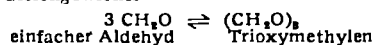


ihre Wirksamkeit erhöht. Formaldehyd-Schwefelsäure nimmt insbes. die muffig und faul riechenden bzw. schmeckenden Stoffe besser auf und besitzt eine anhaltendere Wirkung.

In praxi wird eine Mischung aus 100 Vol.-Teilen  $H_2SO_4$  konz. (Dichte: 1,84) und 3,3 Vol.-Teilen wäßriger Formalin-Lösung (40 Vol.-%) verwendet. Beim Übergang zu dieser Mischung waren in einer Anlage, in der stark verunreinigtes Rohgas vorlag, die Waschflüssigkeiten erst nach Reinigung von 625 kg  $CO_2$ -Gas verbraucht (gegenüber 275 kg früher).

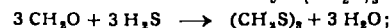
Die Wirksamkeit von Formaldehyd-Schwefelsäure beruht darauf, daß Formaldehyd mit den Geruchsstoffen bzw. deren Zersetzungsprodukten — infolge der Wirkung der konzentrierten Säure — unter Wasseraustritt reagiert. Als Produkte dieser Kondensation dürften mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzte Stoffe (Harze) entstehen, die teils gelb bis goldgelb aus-

sehen. Der bei der Reaktion verbrauchte einfache Aldehyd wird zufolge des Gleichgewichts



— das in der Formaldehyd-Schwefelsäure vorliegt — stets nachgeliefert. Dies Gleichgewicht ist bei mittlerer Temperatur sehr stark zugunsten der rechten Seite verschoben.

Nach den Untersuchungen von Baumann<sup>4)</sup> führt die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Formaldehyd-Schwefelsäure (der angegebenen Zusammensetzung), wahrscheinlich zu dem von A. W. Hofmann<sup>5)</sup> entdeckten Trithioformaldehyd  $(CH_2S)_3$ :



Eingeg. am 14. Februar 1953 [Z 56]

<sup>4)</sup> Baumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 67 [1899].

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 145, 360 [1868].

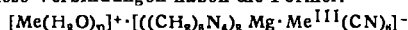
## Versamlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 11. Dezember 1952

U. HOFMANN und ARMIN WEISS, Darmstadt: Reaktionen im Innern von Schichtkristallen.

Die zuerst an Batavit<sup>1)</sup> und an Uranglimmern<sup>2)</sup> beschriebenen Reaktionen im Innern von Schichtgittern ließen sich auch an Montmorillonit und an den Hexamethylentetramino-Magnesium-Hexacyano-Verbindungen des Eisens, Chroms und Cobalts ausführen. Diese Verbindungen haben die Formel:



wobei  $Me^{III}Fe$ ,  $Cr$  oder  $Co$  bedeutet und  $Me$  die austauschfähigen Kationen wiedergibt.

Es ließ sich durch die Röntgenuntersuchung, durch Beobachtung der Farbänderung wie des Reaktionsverlaufes an Einkristallen und durch quantitative Ermittlung des Umsatzes nachweisen, daß die folgenden Reaktionen bei allen diesen innerkristallin quellfähigen Verbindungen und Mineralien in den Flüssigkeitsschichten im Innern der Kristalle vor sich gehen (Dicke der Flüssigkeitsschichten nur 3 bis 5 Å):

Fällung austauschfähiger Kationen ( $Mg$  durch Oxychinolin oder Chinalizarin,  $Ni$  durch Dimethylglyoxim,  $NH_3$  durch Formaldehyd).

Oxydation von Diphenylamin, m- oder p-Phenylendiamin zu Farbstoffen.

Kupplung von Diphenylamin-diazoniumsalz mit  $\alpha$ -Naphthylamin.

Austausch von H-Ionen durch p-Dimethylamino-azobenzol („Dimethylgelb“) unter Rotfärbung (Indikator für  $pH < 3,5$ ) sowie durch Eiweiß (Albumin oder Pepsin) unter Spreitung der Eiweißmolekel.

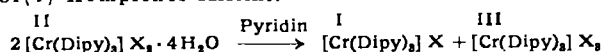
Bei allen diesen Reaktionen wird der entstehende Komplex, der Farbstoff oder die Eiweißmolekel in den flachen Raum der Flüssigkeitsschichten eingelagert. H. [VB 440]

### Chemisches Kolloquium der Universität Halle/Saale

am 7. November 1952

F. HEIN, Jena: Beiträge zur Valenzchemie des Chroms.

Bereits vor 25 Jahren wies Vortr. auf die Möglichkeit der Existenz von einwertigem Chrom hin<sup>1)</sup>. Vor kurzem gelang es nun, eine  $Cr(I)$ -Verbindung darzustellen. Beim Lösen des schwarzen Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(II)-jodids,  $[Cr(Dipy)_3]J_2 \cdot 4H_2O$ , in Pyridin oder wäßrigem Alkali tritt ein Farbumschlag von tiefweinrot nach tiefblau ein. Es konnte gezeigt werden (s. u.), daß diese Erscheinung eine Disproportionierungsreaktion unter Bildung eines  $Cr(I)$ -Komplexes darstellt:



Behandelt man nämlich eine wäßrige Lösung von Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(II)-perchlorat mit Magnesiumpulver oder Zinkstaub unter Luftabschluß, so findet ein Farbumschlag nach tiefblau statt und allmählich scheidet sich aus der Lösung ein schwarzblaues Pulver ab, das als Tri- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl-chrom(I)-perchlorat,  $[Cr(Dipy)_3]ClO_4$ , gekennzeichnet werden konnte. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Methanol oder Pyridin dagegen gut löslich. Auch durch magnetische Messungen konnte die Bildung des  $Cr(I)$ -Durchdringungskomplexes nachgewiesen werden. W.-f. [VB 439]

<sup>1)</sup> Armin Weiss u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 [1951].

<sup>2)</sup> Dieselben, ebenda 7b, 362 [1952].

<sup>3)</sup> F. Hein, J. Reschke u. F. Pinius, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 749/53 [1927].

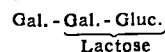
### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 7. November 1952

K. WALLENFELS, Tüzing: Enzymatische Synthese neuer Oligosaccharide mittels Hydrolasen.

Oligosaccharide besitzen Bedeutung als „primer“ bei der Synthese von Polysacchariden (Stärke, Dextran, Laevan).

Durch disaccharidspaltende Hydrolasen werden zahlreiche höhere Saccharide synthetisiert. Es wird die Isolierung der Syntheseprodukte beschrieben, welche bei der Lactose-Spaltung mit Galactosidase aus Schimmelpilzen, Darmsaft von *Helix pomatia* und *E. coli* gebildet werden. Hauptsyntheseprodukt beim Schimmelpilzenzym ist Lactotriose, welche als kristallisiertes Hende-kaacetat, Fp 120°, erhalten wurde. Die Konstitution der Lactotriose ist:



was aus der partiellen Hydrolyse hervorgeht, bei welcher neben den Monosacchariden Galactosido-Galactose und Lactose entstehen. Das Hauptsyntheseprodukt beim *Helix*-Enzym und *Coli*-enzym ist Lactobiose, ein reduzierendes, mit Lactose isomeres Disaccharid. Auch dieses wurde in papierchromatographisch reiner Form erhalten. Das dritte Syntheseprodukt, das rein erhalten wurde, ist Galactobiose. Auch dieses wird von allen drei Enzymen, wenn auch in untergeordneter Menge, gebildet.

Die Kinetik der drei Lactasen wurde gemessen. Sie übertragen sämtlich den Galactose-Rest. Während sie in ihrer Fähigkeit, Lactose zu spalten, übereinstimmen, unterscheiden sie sich in Bezug auf die Acceptoraffinität bei der Bildung der Syntheseprodukte und auf die Substratspezifität in Bezug auf den Abbau der Syntheseprodukte. Die Enzym-Galactose-Verbindung besitzt bei Schimmelpilzen und *Helix pomatia* die höchste Affinität zu Lactose (primäre Lactotriose-Bildung). Das *Coli*-Enzym synthetisiert primär Lactobiose, hat also die höchste Affinität für den Acceptor Glucose. Das *Helix*-Enzym vermag Lactobiose nicht abzubauen, so daß sich dieses allmählich im Hydrolysat anreichert. Bei Hemmversuchen mit Monosacchariden zeigt sich, daß das Pilz- und Schneckenenzym durch Glucose und Galactose stark gehemmt werden, während das *Coli*-Enzym durch Glucose stark, durch Galactose nicht gehemmt wird. In allen Fällen wird in Gegenwart von größeren Mengen Monosaccharid fast ausschließlich das entsprechende durch Galactose-Übertragung auf dieses entstehende Disaccharid gebildet. Auch „fremde“ Zucker wie Fructose oder N-Acetylglucosamin können als Acceptoren für den Galactose-Rest dienen, wobei Galactosylfructose bzw. Galactosyl-N-Acetylglucosamin gebildet werden.

Die Maltose-Spaltung mit Maltase aus Schimmelpilzen liefert primär Maltotriose (Trisaccharid mit zwei 1,4-Bindungen), später Isomaltose (Disacch. mit 1,6-Bindung) und Panose (Trisacch. mit je einer 1,4- und 1,6-Bindung). Darmschleimhautmaltase liefert dagegen keine Isomaltose und Panose, sondern ein mit Maltotriose gleichlaufendes Trisaccharid und ein Tetrasaccharid (wahrscheinlich Maltotetrose).

Saccharase aus Schimmelpilzen überträgt ebenso wie das Hefenzym den Fructose-Rest. Sie synthetisiert aus Raffinose ein Tetrasaccharid. Dies steht im Gegensatz zur Saccharase der Honigbiene, welche den Glucose-Rest überträgt und 4-Glucosylsaccharose (Fructosyl-maltose) synthetisiert.

Die  $\beta$ -Glucosidase aus dem Darmsaft von *Helix pomatia* spaltet Cellobiose unter intensiver Synthese von Di-, Tri- und höheren Sacchariden. Das Hauptsyntheseprodukt ist ein Disaccharid, welches durch das Enzym nur schlecht abbaubar ist und sich im Hydrolysat anreichert (Gentiobiose?).

Es wurde die Bedeutung dieser Synthesen für den Aufbau der natürlichen Kohlenhydrate diskutiert. W. [VB 433]