen werden. Die Spezifität der Methode wurde an einer großen Zahl von Aminosäuren, Amiden, Aminen und Peptiden, ferner Pyridin, Coniin,  $\beta$ -Indol, Pyrrol, Chinolin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin und Nicotin in wäßriger Lösung geprüft. Färbungen traten nur bei Pyridin und Nicotin auf. War gleichzeitig Nicotinsäure zugegen, so verstärkten außerdem noch  $\beta$ -Indol und Pyrrol die Farbreaktion der Nicotinsäure. Wie schon gesagt, gelang es, auch diese vier Substanzen während des Analysenganges abzutrennen. Damit ist für alle bisher untersuchten Pflanzen die Spezifität der Methode weitgehend erwiesen. Die Genauigkeit der Methode beträgt  $\pm 3\%$ .

Im Rahmen der Untersuchungen über den Qualitätsstoffgehalt und die Düngung hat sich das Verfahren seit längerer Zeit bestens bewährt. In der Übersicht wird der Gehalt einiger Ernteprodukte an dem Antipellagra-Vitamin gebracht:

Gehalt einiger Ernteprodukte an Antipellagra-Vitamin.

Probe	mg Nicotinsäure	
	in 100 g Frischmasse	in 100 g Trockenmasse
Weizen (Körner) .....	5,26	5,82
Roggen (Körner) .....	3,0—5,0	3,35—5,60
Hafer (Körner) .....	1,70	1,98
Mais (Körner) .....	1,38	1,59
Buchweizen (Körner) .....	1,03	1,14
Hirse (Körner) .....	3,00	3,30
Buschbohnen (Samen) .....	3,70	4,07
Sojabohnen (schwarze Samen) .....	0,95	1,14
Spinat-Blätter .....	0,50	5,10
Spinat-Blätter (Neuseeländer) .....	0,16	2,25
Kopfsalat-Blätter .....	0,23	4,23
Kohlrabi-Knollen .....	0,05	0,58
Blumenkohl (Blume) .....	0,13	1,33
Rotkraut-Blätter .....	0,14	1,90
Rote-Rüben-Knollen .....	0	0
Karotten-Wurzeln .....	0,25	2,19
Grüne Bohnen .....	0,13	1,46
Tomaten .....	0,15	2,17
Gurken .....	0	0
Zwiebeln .....	0	0
Kartoffel-Knollen .....	0,75	3,00
Rüben (vor der Blüte) .....	0,52	4,40
Rapko (vor der Blüte) .....	0,53	3,68
Roggenpflanzen (vor Ährenschieben) .....	0,43	2,41
Erdbeeren .....	0,13	1,58
Johannisbeeren, rot .....	0,07	0,45
Tabak .....	0,35	2,50

Eingeg. 9. Dezember 1942. [A. 42.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der T.H. Breslau Eröffnung am 1. Dezember 1942.

Die Reihe der Ausprachen anläßlich der feierlichen Übergabe des neuen Forschungsinstitutes, das von der Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hirschberg i. Riesengeb., als Außeninstitut der Technischen Hochschule Breslau zur Verfügung gestellt wurde, eröffnete Präsident R. E. Dörr, Generaldirektor der Phrix Werke A.-G.<sup>1)</sup> Die Zweckbestimmung des neuen Instituts besteht in Forschung und Lehre — Zweckforschung und Grundlagenforschung, Industrieforschung und Hochschulforschung sollen sich hier verschmelzen. Das Institut soll damit Quelle neuer Gedanken und Ausbildungsstätte für den Nachwuchs der Kunstfaserindustrie sein. Die Bedeutsamkeit der Neugründung erhellt am besten daraus, daß die Möglichkeiten der Cellulose-Faser bei weitem noch nicht erschöpft sind und die vollsynthetischen Fasern an Bedeutung gewinnen werden. Eine der Hauptaufgaben der künftigen Entwicklung wird die Verbreiterung der Rohstoffgrundlage für alle Fasern bilden. Der Rektor der T. H. Breslau, Prof. Dr. Ferber, nahm dann das Institut in den Kreis der bereits bestehenden Forschungseinrichtungen auf und gab einen kurzen Bericht über die Entwicklung der Hochschule seit ihrer Gründung. Prof. Dr. Mentzel, stellvertr. Präsident des Reichsforschungsrates, beleuchtete dagegen die Organisation der Forschung und den Anteil von Hochschule, Industrie und Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Das neue Institut sei ein Zeichen einer neuen Entwicklungsperiode, indem sich in ihm Hochschule und Industrie zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammengeschlossen haben.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Chem. Technik 15, 93 [1942].

Dr. K. Lauer, Leiter des neuen Instituts: *Die synthetischen Fasern, ein Problem der gesamten Naturwissenschaften.*

Der Aufbau der natürlichen und künstlichen Fasern, der uns Kunstfasertechnik besonders interessiert, hat fraglos mit dem Cellulose-Molekül als Grundelement zu rechnen; auch auf diesem Gebiet hat sich also der klassische Molekülbegriff als Arbeits-hypothese durchaus bewährt. Die Röntgenoptik hat nun zwar den mehr oder weniger kristallinen Bau der Fasern erkennen lassen, doch sind die quantitativen Aussagen durchaus unbefriedigend. Neben das statische Formelbild des Cellulose-Moleküls und die statischen Bilder der Lösungen und Fasern muß daher eine dynamische Formulierung treten, die vor allem die Vorgänge kennen und beherrschen läßt, die die Teilnahme des Technikers in besonderem Maße erwecken, nämlich die Vorgänge beim Lösen, Koagulieren und Verstrecken, und die insbes. Erkenntnisse bringen soll über die Vorgänge, die während chemischer und physikalischer Beanspruchungen der Einzelfaser für die Veränderungen ihrer Eigenschaften maßgebend sind. Wie der moderne Chemiker nicht nur mit den Methoden der klassischen Chemie als Handwerkszeug sein Auslangen findet, sondern die technischen Hilfsmittel aller Wissenschaftszweige einschl. Mathematik, Statistik und Tierexperiment heranziehen muß, um das dynamische Geschehen des technisch-chemischen Ablaufes zu ermitteln, so muß die geistige Zusammenschau aller Erscheinungen und Vorgänge von den allgemeinen Gesetzen der Naturwissenschaften bestimmt sein. Für das Ergebnis unserer Arbeiten wird entscheidend sein, ob es gelingt, streng gültige dynamische Vorstellungen für das so außerordentlich komplizierte Gebiet der hochpolymeren Faser zu entwickeln. Nur bei Einsatz aller Einzeldisziplinen der gesamten Naturwissenschaften wird eine Lösung möglich sein.