

beobachtet. Gibt man z. B. 2 Tropfen 5proz. NaCN-Lösung zu 7 cm<sup>3</sup> verd. wäßrigen Lösung des Faktors III, wobei der p<sub>H</sub>-Wert von etwa 6,0 auf etwa 10,3 ansteigt, so verändert sich in wenigen Minuten die Farbe von rot in violett, wohl unter Bildung des Dicyan-Komplexes. Hingegen wird beim Durchlüften bei p<sub>H</sub> 4,0

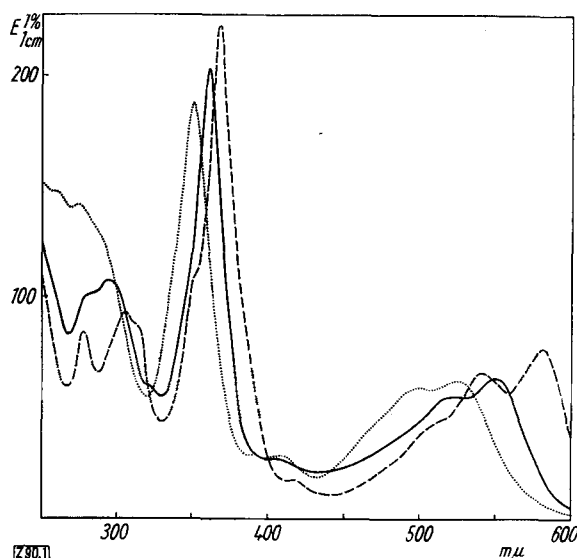


Bild 1

Absorptionsspektrum des Faktors III in Wasser. — Monocyan-Komplex bei p<sub>H</sub> 6,0, Max. bei 295, 361, 518, 550 mμ; - - - - - Dicyan-Komplex, bei p<sub>H</sub> 10,3, Max. bei 278, 305, 368, 540, 580 mμ; ..... Aquo-Komplex, bei p<sub>H</sub> 4,0, Max. bei 351, 500, 526 mμ.

unter gleichzeitiger intensiver Belichtung (analog der für Cyanocobalamin üblichen Methode<sup>10</sup>)) Blausäure abgespalten, und die Farbe geht von rot in orangerot über, wobei wohl die Aquoform entsteht (Absorptionsspektren siehe Bild 1). Bei der vorläufigen klinischen Prüfung zeigte die Substanz volle antiperniciöse Wirkung.

Faktor IV entspricht papierchromatographisch ψ-Vitamin B<sub>12</sub>.

Faktor V besitzt nur geringe Aktivität gegenüber der Coli-Mutante.

Außer den Faktoren der Tab. 1 fanden wir einige weitere Vitamin B<sub>12</sub>-artige Substanzen, die dem Faktor V sehr ähnlich sind und sich von ihm nur durch ihre R<sub>f</sub>-Werte geringfügig unterscheiden.

Vorkommen der Vitamin B<sub>12</sub>-Faktoren. Die B<sub>12</sub>-Faktoren I, II, III und V konnten aus allen untersuchten Faulschlammten, Faktor IV nicht aus allen isoliert werden. II, III und IV wurden stets kristallisiert gewonnen und ihre Identität durch Verteilungskoeffizienten sowie R<sub>f</sub>- und R-Werte sichergestellt. Bei einer großen Anzahl von Faulschlammten wurden einige Typen ermittelt, für die das Überwiegen eines bestimmten Vitamin B<sub>12</sub>-Faktors charakteristisch ist. Wir fanden vier Faulschlamm-Typen, in denen entweder der Faktor III<sup>11</sup>) oder der Faktor II<sup>12</sup>) oder die Faktoren II + III in etwa gleichem Mengenverhältnis oder schließlich die Faktoren I + V überwiegen. Die mikrobiologische Gesamtaktivität der untersuchten Faulschlämme (ermittelt mittels der Coli-Mutante 113-3 im Röhrentest) bewegte sich zwischen 0,2 und 0,6 mg/l<sup>13</sup>). Die beobachteten qualitativen und quantitativen Unterschiede der verschiedenen Faulschlämme im Gehalt an den einzelnen B<sub>12</sub>-Faktoren hängen kaum mit der Ausfäulungstemperatur zusammen (vergleichende Prüfung von Proben aus dem Emseher Brunnen und beheizten Faulturn der gleichen Kläranlage), wohl aber mit der Zusammensetzung der in die Faulräume gelangenden Schlämme (aus städtischen oder industriellen Abwässern) und damit der jeweiligen Bakterienflora, sowie mit dem Ausfäulungsgrad, da die einzelnen Vitamin B<sub>12</sub>-

Faktoren während des Ausfäulungsprozesses mannigfache mikrobielle Umwandlungen durch Auf- und Abbau erleiden.

Einzelheiten werden später mitgeteilt werden.

Für die freundliche Überlassung der E. coli-Mutante 113-3 und des L. Leichmannii 313 haben wir Dr. B. D. Davis, USA, bzw. Dr. A. Wacker, Tübingen, zu danken, für klinische Prüfungen Doz. Dr. P. Petrides, Düsseldorf. Für die mikrobiologischen Tests danken wir Frl. Dipl.-Chem. Lisa Becher, für die Verarbeitung des Faulschlammes vor allem Dr. V. Dittich und für die Weiterverarbeitung der Konzentrate im großen Maßstab S. Spaude.

Dem Vorstand der Aschaffenburg-Zellstoffwerke A.-G., vor allem Freiherrn M. von Varnbüler und Dr. H. Niethammer sind wir für die großzügige Bewilligung von Mitteln sehr verbunden, Dir. Dr. R. Schepp für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeiten.

Eingeg. am 19. Oktober 1953 [Z 90]

## Versamlungsberichte

### Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 26. Oktober 1953

K. KRA TZL, Wien: Zur Konstitution der Ligninsulfosäure.

Da sich Ligninsulfosäure von Phenylpropan-Verbindungen ableitet, wurden mit Wacek zahlreiche Phenylpropansulfosäuren als Modells-substanzen hergestellt. Die Verwendung der Benzylthiuroniumsalze hat sich zur Identifizierung und zur präparativen Darstellung bewährt. Aldehyd und Ketobisulfit-Verbindungen können direkt als Benzylthiuroniumsalze identifiziert werden. Mit Däubner, Blaha, Rettenbacher, Khautz, Keller, Schubert und Stepnicka wurde die alkalische Oxydation mit Nitrobenzol, das absorptions-spektrographische Verhalten im UV und bes. die alkalische Hydrolyse studiert. Die Oxydation erwies sich als nicht spezifisch. Spektrographische Arbeiten zeigten, daß die Überführung von aliphatischem Hydroxyl in der Seitenkette in eine Sulfo-Gruppe meist einen viel geringeren Einfluß auf Höhe und Lage des Maximums besitzt als Änderung der Substitution im Kern oder Kombination von Carbonyl und Sulfo-Gruppe in der Seitenkette. Die Lignin-Bestimmung aus der Höhe der Extinktion der Ligninsulfosäure in der Sulfid-Ablauge ist mit sehr großer Fehlermöglichkeit behaftet.

Die alkalische Hydrolyse unter Ausschluß von Sauerstoff ließ bei den Modellsulfosäuren, durch Austausch der Sulfo-Gruppe gegen Hydroxyl, zwischen Aldol-Typen und Acyloin-Typen unterscheiden. Erstere liefern Aldehyde, letztere Säuren. Als wahrscheinlichste Gruppierung ergab sich die der Coniferyl-aldehyd-sulfosäure, die mit Alkali zu Vanillin und Acetaldehyd zerfällt. Beide Spaltprodukte wurden aus Ligninsulfosäure erhalten. Da Adler durch Farbreaktionen eine solche Struktur bestätigte, ist diese zum kleinen Teil frei in der Ligninsulfosäure vorhanden, darüber hinaus aber ein polymerer Anteil, der in weit größerer Menge beide Spaltprodukte ergibt. Daneben wurde in geringer Menge aus Ligninsulfosäure und Modells-substanzen Formaldehyd erhalten. Methylierte Ligninsulfosäure gibt Veratrumaldehyd, Acetaldehyd und Vanillin. Letzteres dürfte überwiegend aus „inneren“ Einheiten stammen, da Veratrumaldehyd bei den gewählten Bedingungen nur zu 2 % in Vanillin aufgespalten wird<sup>1</sup>).

Das Verschwinden der Farbreaktionen des Holzes bzw. Nativlignins bei Methylierung mit Diazomethan, wird mit der Bildung von Pyrazolin-3-aldehyden erklärt, da in Modellversuchen mit Wittmann solche Anlagerungsprodukte an α,β-ungesättigte Aldehyde sichergestellt werden konnten.

K.— [VB 518]

<sup>1</sup>) Vgl. z. B. J. Hlawa u. F. E. Brauns, Holzforsch. 7, 62 [1953].

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens mit „(W. Z.)“ gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 6975/76 Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers.

<sup>10</sup>) G. E. Boxer u. J. C. Rickards, Arch. Biochem. 30, 392 [1951].

<sup>11</sup>) Aus je 10 m<sup>3</sup> Faulschlamm wurden 1–1,3 g kristallisiertes Produkt erhalten.

<sup>12</sup>) Aus je 10 m<sup>3</sup> Faulschlamm wurden 0,4–0,6 g kristallisiertes Produkt gewonnen.

<sup>13</sup>) Die in schwedischen Faulschlammten gefundenen<sup>8</sup>) auffallend hohen Werte (1,2–2,4 mg/l) sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß der Gehalt mittels des Coli-Plattentestes ermittelt wurde, der aber bei den Faktoren A, B und C weitaus höhere Werte liefert als der Röhrentest bei Benützung von Vitamin B<sub>12</sub> als Bezugsquelle (vgl. vorletzte Literaturstelle<sup>5</sup>)).