

*W. HEIMANN*, Karlsruhe: *Oxydation von Ascorbinsäuren.*

Das Isovitamin C wird neuerdings als Oxydationschutzstoff für Vitamin C angeführt. Nach Entwicklung einer verbesserten Synthese für Isoascorbinsäure wurde dies geprüft. Beide Ascorbinsäuren verhalten sich bei der reinen Autoxydation, bei der schwermetall-katalysierten und der enzymatischen Oxydation gleich. Auch in natürlichen Systemen zeigen sie bei der Oxydation keine Unterschiede. Isovitamin C ist somit als Oxydationschutzstoff für Vitamin C wirkungslos.

*W. DIEMAIR*, Frankfurt/M.: *Bemerkungen zur Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege.*

Bei Vollmilch ist darauf zu achten, daß das Milchfett in einer indifferenten Gasatmosphäre ( $N_2, CO_2$ ) aufgearbeitet wird, weil Vitamin D außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff ist. Ferner ist für den Erfolg entscheidend die gleichmäßige Beschickung des Adsorptionsröhrens mit frisch geglühtem Aluminiumoxyd<sup>33)</sup>. Versagen der Methode ist vorwiegend durch eine ungenaue Schichttrennung bedingt.

Bei homogenisierter Milch ist die Abtrennung des Fettes durch Zentrifugieren nicht möglich. Es bewährt sich eine Verreibung der Milch mit Sand und Gips zu einer pulvigen Masse, die im Soxhlet-Apparat mit Petroläther extrahiert werden kann. An Stelle von Petroläther bewährt sich besser Methanol. Hier sind 32 Einzelextraktionen erforderlich. Schonende Verseifung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge ist gleichfalls möglich, wobei mindestens zweimal verseift werden muß. Schließlich ist die Fällung des Fettes und der Eiweißstoffe mit Essigsäure und Bleiacetat und das Trocknen des Niederschlages mit Gips und Sand möglich und die anschließende Extraktion mit Petroläther oder Methanol.

Trockenbuttermilch ist sehr schwer aufzuarbeiten und die Chromatographie wird durch die schwierige Abtrennung lästiger Begleitstoffe stark gestört, so daß schlecht reproduzierbare Vitamin D-Werte erhalten werden. In Vitamin A-haltigen Vitamin D-Konzentraten kann das Vitamin selbst bei Anwesenheit von 93000 I.E. Vitamin A neben 56000 I.E. Vitamin D in 1 g gut bestimmt werden, wenn die Bedingungen der Adsorption und Elution genau eingehalten werden. In länger gelagerten Kindernährmitteln bereitet die Bestimmung Schwierigkeiten, wenn diese aus einem Weizenmehl bestehen, dessen Fett einen sehr intensiv gelb gefärbten, unverseifbaren Rückstand liefert. Es gelingt hier die Abtrennung von Vitamin nicht immer vollständig. Die Schwierigkeiten liegen bei der Entwicklung des Chromatogramms.

Die chemische Vitamin D-Bestimmung bietet eine gute Handhabe bei der Untersuchung von biologischem Material nur dann, wenn unter strenger Einhaltung der Versuchsbedingungen gearbeitet wird.

*W. SPECHT*, Weißenthurm bei Koblenz: *Zur Extraktion von Hopfenbitterstoffen durch Ultraschall.*

Art und Menge der Lösung von Hopfenbitterstoffen sind von der Acidität der Flüssigkeit, aber auch vom Vorhandensein von Alkali- und Erdalkalisalzen abhängig. Zu den Ultraschallextraktionen wurden Brauwasser (2–3° D.H.), Würzen und Nachgüsse verwandt ( $pH : 5–6$ ). Hin-sichtlich der Bitterstoff- und Gerbstoffsäure ist es nicht gleichgültig, in welcher Flüssigkeitsart die Ultraschallextraktion des Hopfens vorgenommen wird. Die Abgabe von Bitterstoffen und Gerbstoff aus Hopfen durch Ultraschall ist zudem von der Konzentration der Ansätze, der Temperatur, der Leistung des Ultraschallgebers und der Beschallungsdauer abhängig. Bei konstantem Konzentrationsverhältnis steigt die Bitterstoffabsaute in den Extraktionslösungen mit zunehmender Beschallungsdauer an und nähert sich einem Schwellenwert, der einer Sättigungsgrenze für Hopfenbitterstoff entspricht (im Hopfentreber entsprechender Bitterstoffabfall), während der an sich geringe Gerbstoffgehalt der Lösung laufend abnimmt. In Kontrollversuchen (unter gleichen Extraktionsbedingungen ohne Ultraschall) liegen demgegenüber die Bitterstoffgehalte unterhalb der Ultraschallextraktionswerte, während die Gerbstoffe nahezu quantitativ (85–95%) herausgelöst werden. Bei konstanter Beschallungsdauer fallen mit steigender Konzentration der Ansätze die Bitterstoff- und Gerbstoffgehalte der Extraktionslösungen ab, wobei der Gerbstoffabfall im Gegensatz zum Absinken des Bitterstoffgehalts steil erfolgt. Ähnlich dem Gerbstoff verhalten sich die N-haltigen Verbindungen des Hopfens. Die wäßrige Phase nahm max. 53,8% der im Hopfen vorhandenen Bitterstoffe auf. Mit zunehmender Viscosität der Flüssigkeiten stieg der Bitterstoffwert in den Extraktionsansätzen auf max. 87,9% der vorgelegten Bitterstoffe. (Kontrolle der Restharze in den Hopfentrebern). Durch Einwirkung von Ultrasehallwellen gelingt sonach eine selektive Abtrennung der Bitterstoffe vom Gerbstoff, wobei beachtenswerterweise im Vergleich zu bekannten Extraktionsverfahren eine um etwa 40% höhere Entbitterung des Hopfens stattfindet. Günstige Redoxpotentialverhältnisse während der Ultraschallextraktion verhindern unerwünschte Verharzungen der autoxydablen Bittersäuren (Hartharzbildung). In großtechnischen Brauereiver suchen ließ sich bestätigen, daß durch Ultraschallextraktion eine Mehrausnutzung der Hopfenbitterstoffe bis zu 40% gegenüber dem Hopfenkochverfahren bei gleichbleibender Bierqualität und -stabilität zu erzielen ist.

### **GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“**

Am 25. September 1951

*H. DERSIN*, München: *Ein Jahr Rechtsprechung des Deutschen Patentamts.*

Es wird über die Entscheidungen der Beschwerdeinstanz des Deutschen Patentamtes berichtet, die zu der Frage der Prüfung von Patentanmeldungen unter dem 1. Überleitungsgesetz, insbesondere der Prüfung

<sup>33)</sup> Vgl. *W. Diemair und G. Manderscheid*, Z. anal. Chemie 129, 154, 253 [1949].

auf Erfindungshöhe, Einheitlichkeit und des Einspruchsverfahrens eingangen sind. Ferner werden Entscheidungen besprochen, die zu Gesetz Nr. 8 der Hohen Interalliierten Kommission, zu der Frage der Erfindernennung, zur Wiedereinsetzung in den vorigen Stand und zu Fragen der Patentfähigkeit überhaupt erfolgt sind, wie zur Behandlung des lebenden menschlichen Körpers, Ausscheidung von Erfindungssteilen nach der Bekanntmachung der Anmeldung, zu dem Problem „Anweisung an den menschlichen Geist oder technische Lehre“ und Verfahren und Verwendung in einer Anmeldung.

*A. von KREISLER*, Köln: *Für und wider den Schutz von chemischen Stoffen, Arznei-, Nahrungs- und Genußmitteln.*

*H. VOGT*, Darmstadt: *Stoffschutz für chemisch hergestellte Substanzen.*

Die Gewährung von Patenten für einen vorteilhaft anwendbaren neuen chemischen Stoff entspricht der Forderung, dem Erfinder den ihm zukommenden Lohn zu verschaffen. Die bisherige Praxis, nur Patente auf Herstellungsverfahren zu erteilen, ist eine Verlegenheitslösung. Die Gründe, die man hatte, im Patentgesetz eine Ausnahmebestimmung aufzunehmen, wonach chemisch hergestellte Stoffe nicht als solche patentiert werden können, erscheinen heute unlogisch und veraltet. Man sollte dem Beispiel Amerikas und Englands auch in Deutschland folgen und Stoffschutz gewähren.

Als prekärster Fall für den Stoffschutz wird die Frage der Patentierung von Arzneimitteln besprochen. Die deutsche Industrie vermochte es, ihre Herstellungspatente für Heilmittel so wirksam zu gestalten, daß in der Überzahl der Fälle während der Patentlaufdauer ein Ersatzpräparat nicht in den Handel kam. Nachteilige Folgen dieser Ausnutzung der Arzneimittelmonopole sind nicht aufgetreten. Im Gegenteil: industrielle und öffentliche Stellen traten häufig für Beschränkung der Zahl der Arzneimittel, speziell für die Monopolisierung eines neu eingeführten Mittels für den ersten Hersteller ein. Beispiel Freia-Vertrag großer deutscher pharmazeutischer Fabriken; Politik des dänischen Gesundheitsministeriums bei Zulassung neuer Arzneimittel.

*W. BEIL*, Frankfurt/M.-Höchst: *Stoffschutz für chemische Erfindungen.*

Dem Wunsch, im Deutschen Patentgesetz für chemische Erfindungen den Stoffschutz zuzulassen, steht nicht nur das Bedenken entgegen, daß außer Deutschland auch eine ganze Anzahl anderer Länder, insbesondere für Arzneimittel, bisher nur den Verfahrensschutz kennt (vgl. Chemie-Ing.-Technik 23, 27 [1951]). Die Einführung des Stoffschutzes würde auch im deutschen Patentsystem eine Reihe einschneidender Veränderungen bedingen.

Es ist z. B. fraglich, ob der bisher den Verfahrensschutz ergänzende Schutz des unmittelbaren Verfahrenserzeugnisses (§ 6 Satz 2 PG) beibehalten werden kann. Für neue Herstellungsverfahren müßte eine erleichterte Zwangslizenz unter dem Stoffspruch zugelassen werden. Die Äquivalenzlehre, d. h. die Ausdehnung des Patentschutzes auf die Homologen des geschützten Stoffes, wird auf Stoffsprüche nicht anwendbar sein.

Selbst wenn man derartige Änderungen einführt, bleibt es fraglich, ob die Zulassung des Stoffschutzes eine fühlbare Erleichterung der Patententnahme und Verbesserung des Patentschutzes bedeuten kann. Für den neuen Stoff muß ebenso wie beim Verfahrenspatent ein technischer Effekt nachgewiesen werden. Dem Inhaber eines Stoffspruchs kann durch ein jüngeres Patent die Verwendung des Stoffes für neue Verwendungsgebiete gesperrt werden, genau wie beim Verfahrenspatent.

Besonderer Vorsicht bedarf eine Befürwortung des Stoffschutzes für Arzneimittel. Die Auffindung der pharmazeutischen Verwendbarkeit eines geschützten Stoffes muß im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege stets zu einer Zwangslizenz am Stoffpatent führen können. Pharmazeutische Mischungen mit ausschließlich therapeutischem Effekt sollten unter allen Umständen vom Stoffschutz ausgeschlossen bleiben.

In vielen Fällen ist ein Stoffschutz deshalb uninteressant, weil es praktisch unmöglich ist, mehr als ein bestimmtes Herstellungsverfahren zu finden (Azofarbstoffe, Kondensations- und Polymerisationskunststoffe). Außerdem gibt es viele, auch technisch wichtige und patentierte Verfahren, bei denen Stoffsprüche mangels Neuheit des Stoffes gar nicht aufgestellt werden können, so daß alle Zweifelsfragen aus dem Gebiet des Verfahrensschutzes (Analogieverfahren, Herstellungs- und Verwendungsansprüche) durch eine Zulassung des Stoffschutzes keineswegs erledigt sind.

### **GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“**

Am 25. September 1951

*H. STAUDINGER*, Freiburg: *Die Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe.*

Es wird auf die Besonderheiten und Schwierigkeiten einer genauen Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Stoffe hingewiesen.

*Aussprache:*

*W. Gruber*, Burghausen: Wie kann im Polyvinylalkohol festgestellt werden, ob die OH-Gruppen in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen? *Vortr.:* Durch Oxydation. Bei der Oxydation von 1,2-Polymeren entsteht Bernsteinsäure. *W. Gruber:* Besteht die Möglichkeit, die Stellung der OH-Gruppen bei der Polymerisation zu beeinflussen? *Vortr.:* Dieses Problem ist noch nicht gelöst. *R. Gäh*, Ludwigshafen: Ist das Festhalten von Lösungsmitteln in Hochmolekularen rein mechanisch aufzufassen? *Vortr.:* Bei der Inclusion von Cyclohexan und Tetrachlor Kohlenstoff in Cellulose werden die Moleküle dieser Lösungsmittel nicht durch Nebenvalenzen gebunden, sondern rein mechanisch eingeschlossen, denn diese Lösungsmittelmoleküle haben zu den Glucose-Resten keine Affinität. Wasser, Methylalkohol, Glykol läßt sich nicht includieren, da die Moleküle dieser Stoffe infolge ihrer Nebenvalenzen zwischen den Cellulose-Ketten wandern und so schließlich herausstreten können. Die Inclusionserscheinungen sind also ganz andersartig