

sich diese auch chemisch von den weniger beweglichen Globulinen vom  $\gamma_2$ -Typ und enthalten z. B. weniger Methionin, Threonin, Leucin, Isoleucin und basische Aminosäuren. Endgültige Aussagen werden aber erst gemacht werden können, wenn Analysenergebnisse von reinen Antikörpern vorliegen.

Wir sehen, daß auf dem Gebiet der Plasmaforschung analytische und präparative Probleme auf stärkere chemische Erforschung warten und daß manche von ihnen so weit ausgereift sind, daß hier nicht länger gewartet werden sollte<sup>145)</sup>. Die

<sup>145)</sup> Neueste Literaturzusammenfassungen aus dem Gebiet der Eiweißchemie: M. P. Desnuelle, Bull. Soc. Chim. (Mémoires) 5. Serie 16,

aufstrebende Immunochemie hat in den angelsächsischen Ländern schon viele Chemiker in ihren Bann gezogen, und man kann sich bei der Lektüre der einschlägigen Literatur<sup>146)</sup> des Eindrucks nicht erwehren, daß sich unter ihr der von Emil Fischer vorausgesagte Neueinsatz klassischer chemischer Methoden auf dem Eiweißsektor bereits vollzogen hat.

Eingeg. am 17. Februar 1950. [A 260]

251 [1949]; E. Waldschmidt-Leitz: Chemie der Eiweißkörper, Verlag Enke, Stuttgart 1950.

<sup>146)</sup> O. Westphal, diese Ztschr. 57, 57 [1944]; H. Schmidt u. O. Westphal, „Flat Review of German Science“ Biochemie, Teil II, 94 [1948]; E. A. Kabat u. M. Mayer: Experimental Immunochemistry, Ch. C. Thomas, Springfield, Illinois 1948.

## Zuschriften

### Über die Darstellung von Thioluminal: 5-Äthyl-5-phenyl-2-thiobarbitursäure

Von Dipl.-Chem. Dr. D. WALDI

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Pharmaceutica G. m. b. H., chemische Fabrik Schopfheim/Baden

Methylthiouracil<sup>1)</sup> wurde bereits vor einigen Jahren in USA als gut wirkendes Thyreostaticum bekannt. Es war zu erwarten, daß ähnliche Narcotica wie Methyluracil so wie z. B. Veronal oder Luminal ebenfalls thyreostatische Wirkung zeigen würden, wenn die entsprechende Carboxyl-Gruppe durch eine Thio-Gruppe ersetzt wird. Thioveronal<sup>2)</sup> zeigte sich tatsächlich als 6-fach wirksamer<sup>3)</sup>.

Thioluminal wurde so zum ersten Mal synthetisch gewonnen. Die Kondensation von Äthyl-phenylmalonsäureester mit Thioharnstoff wurde zunächst unter gewöhnlichem und nachträglich unter erhöhtem Druck in einer Flasche ausgeführt. Die Ausbeute ist noch geringer wie bei Thioveronal.

2,6 g Natrium wurden in 45 cm<sup>3</sup> Alkohol (abs.) gelöst und zu der Natriumalkoholat-Lösung 10 g Äthyl-phenyl-malonsäureester und 4 g Thioharnstoff zugefügt. Unter Rückfluß erhitze man 1 h auf dem Ölbad von 110° C und brachte das Kondensat anschließend in eine Druckflasche, die dann 3 h in einem siedenden Wasserbad stand. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt abgenutzt und der Rückstand mit wenig Alkohol (abs.) nachgewaschen und die Filtrate bei 50° C im Vakuum eingeeengt. Aus der eingeeengten Lösung fällt das Natriumsalz des Thioluminals, das sich wieder in wenig Wasser löst. Die Lösung wird bis zur bleibenden Trübung mit halberd. Salzsäure angesäuert (pH 7,5) und nach längerem Stehen die hellgelben Nadeln gesammelt und aus Alkohol-Wasser umkristallisiert.

Fp 211–212° C (unkorr.) Ausbeute ca. 2 g (= 21% d. Th.)

Zur Analyse wurde die Substanz zunächst 3 h im Vakuum 12 mm Hg bei 100° C und anschließend zwei Tage über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

3,884 mg Substanz gaben 8,268 mg CO<sub>2</sub> und 1,703 H<sub>2</sub>O.  
5,116 mg Substanz verbrauchten 2,07 mg J/50 f = 0,3206.

<sup>1)</sup> Med. Klin. 145, 1203 [1949]. Arch. Biochem. 10, 531 [1946].

<sup>2)</sup> Liebig's Ann. Chem. 335, 350 [1904].

<sup>3)</sup> Pharmakol. Inst. Univers. München.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber.: C 58,04 H 4,87 S 12,92  
Gef.: C 58,10 H 4,91 S 12,97

Die Mikroanalysen verdanke ich dem mikroanalytischen Laboratorium der Universität Basel. Eingeg am 2. Juni 1950. [A 268]

### Über eine Reaktion zwischen Bleitetraäthyl und Eisen(II)-chlorid

Von Dr.-Ing. T. H. BREYHAN, Braunschweig

Im Rahmen einer 1942 durchgeführten Entwicklungsarbeit sollte ein einfaches Verfahren<sup>1)</sup> gefunden werden, um Bleitetraäthyl aus Motoren-treibstoffen zu entfernen.

Nach zahlreichen, ergebnislosen Versuchen wurde eine Versuchsreihe mit steigenden Mengen eines etwa zehn Jahre alten FeCl<sub>2</sub>-Präparates (Kahlbaum) angesetzt. Bereits nach etwa zweistündiger Entwicklungsdauer erwiesen sich die ersten Treibstoffproben bei der Analyse als blei-frei. Nunmehr wurden Versuche mit frischen, handelsüblichen FeCl<sub>2</sub>-Präparaten (pro analysi) verschiedener Firmen durchgeführt. In keinem Falle konnte ein Abnehmen des Bleitetraäthyl-Gehaltes im Treibstoff festgestellt werden. Es war naheliegend anzunehmen, daß in dem alten Kahlbaum-Präparat durch atmosphärische Einflüsse ein Umsetzungsprodukt entstanden war, das für die Reaktion zwischen FeCl<sub>2</sub> und Bleitetraäthyl verantwortlich zu machen ist. Die Analyse des wirksamen FeCl<sub>2</sub>-Präparates ergab neben FeCl<sub>2</sub> und einem damals nicht näher untersuchten wasserlöslichen oxydischen Anteil eine geringe Menge (ca. 0,3%) einer basischen Fe(II)-Verbindung.

Durch Fällung von FeCl<sub>2</sub> mit Ammoniak, Trocknen des Niederschlags bei 102° und Pulverisieren im Achat-Mörser konnte durch Zusatz in wechselnder Menge zu FeCl<sub>2</sub> eine Reihe von Präparaten gewonnen werden, die ebenfalls mit Bleitetraäthyl in wünschenswerter Weise reagierten.

Durch Überlastung mit anderen Arbeiten war es damals nicht möglich, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Analytische Daten und nähere Unterlagen sind durch die Kriegseinwirkungen verlorengegangen. Nach meinem Dafürhalten handelt es sich um eine katalytisch ausgelöste Reaktion; Fe(OH)<sub>2</sub> war ohne Wirkung auf Bleitetraäthyl.

Eingeg. am 2. Mai 1950. [A 285]

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist als E 56012 IVd, 23b und G 106991 IVd, 23b patentamtlich geschützt.

## Versammlungsberichte

### Getreidechemiker-Tagung Detmold

28. bis 25. Mai 1950

K. LANG, Mainz: Die Eiweißfrage beim Brot und die Verbesserung des Getreideeiweißes im Brot.

Das Getreidekorn genügt nicht für die menschliche Ernährung. Die biologische Wertigkeit seines Eiweißes ist, bes. durch seinen niedrigen Lysin-Gehalt (Eiweiß des Weizens 2,7% gegenüber Fleisch 9,1 und Milch 8,4), gering. Eine Verbesserung läßt sich durch geringe Zusätze lysin-reicher Materialien wie Hefe, Soja, Milch erreichen. Durch 2–4proz. Zusätze, also durch relativ kleine Mengen, erzielt man sehr große Nährwert-Steigerungen. Um dem Einwurf zu begegnen, daß die Nährwert-Steigerung durch den erhöhten Eiweißgehalt der Zusätze bedingt ist, wurde bei den Vergleichsversuchen mit und ohne Zusätze stets der Gehalt an Eiweiß gleichgemacht. Die „biologische Wertigkeit der Eiweißstoffe“ war also die einzige Versuchsvariable. Nachdem auch heute das Brot für rund 10 Millionen Menschen in Deutschland nicht nur Kalienträger ist, sondern die wesentliche Eiweißquelle darstellt, und da die geringen vorgeschlagenen Zusätze technisch keine Schwierigkeiten bereiten, ist die Anreicherung von Brot mit einem geeigneten Eiweiß nicht nur ein ernährungs-physiologisches Problem, sondern auch eine soziale Forderung. Aussprache:

Zahlreiche Diskussionsredner (A. Rotsch, Detmold, Lintzel, Krefeld, Kanitz, Göttingen, Tropp, Stuttgart und Weiß, Hamburg) wiesen in verschiedener Weise auf die psychologischen Schwierigkeiten hin, die nach den

Erfahrungen der letzten Jahre einer Einführung von Broten mit Zusätzen entgegenstehen. Beccard, Berlin: weist jeden Zusatz zu Brot zurück, denn Brot dürfe kein „Medikamenten-Träger“ sein.

H. CREMER, Mainz: Einfluß der Ernährung, insbes. des Brotes, auf die Zahnkrankheiten.

Auf Grund der Verflechtung mit zahlreichen anderen Problemen lassen sich eindeutige Beziehungen der Zahnerkrankungen zur Getreidenahrung nicht aufzeigen. Bei der Parodontose scheinen Verbindungen zwischen grober Kost und dieser Erkrankung zu bestehen, ebenso zeigen die Vitamine A, E und C Einwirkungen auf Schleimhäute, Zahnfleisch und Kieferknochen. Während die physikalische Beschaffenheit der Nahrung auf die Zahnerhaltung nicht ausschlaggebend ist, muß ein Einfluß der Zusammensetzung der Nahrung, besonders ihres Gehaltes an Kohlenhydraten angenommen werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Parodontose muß bei der Cariesentwicklung eine Abhängigkeit vom Grad der Zivilisation angenommen werden. Der Fluor-Gehalt des Trinkwassers ist ursächlich mit einer hohen Caries-Resistenz verknüpft. Ebenso scheinen Notzeiten die Caries-Resistenz zu erhöhen, vermutlich weil dann stärker hochausgemahlene Getreideprodukte verzehrt werden. Diese Beobachtungen haben sich auch nach dem 2. Weltkrieg bestätigt.

Aussprache:

Lang, Mainz: Der Fluor-Gehalt der Nahrung ist ziemlich gleich, nur der des Wassers ist bedeutungsvoll. Als optimal gelten 2 γ, bei höheren Gehalten kann Schwarzfleckigkeit der Zähne auftreten.