

beobachtet. Gibt man z. B. 2 Tropfen 5proz. NaCN-Lösung zu 7 cm³ verd. wäßrigen Lösung des Faktors III, wobei der p_H-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 Di-cyan-Komplexes. Hingegen wird beim Durchlüften bei p_H 4,0

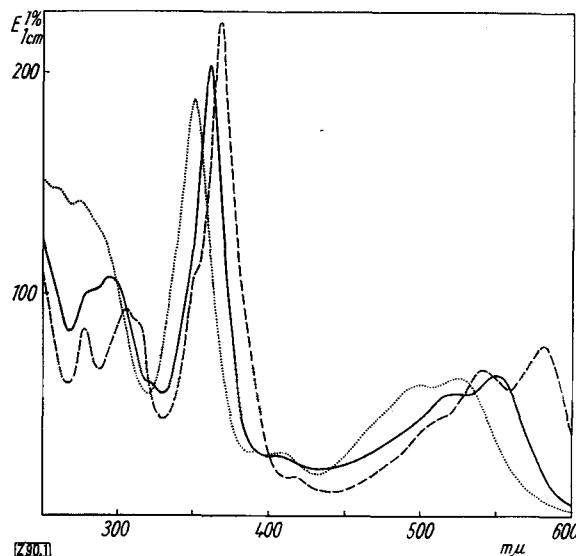


Bild 1

Absorptionsspektrum des Faktors III in Wasser. —— Monocyan-Komplex bei p_H 6,0, Max. bei 295, 361, 518, 550 mμ; - - - Di-cyan-Komplex, bei p_H 10,3, Max. bei 278, 305, 368, 540, 580 mμ; Aquokomplex, bei p_H 4,0, Max. bei 351, 500, 526 mμ.

unter gleichzeitiger intensiver Belichtung (analog der für Cyanocobalamin üblichen Methode¹⁰) 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 B₁₂.

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

Außer den Faktoren der Tab. 1 fanden wir einige weitere Vitamin B₁₂-artige Substanzen, die dem Faktor V sehr ähnlich sind und sich von ihm nur durch ihre R_F-Werte geringfügig unterscheiden.

Vorkommen der Vitamin B₁₂-Faktoren. Die B₁₂-Faktoren I, II, III und V konnten aus allen untersuchten Faulschlämmen, Faktor IV nicht aus allen isoliert werden. II, III und IV wurden stets kristallisiert gewonnen und ihre Identität durch Verteilungskoeffizienten sowie R_F- und R-Werte sichergestellt. Bei einer großen Anzahl von Faulschlämmen wurden einige Typen ermittelt, für die das Überwiegen eines bestimmten Vitamin B₁₂-Faktors charakteristisch ist. Wir fanden vier Faulschlamm-Typen, in denen entweder der Faktor III¹¹) oder der Faktor II¹²) 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 Röhrchentest) bewegte sich zwischen 0,2 und 0,6 mg/l¹³). Die beobachteten qualitativen und quantitativen Unterschiede der verschiedenen Faulschlämme im Gehalt an den einzelnen B₁₂-Faktoren hängen kaum mit der Ausfaulungstemperatur zusammen (vergleichende Prüfung von Proben aus dem Emscher Brunnen und beheizten Faulturm 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 Ausfaulungsgrad, da die einzelnen Vitamin B₁₂-

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

¹¹) Aus je 10 m³ Faulschlamm wurden 1-1,3 g kristallisiertes Produkt erhalten.

¹²) Aus je 10 m³ Faulschlamm wurden 0,4-0,6 g kristallisiertes Produkt gewonnen.

¹³) Die in schwedischen Faulschlämmen gefundenen¹⁴) 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 Röhrchentest bei Benutzung von Vitamin B₁₂ als Bezugsquelle (vgl. vorletzte Literaturstelle⁵).

Faktoren während des Ausfaulungsprozesses 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 Teste danken wir Frl. Dipl.-Chem. Lisa Becher, für die Verarbeitung des Faulschlammes vor allem Dr. V. Dittrich und für die Weiterverarbeitung der Konzentrate im großen Maßstab S. Spaude.

Dem Vorstand der Aschaffenburger 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]

Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 26. Oktober 1953

K. KRAZTL, Wien: Zur Konstitution der Ligninsulfosäure.

Da sich Ligninsulfosäure von Phenylpropan-Verbindungen ableitet, wurden mit Wacek zahlreiche Phenylpropan-sulfosäuren als Modellsubstanzen 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 absorptionspektrographische 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 Sulfit-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-hydrosulfosäure, 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 Modellsubstanzen 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 wird¹).

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]

¹) Vgl. z. B. J. Hlawa u. F. E. Brauns, Holzforschg. 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.