

Perhydrol, 25 cm³ Neolansalz P 10proz. Hierbei entstehen sehr klare kolloidale Lösungen des oxydierten Küpenfarbstoffes, welche sich mühelos gegen eine Vergleichslösung kolorimetrisch bestimmen lassen. Diese neue Methode der quantitativen Bestimmung von Küpenfarbstofflösungen wird allgemein empfohlen. Es wurde gefunden, daß sich Baumwolle und Viscose gegenüber den Küpenfarbstoffen sehr verschieden verhalten. So gibt es z. B. keine kalt färbenden Küpenfarbstoffe für Viscose, da alle diese Farbstoffe ihr Optimum bei höheren Temperaturen erreichen. Bei Baumwolle hängt dagegen die färbende Ausbeute viel weniger von der Temperatur ab und läßt sich außer bei ausgesprochenen IN-Farbstoffen durch Salzzusätze regulieren.

L. MARCOU, Paris: Anomalien bei der kolorimetrischen Bestimmung des pH -Wertes.

In Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe wird das Farbumschlagsintervall der Indikatoren bis um mehr als 1 pH -Einheit verschoben. Außerdem verschoben oberflächenaktive Stoffe das Absorptionsspektrum der Farbstoffmolekeln. Entscheidend für die Wirkung ist der Ionencharakter sowohl des verwendeten Indikators als auch des Netzmittels. Bei der kritischen Konzentration der oberflächenaktiven Produkte, wo die Micellenbildung in Lösung beginnt, schlagen die Indikatoren um. So kann man die kritische Konzentration mit Hilfe von Pinacyanolchlorid bestimmen, welcher Farbstoff von Violett nach Blau umschlägt. Es wird angenommen, daß die Micellen des oberflächenaktiven Mittels die Indikatormolekeln peptisieren und dadurch weniger reaktionsfähig machen.

H. ZAHN und H. ZUBER, Heidelberg: Zur Kenntnis der chemischen Modifizierung der Naturseide¹⁾.

Um die Aminoend-Gruppen von Seidenfibroin festzulegen, wurde mit 2-Nitro-1-fluor-benzolsulfonsäure-(4)²⁾ 96 h bei 45 °C behandelt. Nach der Totalhydrolyse isolierte man O-(2-Nitro-4-sulfo-phenyl)-tyrosin. Das Filtrat wurde auf pH 8,4 eingestellt und an der Aluminiumoxydsäule getrennt. ϵ -Nitrosulfo-phenyl-Lysin und die freien Aminosäuren laufen durch, die Endgruppen-derivate von Aminosäuren bleiben als gelber Ring hängen. Man eluiert mit 1 n HCl. Gefunden wurden als Endgruppen Glycin und Alanin sowie eine dritte noch nicht identifizierte Aminosäure. Die Menge der Endgruppen läßt auf ein Kettengewicht zwischen 80000 und 100000 schließen. Die Endgruppenbestimmung mit 2-Nitro-4-sulfo-fluorbenzol wurde auch bei Insulin erprobt.

Zur Aufklärung, welche reaktionsfähigen Gruppen des Seidenfibroins mit bifunktionellen Gruppen reagieren können, wurde entbastete Seide mit o,o'-Difluor-m,m'-dinitro-phenylsulfon umgesetzt, bis die Millon-Reaktion auf freie Tyrosinphenol-Gruppen praktisch negativ geworden war. Gewichtszunahme der Faser, Titration des während der Reaktion abgespaltenen HF und die präparativ isolierte Menge an O,O'-(Dinitrodiphenylsulfon)-bityrosin sprechen dafür, daß 75 % der Tyrosin-Reste eine Brückenverbindung eingegangen sind. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Tyrosin-Reste im nichtkristallinen Bereich konzentriert sind und daß die Tyrosin-Reste benachbarter Ketten jeweils räumlich nahe beieinander stehen. Auch aus zwei Molekeln Lysin und einer Molekel Difluor-dinitro-diphenylsulfon bildete sich im Seidenfibroin eine Brücke. Die vernetzte Faser geht in konz. Salzsäure erst nach mehr als 5 h in Lösung. Nach 40–100 h Einwirkungsdauer kann man mit Wasser Peptide ausfällen, welche außer der Tyrosin-Brücke Asparagin-, Glutaminsäure, Glycin, Alanin und Serin in gleichen Mengen enthalten. Durch Blockierung der Tyrosinphenole durch hydrophobe Reste bzw. Verknüpfung über eine Brücke gelingt es demnach, in einfacher Weise Peptide zu isolieren, welche Aminosäuren enthalten, die im ursprünglichen Fibroin in unmittelbarer Nachbarschaft des Tyrosins angeordnet waren. Die Isolierung von Peptiden aus den nichtkristallinen Bereichen und die Aufklärung ihrer qualitativen Zusammensetzung ist ein neuer Hinweis für die Annahme, daß die chemische Zusammensetzung der Polypeptidketten des Seidenfibroins in den kristallinen und nichtkristallinen Bereichen stark verschieden ist.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zusammen mit AEG/Zeiss, Mosbach, ergaben, daß die Fibrillen von Seidenfibroin parallel angeordnet sind und eine bandartige Struktur aufbauen. Einzelne Bänder besitzen die Dicke einer einzelnen Fibrille von etwa 100 Å. Während man diese Bänder bei unbehandelter Seide durch längeres Behandeln im Starmix in Wasser in Einzelfibrillen auflösen kann, gelingt dies bei vernetzter Seide nicht mehr, da offensichtlich die Fibrillen in den Bändern miteinander vernetzt sind. Die vernetzte Seide verkürzt sich in konz. Salzsäure, Kupfer(II)-äthylendiamin u. a. um 60 bis

70 %. Nach dem Auswaschen kann man die kautschukelastische Faser wieder auf die ursprüngliche Länge dehnen und findet wieder das ursprüngliche Röntgenogramm.

H. EGLI, Sandoz: Eine chromatographische Methode zur Untersuchung der färbischen Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe.

Das Ziehvermögen, die Ziehgeschwindigkeit und die Migration bedingen das sog. Egalisiervermögen. Diese Vorgänge werden beeinflusst von pH von Flotte und Material, Temperatur, Salz und anderen Zusätzen, Farbstoffmenge, Flottenverhältnis. In einer neuen chromatographischen Methode wird der Einfluß der Ziehgeschwindigkeit berücksichtigt. Eine Säule aus Wollfilzscheiben erlaubt eine gleichmäßige und reproduzierbare Packung. Die Flotte befindet sich im Vorratsgefäß. Das ganze Chromatographierrohr wird mittels eines Heizmantels auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Läßt man die Farbstoff-Flotte sehr langsam bei Kochtemperatur durch die Wollsäule sickern, so werden nur wenige Filzscheiben zuoberst in der Säule angefärbt. Die vollständig entfärbte Flotte wird nun mehrmals bei Kochtemperatur durch die Säulen fließen gelassen. Dabei wandert der Farbstoff als mehr oder weniger geschlossene Front durch die Säule. Die leicht zu bestimmende Lage des Intensitätsmaximums ist ein Maß für die Egalisierung. Die Lage des Maximums schiebt sich mit steigendem pH -Wert in der Säule nach unten. Aufschlußreich sind Kurven, in welchen als Abzisse der pH -Wert der Flotte und als Ordinate die Nummer der am stärksten angefärbten Filzscheibe aufgetragen sind. Diese pH -Egalisierungskurven von schwefelsaurer bis zu neutral ziehenden Farbstoffen unterscheiden sich in ihrer Lage sehr stark voneinander.

C. van BOCHOVE, Delft: Einige grundlegende Betrachtungen über die Knitterfestausrüstung von Cellulose-Geweben.

Vortr. gibt zunächst einen Überblick über chemische, morphologische und physikalische Fragestellungen der Knitterfestausrüstungen: Ein neuer Gesichtspunkt ist der Einbau biegsamer Querbrücken zwischen die Cellulose-Hauptvalenzketten. Geeignete bifunktionelle Molekeln müssen neben den beiden reaktionsfähigen Gruppen einen Paraffin-artigen Teil besitzen. Die Verbindung muß wasserlöslich und stabil sein. Die entstehende Cellulose-Brückenbindung muß alkalische Behandlungen aushalten und geringe Chlor-Zurückhaltung zeigen. Es bewährten sich die Methylol-Verbindungen der Diamide aliphatischer Dicarbonsäuren von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure. Aus wirtschaftlichen Gründen dürfte das Dimethylol-adipinsäureamid am günstigsten liegen. Mit Hilfe eines sauren Katalysators und höherer Temperatur werden echte Querbrücken eingebaut und eine Eigenpolymerisation vermieden. Die Bäder sind auch in Gegenwart von Säuren hitzestabil. Die Bruchdehnung der veredelten Cellulose-Fasern nimmt nur wenig ab. Die Steifheit und Knickbruchfestigkeit ist kaum verändert. Die Knitterfestigkeit ist stark verbessert, wenn auch nicht die Knitterfestigkeiten erreicht werden konnten, wie man sie bei der Kunstharzausrüstung kennt. Kocht man die Querbrücken-enthaltende Cellulose-Faser mit Sodalösung, so nimmt der Stickstoff-Gehalt zu Beginn etwas ab, bleibt jedoch hierauf konstant. Mit Kunstharzen ausgerüstete Cellulose verliert dagegen den größten Teil ihres Stickstoff-Gehaltes. Ein weiterer Beweis für den Einbau von Querbrücken wird in der Tatsache gesehen, daß die Viskosität in Cuxam größer ist als vor der Ausrüstung, was auf eine Vergrößerung des Molekulargewichts schließen läßt.

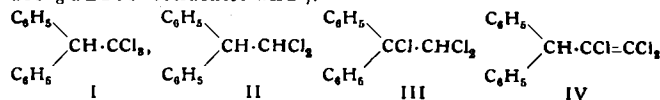
Z. [VB 502]

Chemisches Kolloquium der Universität Freiburg GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 31. Juli 1953

R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg: Konfiguration und Wirkung von Insektiziden. Stereochemische und toxikologische Untersuchungen in der DDT- und HCH-Gruppe.

Zur Beurteilung der kontakt-insektiziden Wirksamkeit von DDT-Analogen sind bisher folgende Kriterien herangezogen worden: Molgewicht, Schmelzpunkt, Lipoidlöslichkeit, Konstitution der Kontaktophoren I bis IV und Art, Zahl und Stellung der positiven Auxokontakten (F, Cl, Br, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅), d. h. nur Kriterien, nach denen die Molekel von DDT-Analogen als ganzes betrachtet wird¹⁾.



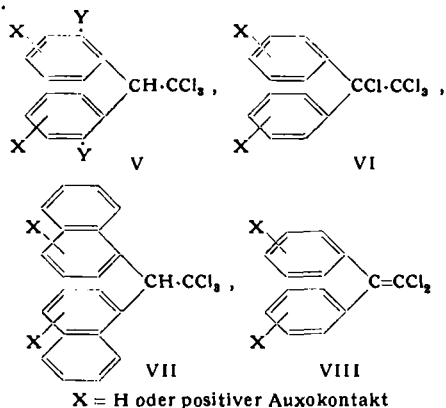
Als neues Kriterium wird der „räumliche Bau“ der DDT-Analogen eingeführt.

¹⁾ R. Riemschneider, diese Ztschr. 60, 70 [1948].

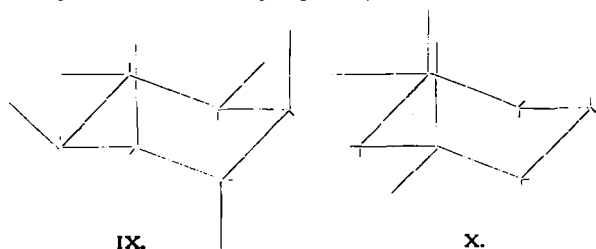
¹⁾ H. Zuber, Dissertat. Heidelberg 1953.

²⁾ Vgl. H. Zahn u. H. Zuber, Chem. Ber. 86, 172 [1953].

Betrachtungen an *Stuart-Modellen* von DDT-Analogen, gemeinsam mit *H. O. Otto*, lassen erkennen, daß der sterische Bau einige aus dem Bild der Projektionsformel nicht oder kaum hervorgehende Besonderheiten aufweist. Die Konfiguration von DDT-Analogen kann durch Substitution an bestimmten Stellen der Benzolringe grundlegend verändert werden, so daß sich manche DDT-Analogen trotz ähnlich erscheinender Konstitution in ihrem räumlichen Bau, der Lage der Ringebenen usw. stark unterscheiden. Besonders groß sind diese Unterschiede hinsichtlich der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der CCl_2 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe; z. B. ist am Modell die „freie Drehbarkeit“ bei o-Substitutionsprodukten von DDT-Derivaten (V) und bei allen Äthylen-Verbindungen (VIII) behindert bzw. aufgehoben. Als Ausdruck für die Unterschiede im räumlichen Bau der DDT-Analogen diente der Grad der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der CCl_2 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe. Es zeigte sich, daß eine völlige Parallelität zwischen dem Grad der „freien Drehbarkeit“ (*Stuart-Modelle*) und der kontakt-insektiziden Wirksamkeit der DDT-Analogen besteht. Alle DDT-Analogen mit „behinderter freier Drehbarkeit“ (d. h. die beiden aromatischen Ringe und die CCl_2 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe sind am Modell nicht mehr frei drehbar) zeigen keine Wirksamkeit: z. B. Derivate von V bis VIII.



Für die HCH-Gruppe wurden ebenfalls Betrachtungen über Konfiguration und Wirkung angestellt, indem der räumliche Bau



und die kontaktinsektizide Wirksamkeit von 40 Polyhalocyclohexanen miteinander verglichen wurden. Nur Polyhalocyclohexane und verwandte Verbindungen mit einer Konfiguration, die der des γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans (Gammexans)

entspricht oder hinsichtlich der Stellung einiger Halogenatome²⁾ ähnlich ist, besitzen kontakt-insektizide Wirksamkeit: z. B. HCH-Analogue mit Halogenatomen in Stellung 1e2e3e4p5p6p (IX) oder 2ep6ep (X).

R. [VB 498]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 28. September 1958

C. NEUBERG, Brooklyn: Löslichmachung schwerlöslicher Stoffe in der Natur.

Aus einer wäßrigen CaCl_2 -Lösung fällt nucleinsäures Natrium zunächst Calciumnucleinat, das bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder in Lösung geht. Diese Erscheinung ist nicht nur auf das nucleinsäure Calcium beschränkt; es zeigte sich, daß auch viele andere unlösliche Salze, z. B. CaCO_3 und CaSiO_3 , in Gegenwart von nucleinsäurem Natrium in Wasser bei neutralem oder alkalischem pH löslich sind. Selbst BaSO_4 kann aus solchen Lösungen nicht ausgefällt werden. In manchen Fällen gelingt auch die Wiederauflösung an sich schwerlöslicher Salze in Nucleinat-Lösungen, z. B. von Calcium- und Magnesiumphosphat. Dabei zeigen Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure im allgem. gleiches Verhalten.

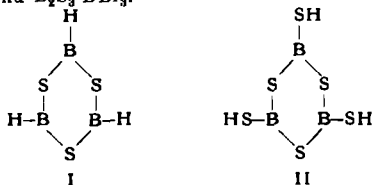
Diese Erscheinungen stehen wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Fähigkeit der nucleinsäuren Alkalisalze, verhältnismäßig leicht dissoziierende Anlagerungsverbindungen zu bilden, wie sie sich z. B. in der Drehungsänderung bei Zusatz von Glycerin und Propylenglykol zeigen. Ein Tetranucleotid hat 15 potentielle komplexbildende Gruppen, so daß sich dafür sehr viele Möglichkeiten ergeben.

Nucleotide sind ebenfalls zur Lösung schwerlöslicher Substanzen befähigt. Adenosintriphosphorsäures Natrium hält bei neutralem pH u. a. die Phosphate und Silicate des Zn, Mn, Ni und Fe in Lösung, und *Turnbulls* Blau wird unter Verlust der Farbe gelöst. Diese Löslichkeitsbeeinflussung zeigen auch andere Substanzen, z. B. die in Hefe und Pflanzen vorkommenden Polyphosphate und manche Zuckerphosphate. So ist NH_4MgPO_4 in Lösungen von Glukose-1,6-diphosphat und Glukose-6-phosphat, nicht jedoch von Glukose-1-phosphat löslich. Die Natur stellt also viele Mechanismen bereit, die Unlösliches löslich machen und die zweifellos ihre große Bedeutung für Aufnahme und Transport von Mineralstoffen in Tier und Pflanze haben. Die Pflanzenwurzel scheidet Nucleinsäuren aus, die zum Aufschluß der Bodenmineralien beitragen dürften. Phosphorylglycerinsäure, das erste faßbare Produkt der Assimilation, löst bei neutraler Reaktion Calciumphosphat, das bei Zutritt von Phosphatase, also nach Spaltung der Phosphorylglycerinsäure wieder ausfällt. Auch bei P-freien Stoffen, wie den Alkalisalzen der Polyuronsäuren und gepaarten Glucuronsäuren, ferner den Salzen fast aller Verbindungen des Tricarboxylsäure-Cyclus findet man ähnliche Lösungseffekte. Mag auch die Konzentration der lösenden Stoffe jeweils nur klein sein, so ist das kein Beweis gegen ihre physiologische Rolle: denn bei einem schnellen Wechsel zwischen gelöstem und ungelöstem Zustand und bei der steten biochemischen Neubildung der lösenden Agentien kann es auch bei kleinen Konzentrationen zu erheblichen Transportleistungen kommen. A.— [VB 512]

²⁾ In IX und X befindet sich je 1 Halogen-Atompaar in der sog. meta-p-Stellung (= meta-Stellung p-gebundener Halogen-Atome).

Rundschau

Derivate des „Borsulfols“, $\text{B}_2\text{H}_3\text{S}_3$ (I), erkannten *E. Wiberg* und *W. Sturm* in den schon früher¹⁾ beschriebenen Verbindungen $\text{B}_2\text{S}_3\cdot\text{BCl}_3$ und $\text{B}_2\text{S}_3\cdot\text{BBr}_3$.



Leitet man in eine kräftig siedende Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff ein, so entsteht die Metathiborsäure statt in der dimeren in der beständigeren trimeren Form II. Behandelt man diese Lösung von frisch bereiteter trimerer Metathiborsäure in Schwefelkohlenstoff mit Bortrichlorid, so bildet sich gemäß dem Schema $>\text{B}-\text{SH} + \text{Cl}-\text{B}< \rightarrow >\text{B}-\text{Cl} + \text{HS}-\text{B}<$ Trichloro-borsulfol, $(\text{BClS})_3$. Tribromo-bor-

sulfol, $(\text{BBrS})_3$, entsteht über die Metathiborsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bortribromid in Schwefelkohlenstoff bei -15°C . Die dargestellten Halogenverbindungen hydrolysieren an feuchter Luft sehr rasch. Schon bei Raumtemperatur setzt eine merkliche Disproportionierung in $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BCl}_3$ bzw. $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BBr}_3$ ein. (Z. Naturforschg. 8b, 529, 530 [1953]). —Ro. (1168)

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak und von Cyanat wird von *J. M. Kruse* und *M. G. Mellon* ein Pyridin-Pyrazolon-Reagenz verwendet. Sie stellen in 50 ml der Probe einen pH von $\sim 3,7$ ein, geben 10 ml eines Acetatpuffers vom pH 3,7 und 0,9 ml einer 3proz. Lösung von Chloramin T zu und setzen nach 90 sec 30 ml des Reagenz zu (5 Teile einer Lösung von 0,63 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 250 ml Wasser kurz vor Gebrauch mit einem Teil einer frisch bereiteten 0,1proz. Lösung von Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in Pyridin gemischt). Mit Ammoniak entwickelt sich eine purpurfarbene Verbindung, die nach 60 sec mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Die Extinktion wird bei 450 m μ gemessen. 0,05—2,5 Teile Ammoniak in 1 Mill.

¹⁾ A. Stock u. M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3099 [1901].