

Der leichte Anstieg in der Färbung bei höherer SiO_2 -Konzentration ist — wie weitere Versuche zeigten — nicht der zugesetzten SiO_2 -Menge, sondern dem jeweiligen Volumen proportional, so daß anzunehmen ist, daß die geringfügige Erhöhung auf einer eingeschleppten Verunreinigung beruht.

Somit kann gesagt werden, daß die P_2O_5 -Bestimmung auch in Gegenwart von Kieselsäure in praktisch allen vorkommenden Fällen durchgeführt werden kann. Außer den drei oben genannten Reagenzien wird nur noch Citronensäure-Lösung 20proz. benötigt.

Arbeitsweise:

Zu 20 cm^3 der zu untersuchenden Lösung gibt man nacheinander 0,1 cm^3 Citronensäure-Lösung, 0,4 cm^3 Bisulfit-Lösung, anschließend 0,8 cm^3 Ammoniummolybdat-Lösung und 0,8 cm^3 Metol-Lösung. Als Vergleichslösung nimmt man 20 cm^3 dest. Wasser mit denselben Zusätzen. Dann läßt man 30 min stehen. Danach wird im Spektralbereich des Filters S 72 (beim Pulfrich-Photometer) mit der Photometerlampe in 50 oder 250 mm-Schicht (letztere in Mikroküvette) gemessen. Aus der am Photometer abgelesenen Extinktion errechnet sich der Gehalt zu:

$$\begin{aligned} \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{50} \cdot 0,0770 \\ \text{und } \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{250} \cdot 0,0154. \end{aligned}$$

Eingeg. am 5. April 1949. [A 211]

Über das Kaffearoma

In dieser Zeitschrift 62, 33 [1950] findet sich die Bemerkung: „ α -Furfurylmercaptan, einer der wichtigsten Duftstoffe des gerösteten Kaffees, wird unter der Bezeichnung „Coffee-Captan“ von der Cargille Scientific Inc., New York, in den Handel gebracht“ . . .

Diese Verwendung des α -Furfurylmercaptans ist schon lange bekannt, und zwar durch die Arbeiten über das Kaffearoma, die von 1920–30 auf Veranlassung und mit Unterstützung der Internationalen Nahrungs- und Genußmittelgesellschaft, Schaffhausen, von den Unterzeichneten durchgeführt wurden. Das Furfurylmercaptan für sich allein ist selbstverständlich noch kein Kaffearoma, sondern eine der sehr zahlreichen Komponenten desselben. Eine genaue Untersuchung dieser natürlichen Aromastoffe führte zur Herstellung eines künstlichen Kaffearomas, das von der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden unter der Bezeichnung „Coffarom“ schon seit Jahren in den Handel gebracht wird. Über dieses Gebiet findet sich eine umfangreiche Patentliteratur; auf einige sei im folgenden hingewiesen:

- 1) Herstellung von Mercaptanen der Furfuryl-Reihe; E. P. 286152 (Chem. Zbl. 1928, II, 2405).

- 2) Gewinnung der Aromastoffe aus geröstetem Kaffee; DRP. 457266, Kl. 53d (Chem. Zbl. 1928, I, 2024).
- 3) Gewinnung von künstlichem Kaffearoma; Aust. P. 4448/1926 (Chem. Zbl. 1928, II, 117).
- 4) Herstellung von Furfurylmercaptan. AP 1715795 (Chem. Zbl. 1929, II, 2502).

Im Chem. Zbl. 1927, I, 2613 findet sich z. B. folgender Auszug aus einem englischen Patent:

„Herstellung von Kaffee-Ersatzmitteln. Die arom. Bestandteile von geröstetem Kaffee werden künstlich hergestellt, indem man S-Verbindungen, Mercaptane, α -Oxysulfide oder Disulfide, die in geröstetem Kaffee gefunden wurden, für sich allein oder mit in geröstetem Kaffee enthaltenen N- oder O-Verbindungen vermischt. Der Geruch der Mischung kann durch Behandlung mit H_2S verändert werden. Sie dient als Zusatz zu Kaffee-Ersatzmitteln wie Kornkaffee oder zur Aromatisierung von Nahrungsmitteln. (E. P. 260960 vom 22. 9. 1926; Auszug veröff. 31. 12. 1926 Prior. 4. 11. 1925). Internationale Nahrungs- und Genußmittel A.G. Schaffhausen, Schweiz“.

Weiter finden sich in Friedländers „Teerfarbenfabrikation“ Bd. 16, I, S. 547 und 549 die DRP. Nr. 484244 und Nr. 485138 vom 17. Dezember 1926 und 3. Juli 1927 der Internationalen Nahrungs- und Genußmittel-A.G., Schaffhausen/Schweiz, im Wortlaut wiedergegeben; dabei wird im letzten Absatz der ersteren Patentschrift folgendes angeführt:

„. Das Furfuryldisulfid hat ebenso wie das Furfurylmercaptan in konzentriertem Zustand einen äußerst unangenehmen Geruch; in sehr verdünntem Zustand erinnert der Geruch an Kaffee. Die Präparate sollen zur Herstellung von synthetischem Kaffearoma verwendet werden, was man durch Zumischung geeigneter anderer Produkte, vor allem von Aldehyden und α -Diketonen, erreichen kann“.

Als Erfinder sind genannt: Dr. H. Staudinger, Freiburg und Dr. T. Reichstein, Zürich.

In weiteren Patenten ist die Darstellung der Umsetzungsprodukte von Furfuryl-2-mercaptan mit Furfuryl, mit Acetylpropionyl und mit Methyläthylacetaldehyd für denselben Zweck geschützt (Internationale Nahrungs- und Genußmittel-A.G. Schaffhausen/Schweiz, Schw. Pat. 130605 (Zus. z. Schw. P. 128720); 130606; 130607, alle vom 16. 9. 1926; (D. Prior v. 4. 11. 1925; ferner die von Oxymethylfurfuryl-2-mercaptan mit Acetylpropionyl (Schw. P. 130608 gleichen Datums). Alle diese Produkte spalten sich wieder leicht in ihre Komponenten, besonders bei Zusatz von Keton- oder Mercaptan-Reagenzien.

T. Reichstein

(Chem. Institut, Basel/Schweiz)

H. Staudinger

(Chem. Institut, Freiburg/Br.)

Eingeg. am 20. März 1950.

[A 262]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Februar 1950

K. E. SCHULTE, München: Beitrag zur Chemie der verzweigten Monocarbonsäuren.

Zur Charakterisierung verzweigt-kettiger aliphatischer Säuren ist die Untersuchung monomolekularer Oberflächenfilme mit Erfolg herangezogen worden. Die Größe des minimalen Flächenbedarfs gestattet Aussagen über die Konstitution verzweigt-kettiger Säuren. Für α -alkylverzweigte Stearinsäuren bestimmte G. Weitzel¹⁾ den minimalen Flächenbedarf und fand mit zunehmender C-Zahl der Seitenkette steigende Werte, und zwar nimmt der Flächenbedarf relativ rasch von C_7 bis C_8 , langsamer von C_8 bis C_9 zu und weist ab C_9 einen konstanten Wert auf. Auch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der durch H-Ionen katalysierten Veresterung der verzweigt-kettigen Säuren mit Methanol läßt Rückschlüsse auf die Länge und Stellung der Seitenkette zu. Für die k-Werte der α -alkylverzweigten Stearinsäuren wurde verglichen mit der nicht verzweigten Säure eine Abnahme von k gefunden, wenn die Seitenkette bis 2 C-Atome enthält, während eine weitere Verlängerung der Seitenkette keine weitere Abnahme bedingt. Eine Methylgruppe in β -Stellung übt einen größeren Einfluß auf k aus als eine solche in α -Stellung, während der k-Wert durch eine Äthylgruppe in β -Stellung weniger als durch eine solche in α -Stellung beeinflusst wird. Eine Methyl- und Äthyl-Substitution am C_4 oder an einem von der Carboxyl-Gruppe weiter entfernten C haben keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung. Es ist also durch die Messung von k möglich, zu entscheiden, ob eine Methyl- oder Äthylgruppe am α - oder β -C-Atom oder an einem von der Carboxyl-Gruppe entfernter liegenden C sitzt und ob die Seitenkette in α - oder β -Stellung aus einem oder mehreren C-Atomen besteht. J. Cason²⁾ fand bei der Untersuchung der Hydrolyse der Säureamide methylsubstituierter Monocarbonsäuren mit 18 und 24 C-Atomen die gleiche Gesetzmäßigkeit. Gleichzeitige Methyl-Substitution am α - und β -C-Atom beeinflusst k stärker als eine Methyl-Gruppe an einem der beiden C alleine. Eine quantitative Bestimmung verzweigt-kettiger Fettsäuren in einem Säuregemisch ist mit Hilfe dieser reaktionskinetischen Messungen nicht möglich. Für eine qualitative Deutung des Zusammenhangs von Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution kann außer einem sterischen Effekt die Deformation der Ladungsverteilung bedingt durch den positivierenden Einfluß der Kohlenwasserstoffreste bzw. die von H. A. Smith³⁾ postulierte Chelatringbildung bei aliphatischen Säuren mit mehr als 4 C-Atomen herangezogen werden. Sch. [VB 174]

¹⁾ Nature [London] 163, 406 [1949].

²⁾ J. org. Chemistry 14, 155 [1949].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 61, 1963 [1939].

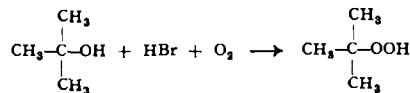
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 15. Februar 1950

M. S. KHARASCH, Chicago: The Chemistry of Hydroperoxides¹⁾.

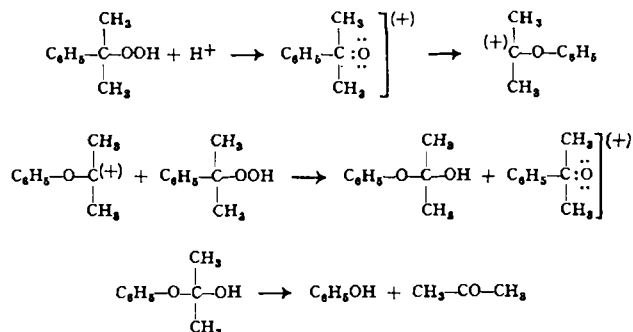
Eine schon längere Zeit bekannte Herstellungsmöglichkeit von Hydroperoxyden besteht in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Hydroxyl-Verbindungen. Hydroperoxyde können ferner durch Oxydation von Olefinen dargestellt werden. Dabei tritt die -OOH-Gruppe am Kohlenstoffatom neben der Doppelbindung oder an einer durch eine andere Gruppe aktivierten Stelle ein.

Die dritte Gruppe von Reaktionen, die zu Hydroperoxyden führen, ist die in USA großtechn. viel verwendete „induced oxidation“ aliphatischer Kohlenwasserstoffe:



Es bildet sich eine Reaktionskette, die über ein freies Radikal verläuft.

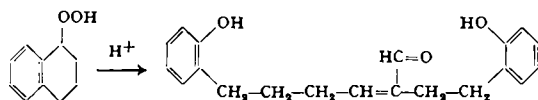
Die Zersetzung der Hydroperoxyde erfolgt entweder nach einem Ionen-Mechanismus, oder durch Reagenzien, die direkt Sauerstoff in Freiheit setzen. So wird z. B. die Zersetzung von Cumylperoxyd durch kleinste Spuren von Säure katalysiert und verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



Diese Spaltung ist für synthetische Zwecke von Interesse, da sie die Herstellung von Verbindungen erlaubt, die sonst schwer zugänglich sind. So

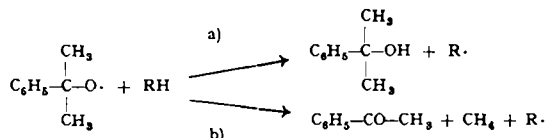
¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 391 [1949], 62, 32 [1950].

entsteht z. B. aus dem Peroxyd von Tetralin unter geeigneten Bedingungen folgende Verbindung:



An einem umfangreichen Tatsachenmaterial vergleicht der Vortr. die Peroxyd-Umlagerung mit der formal gleichverlaufenden Pinakolin-Umlagerung und kommt zum Schluß, daß dabei ausschließlich sterische Faktoren ausschlaggebend sind.

Reduktionsmittel bilden aus Hydroperoxyden meistens ein Radikal, welches nach untenstehendem Beispiel weiterreagieren kann:



Bei Verbindungen mit aktiviertem Wasserstoff verläuft die Reaktion mit dem Radikal nach a), wobei sich Dimethyl-phenyl-carbinol bildet.

H. [VB 177]

Marburger Chemische Gesellschaft

am 14. Februar 1950

F. WEYGAND, Heidelberg: *Folinsäure und verwandte Verbindungen.*

In einem zusammenfassenden Vortrag wurde über Konstitution und Synthesen von Folinsäure, ferner über mikrobiologische Versuche mit Folinsäure (Folinsäure und Sulfonamide, mikrobiologische Synthese von Folinsäure) berichtet¹⁾. Folinsäure konnte auch aus dem bei ihrer Spaltung mit schwefeliger Säure entstehenden Dihydro-2-amino-6-oxy-pteridinaldehyd-8 und p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure resynthetisiert werden. Auch bei der Spaltung von Pteroyl-l-asparaginsäure oder 2-Amino-6-oxy-8-(phenylaminomethyl)-pteridin mit schwefeliger Säure entsteht der gleiche Dihydro-aldehyd, der mit p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure kombiniert Folinsäure ergibt²⁾. — Beim Erhitzen von 2-Amino-6-oxy-8-d-arabo-tetraoxybutyl-pteridin mit p-Aminobenzoesäureestern in Glykol bildet sich Pteroxinsäure (Ole-Spaltung³⁾). — Die papierchromatographische Trennung von 2-Amino-6-oxy-pteridincarbonsäure-8 und -carbonsäure-9 gelang mit einem Gemisch von 80 Vol. sek. Butanol, 20 Vol. 90proz. Ameisensäure und 50 Vol. Wasser. Das Natriumsalz der zuerst genannten Säure fluoresziert himmelblau, das der 9-Carbonsäure jedoch grün, wodurch die Identifizierung erleichtert wird. Da diese Carbonsäuren bei der Permanganatoxydation von 2-Amino-6-oxy-pteridinen oder 2,6-Diamino-pteridinen mit Seitenketten in 8- oder 9-Stellung leicht entstehen, ergibt sich eine bequeme Möglichkeit der Erkennung von 8- oder 9-Substitution. Gemische können leicht als solche erkannt werden, da die beiden Säuren sich nicht nur durch ihre Fluoreszenz, sondern auch durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit unterscheiden. (Die 9-Carbonsäure wandert schneller⁴⁾). W. [VB 176]

am 24. Januar 1950

G. BRIEGLEB, Würzburg: *Über Resonanz, Säure und Basenstärke.*

Nach einer kurzen Entwicklung der theoretischen Vorstellungen über die Säure- und Basenfunktion (S.B.F.) werden die Möglichkeiten und Verfahren diskutiert, die für die S.B.F. maßgebenden thermodynamischen Größen (Enthalpie-, Entropie- und Molwärmenänderung, Protonenabblöseenergie und Hydrationswärmen) einzeln zu bestimmen. Es werden die genannten thermodynamischen Größen für eine Reihe von Säuren und Basen in Abhängigkeit von der Konstitution diskutiert. Es zeigen sich sehr charakteristische Zusammenhänge; insbes. ergibt sich, daß man nicht immer — wie bisher üblich — eine Änderung der Säure- oder Basenstärke mit einer entsprechenden Änderung in der Protonenabblöseenergie in direkten Zusammenhang bringen darf, sondern daß oft Entropieeffekte ausschlaggebend sind. U. a. wurden in diesem Zusammenhang neuere Ergebnisse über Präzisionsmessungen der Temperatur-Abhängigkeit der Säurekonstante substituierter Benzoesäuren mitgeteilt⁴⁾, welche zeigen, daß bei den m- und p-substituierten Benzoesäuren durch gegenseitige Kompensation von Feld- und Mesomerieeffekten die Protonenabblöseenergie bei relativ starker Änderung der Säurestärke nahezu konstant bleiben kann oder sogar, trotz zunehmender Säurestärke, zunehmen kann. Nur bei den o-Benzoesäuren überwiegt der Feldeffekt, was eine deutliche Abnahme der Protonenabblöseenergie mit zunehmender Säurestärke zur Folge hat.

An zahlreichen weiteren Beispielen werden die Einflüsse mesomerer Effekte auf die Säure- und Basenstärke erörtert.

In manchen Fällen, z. B. bei Harnstoff, Acetamid u. ä. Verbindungen bleibt offen, ob sich das Proton am N oder O anlagert oder ob Gleichgewichte verschiedener Basenkationen miteinander bestehen.

¹⁾ Vgl. *Experientia* 4, 427 [1948]; *Chem. Ber.* 82, 25, 333 [1949]; *Z. Naturforsch.* 3b, 299 [1948]; 4b, 92, 97, 100, 269 [1949]; 5b, 18 [1950].

²⁾ *Chem. Ber.*, im Druck.

³⁾ *Experientia*, im Druck.

⁴⁾ Veröffentlichung zusammen mit A. Bieber in der *Z. Elektrochem.* 54 [1950].

Schließlich wird an Hand von Neuberechneten Stuart-Atomkalotten-Molekelmodellen der Fall der sterischen Behinderung möglicher elektromer Effekte und deren Auswirkung auf die Basenstärke erörtert⁵⁾. Die neuen Atomkalotten-Molekelmodelle tragen der Verschiedenartigkeit der Ladungsverteilung der σ -Elektronen und π -Elektronen Rechnung. Man kann mit ihnen die verschiedenartigen mesomeren Grenzzustände darstellen⁶⁾. [VB 170]

Hessische Gesellschaft für Krebsforschung und Krebsbekämpfung

Frankfurt/Main vom 18.-19. Februar 1950

K. FELIX, Frankfurt/Main: *Biochemie der Tumoren*¹⁾.

Die lipoidlöslichen, carcinogenen Verbindungen bleiben am Ort ihrer Applikation (subcutane Injektion oder Hautpinselung) meist an Eiweiß gebunden relativ lange liegen, die wasserlöslichen werden im Körper verteilt. Erstere erzeugen am Lagerort, letztere in den disponierten Organen Tumoren. Intravenös zugeführte Carcinogene werden größtenteils durch die Galle ausgeschieden, der Rest im Stoffwechsel oxydativ verändert (zu Phenolen und vielleicht zu Carbonsäuren). Vitaminmangel begünstigt, größere Mengen Eiweiß und Lactoflavin hemmen die Carcinogenese, Sexualhormone scheinen eine bedeutungsvolle Rolle zu spielen. Lungen-carcinom tritt fast ausschließlich bei Männern auf. Acetylaminofluoren erzeugt bei männlichen Ratten leichter Tumoren als bei weiblichen; dagegen wieder schwerer, wenn die Tiere mit Follikelhormon behandelt wurden. Die Tumorzelle enthält weniger Ca, Fe, Cu und Zn als die normale Mutterzelle. Ribonucleinsäure ist vermehrt, Desoxyribonucleinsäure meist vermindert. Die gesamte Fermentaktivität ist eingeschränkt und das Zelleiweiß verändert. Hepatomzellen färben sich nicht mehr mit Buttergelb wie die normalen Leberzellen. Fermentarmut und verändertes Zellprotein sind offenbar bleibende Folgen der Wirkung des Carcinogens. Die neuen Eigenschaften, durch Mutation erworben, werden auf die Tochterzellen übertragen: eine neue Zellart mit eigenem Stoffwechsel und eigenen Lebensbedingungen ist entstanden. Die durch ärmere Fermentgarntur ausgezeichnete Tumorzelle benötigt mehr fertig vorgebildete Substanzen als die nebengelegene normale Zelle. Indem sie ihr diese entzieht, geht die normale Zelle zugrunde, und eine neue Tumorzelle tritt an ihre Stelle. Wenige mutierte Zellen bilden noch keine Geschwulst, erst einige 100 bis 1000 mutierte Zellen führen zum entarteten selbständigen Gewebewachstum.

B. RAJEWSKI, Frankfurt/Main: *Die Bedeutung der Biophysik für die Krebsforschung.*

Elementarteilchen eines lebenden Organismus sind molekulare, autonome Einheiten, die Gene, die je aus etwa 3–4000 Atomen bestehen. Im Molekulargeschehen gibt es nicht völlig genau gleiche Vorgänge, sondern es herrscht ein statistisches Durchschnittsgeschehen. Ebenso wie es beim Kristallwachstum zu statistischen Fehlbildungen kommt, so sind auch bei Bildung und Funktion der Gene Fehlleistungen durch statistische Abweichung von der Regel möglich. Vortr. übertrug diese Ansichten auf die Carcinogenese. — Wir unterscheiden: Spontankrebs, dessen Ursache noch unbekannt ist, künstlich erzeugter Krebs, durch chemische und physikalische Einwirkungen, deren Wirkungsmechanismus ebenfalls unklar ist, Impfkrebs und Viruskrebs. Die allgem. Konstitution ist von Bedeutung, Vererbung einer Krebsdisposition ist beim Menschen nicht bewiesen. Beim Tier lassen sich besonders disponierte Stämme herauszüchten. — Die Mutationstheorie der Carcinogenese besagt, daß sich normale Zellen spontan oder unter Einwirkung äußerer Faktoren irreversibel durch Mutation in Krebszellen umwandeln. Gegen die Mutationstheorie sprechen zunächst statistische Berechnungen und biologische Überlegungen. Warum mutieren nicht alle, sondern nur bestimmte Zellen in bestimmten Organen, und warum ist die Inkubationszeit verschieden?

Bei den Tumor induzierenden Strahlen ist zwischen UV und Röntgenstrahlen zu unterscheiden. UV ist zwischen 290–334 m μ mit Maximum bei 290 m μ am wirkungsvollsten. Das ist auch das Maximum der Erythembildung. Der wirksame Wellenbereich ist durch die Art der Ernährung und die Konstitution der Tiere veränderlich, d. h. anscheinend mit verschiedener lokaler Kombination bestimmter Substanzen. Welche Stoffe die absorbierte Energie übertragen, ist noch unbekannt, es sind aber nur absorbierende Stoffe und absorbierte Strahlungs-Energie wirksam.

Es entsteht nur Krebs durch Setzen chronischer Reize, d. h. nur, wenn gleichzeitig Erytheme oder Hyperämie entstehen. Alle ionisierenden Strahlen (Röntgen- und Radium-) wirken ebenfalls carcinogen, wobei es sich um eine direkte Wirkung auf die Chromosomen handeln muß. Krebs entsteht aber nur bei lange Zeit applizierten kleinsten Dosen, nicht im Bereich großer Dosen. Bei diesen wächst aber die Mutationsrate. — Vortr. faßt sich widersprechende Befunde dahin zusammen, daß nur solche Zellen gegen verschiedene Noxen besonders empfindlich sind, die in bestimmten Eigenschaften vom statistischen Mittelwert abweichen und auf Einwirkung von chemischen oder physikalischen Momenten mutieren. Sie bilden „Kristallisationspunkte“ für die Bildung weiterer Tumorzellen. — Diese statistische Ansicht wird als nicht ausschließlich gültig, aber durchaus brauchbar angesehen. R. [VB 178]

⁵⁾ Vgl. eine diesbezügl. kurze Mitteilung in dieser *Ztschr.* 62, 262 [1950].

⁶⁾ Vgl. Näheres in einer ausführl. Arbeit über Wirkungsradien von in org. Molekeln gebundenen Atomen in den „Fortschritten d. chem. Forschung“, herausgegeben von F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter u. K. Schäfer, Springer-Verlag 1950.

¹⁾ Vgl. dazu A. Butenandt diese *Ztschr.* 61, 492 [1949].