

M. J. CROSS, Oxford (England): *Leuconostoc-citrovorum-Faktor und die Serin-Synthese durch Mikroorganismen.*

Streptococcus faecalis R kann bei Gegenwart von Glyzin, Formiat, Pteroylglutamat, Pyridoxal und Glukose Serin und gleichzeitig den Leuconostoc-citrovorum-Faktor synthetisieren.

Leuconostoc mesenteroides kann unter ähnlichen Bedingungen (wobei für sein Serin-Bedürfnis CO_2 oder Leuconostoc zugefügt wird) bei Anwesenheit von Pyridoxal und großen Glyzin-Konzentrationen etwas Serin synthetisieren¹⁸⁾. Unter bestimmten Bedingungen kann jedoch eine Variante des Stammes größere Mengen Serin produzieren. Daneben tritt die Bildung des Leuconostoc-citrovorum-Faktors auf. Außerdem wird noch ein Faktor synthetisiert, der zum Wachstum von *Streptococcus faecalis R*, nicht aber für *Lactobacillus casei* benötigt wird. Eine angereicherte CO_2 -Atmosphäre begünstigt besonders die Bildung des Leuconostoc-citrovorum-Faktors, während sonst nur p-Aminobenzoësäure, Glucose und Formiat erforderlich sind.

Der pH -Wert hat ebenfalls Einfluß auf die Synthese des Leuconostoc-citrovorum-Faktors. Nach Versuchen mit markiertem CO_2 scheint es, als ob das CO_2 eine Vorstufe für das β -Kohlenstoffatom des Serins sein könnte.

T. ASAII und K. AIDA, Tokio: *Über neuere Umwandlungsprodukte aus Zucker durch oxydative Bakterien.*

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß *Gluconoacetobacter sp.* Comensäure aus Galactose und Kojisäure aus Fructose darzustellen vermag. Vortr. berichten über die Isolierung von drei neuen ähnlichen Substanzen (I, II und III) aus *Gluconoacetobacter*.

¹⁸⁾ J. A. Brockmann, B. Roth, H. P. Broquist, M. E. Hultquist, M. E. Smith jun., M. J. Fahrenbach, D. B. Cosulich, R. P. Parker, E. L. R. Stokstad u. T. H. Jukes, J. Amer. chem. Soc. 72, 4325 [1950]. J. Lascelles, M. J. Cross u. D. D. Woods, Biochemic. J. 49, lxi [1951]. J. Lascelles u. D. D. Woods, Nature [London] 166, 649 [1950].

ter liquefaciens. Mit FeCl_3 geben alle drei Verbindungen eine rot-violette Farbe. Substanz I wurde Rubiginol genannt und hat die Konstitution des 3,5-Dioxy-1,4-pyron. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln prismatisch aus dem Ätherextrakt der angesäuerten Kulturfiltrate (Fp 203,5 °C), ist schwach sauer und löslich in Wasser, Methanol und Äthanol. *Fehlingsche Lösung* wird reduziert. Die Isatin-Reaktion ist dagegen negativ. Bei potentiometrischer Titration reagiert die Substanz als 2-basige Säure.

Die II. Substanz kristallisiert in Nadeln, geht aus NaHCO_3 nicht in Äther (im Gegensatz zu I), Fp 226 °C. In der Hitze zerstellt sie sich in CO_2 und Substanz I.

Substanz III kristallisiert in Platten, Fp 279 °C. Weitere Untersuchungen sind im Gange. Es scheint, als ob die γ -Pyrone eine größere Rolle in dem Mechanismus der oxydativen Bakterien spielen.

E. WORK und D. L. DEWEY, London: *Die Verteilung der Diamino-pimelinsäure und ihre Beziehung zur Systematik der Bakterien.*

125 Mikroorganismen wurden hydrolysiert und papierchromatographisch auf Diamino-pimelinsäure untersucht. Um die Diamino-pimelinsäure von Äthanolamin-phosphorsäure und Cystin zu trennen, wurden die Hydrolysate elektrodialysiert und mit H_2O_2 vorbehandelt. Es stellte sich heraus, daß Diamino-pimelinsäure in verschiedensten Konzentrationen (1–0,05 %) in allen Eubakterien, außer den gram-positiven Kokken sowie in Äthiorrhodaceen und Mybakterien vorkommt. Sie fehlt den Streptomyeten und Actinomyceten, die dafür aber eine Verbindung enthielten, die nur eine CH_3 -Gruppe mehr als die Diamino-pimelinsäure enthält. Unter den untersuchten Algen, Pilzen und Viren war sie nur bei den Myxophyceae zu finden. Die Diamino-pimelinsäure ist in der löslichen Aminosäure-Fraktion und in mehreren löslichen und unlöslichen Protein-Fraktionen einiger Organismen anwesend.

—K. [VB 514]

Technik und Anwendung der Ultrarot-Spektroskopie

Im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg fand vom 15. bis 16. Juli 1953 eine Aussprache über das oben-genannte Thema statt.

E. FUNCK, Freiburg i. Br.: *Einige Erfahrungen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 112.*

Das Einzelstrahlgerät 112 ist mit dem neuen „Double-pass“-Monochromator ausgerüstet. Auf Grund seiner besonderen Bauart ist dieser vollkommen frei von Streustrahlung und liefert 25 % Gewinn an Energie oder Auflösung gegenüber einem normalen Monochromator gleicher Abmessungen. Infolge des doppelt langen Lichtweges im Monochromator sind die atmosphärischen Absorptionen besonders stark. Zu ihrer Beseitigung muß mit getrockneter Luft gespült werden, und zwar bis zu 12 l/min zur vollkommenen Beseitigung der H_2O -Bande bei 6 μ (CaF_2 -Optik). Der vom Mod. 12 C her bekannte Spaltausgleichsmechanismus erweist sich beim Mod. 112 nicht als zweckmäßig, insbesondere, wenn mit verschiedenen Prismen gearbeitet werden soll. Zur Behebung dieser Schwierigkeit ist von Seiten der Lieferfirma ein elektrischer Spaltantrieb angekündigt, der jedes beliebige Spaltprogramm einzustellen gestattet.

M. KRUSE, z. Zt. Freiburg/Br.: *Messungen an kristallisierten Substanzen mit polarisierter Infrarot-Strahlung.*

Es wurde versucht, an zwischen Steinsalzplatten aus der Schmelze kristallisierten dünnen Schichten, die im allgemeinen keine vollkommenen Einkristalle darstellen, ohne Zuhilfenahme von Mikroskop und Röntgenanalyse Aussagen über die Kristallstruktur zu erhalten und eine eindeutige Zuordnung der Banden eines IR-Spektrums zu den Hauptschwingungsrichtungen der Molekeln vorzunehmen.

Die Kristallschichten (Dicke 5 bis 10 μ) wurden auf der Kofler-Heizbank mit einer kleinen Presse hergestellt, indem die unterkühlte Schmelze an einer Stelle mit einem kleinen Kristall geimpft wurde. Die Spektren wurden immer von derselben Zone des Kristalls mit einem Zweistrahlergerät (PE 21) aufgenommen, wobei zum Abgleich ein zweiter Polarisator im Vergleichsstrahl diente. Die seitliche Strahlablenkung durch die schrägstehenden Polarisatorplatten (AgCl) wurde mit entsprechend schräggestellten, 10 mm dicken Steinsalzplatten korrigiert. Die Verluste an Strahlungsenergie durch die Polarisatoren konnten durch die Anwendung geringeren Auflösungsvermögens (größerer Spaltweiten) ausgeglichen werden. Jedoch war es z. T. notwendig, mit sehr geringem Störpegel (hoher Dämpfung) zu arbeiten und das Spektrum weit auseinanderzuziehen (bis 50 Zoll/ μ).

Beim Spektrum des p-Dinitrobenzols zeigen die meisten Banden im Gegensatz zu anderen Substanzen nur einen äußerst geringen Dichroismus. An allen diesen Banden lassen sich Aufspaltungen in zwei senkrecht zueinander schwingende Komponenten mit geringen Frequenzunterschieden nachweisen, die ohne Polarisator nicht aufgelöst werden könnten (0,15 bis 5,8 cm^{-1}). Es wird daraus geschlossen, daß die Moleküle im Kristall zwei zueinander senkrechte Lagen einnehmen und daß die durch intermolekulare Felder bewirkten Frequenzverschiebungen für diese zwei Orientierungen etwas verschieden sind. Die in der Ebene dieser 90°-Drehung liegenden Schwingungsrichtungen der Moleküle müssen naturgemäß etwa gleiche Effekte aufweisen und sind daher nicht voneinander zu trennen. Im Gegensatz dazu zeigt die dritte, auf der Drehebene senkrecht stehende Dipolrichtung recht beachtlichen Dichroismus, so daß eine Bestimmung der in dieser Richtung schwingenden Banden leicht möglich ist.

Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und weisen noch einige Unsicherheiten auf, die durch weitere Messungen vor allem an zur Einfallsrichtung des Lichtes gekippten Kristallen und durch Messungen an anderen Substanzen aufgeklärt werden sollen.

R. ZIEGLER, Mainkur/Frankfurt-Fechenheim: *Über einen neuen registrierenden Spektrographen für das nahe Ultrarot.*

Der beschriebene Spektrograph arbeitet mit einer Halbleiterzelle als Empfänger. Dementsprechend wird das Licht mit einer Frequenz von 625 Hz durch einen rotierenden Sektor zwischen Monochromator und Empfänger moduliert. Durch einen zweiten rotierenden Spiegel werden mit 12 Hz wechselnd der Meßstrahl und ein Vergleichsstrahl gemessen. Aus den beiden verstärkten 625 Hz-Signalen wird auf rein elektrischem Wege der Logarithmus des Quotienten gebildet und anschließend aufgeschrieben.

R. MECKE, Freiburg/Br.: *Allgemeine Gesichtspunkte zur Ausdeutung von UR-Spektren¹⁾. Über die Anwendung der Auswahlregeln zur Deutung von UR-Spektren, erläutert am Beispiel einiger cyclischer Verbindungen.*

H. SIEBERT, Clausthal-Zellerfeld: *Modellmäßige Berechnung von Eigenfrequenzen und Kraftkonstanten.*

Die Modellrechnung ist nützlich für die Zuordnung eines gemessenen Schwingungsspektrums. Man schätzt die Kraftkonstanten ab und berechnet mit ihnen die ungefähre Lage der Frequenzen. Durch Vergleich mit der Beobachtung erhält man so

¹⁾ Vgl. Bericht über die „3ième Réunion de Chimie Physique“ in Paris vom 6. bis 9. Juli 1953, demnächst in dieser Ztschr.

wertvolle Hinweise für die Zuordnung. Kennt man die Kernabstände, Valenzwinkel, Massen und Frequenzen einer Moleköl, so lassen sich die Kraftkonstanten berechnen, von denen die Valenzkraftkonstanten die wichtigsten sind.

Die Valenzkraftkonstanten f hängen vom Bindungszustand ab, und zwar derart, daß für den Bindungsgrad N gilt:

$$N = f_N \cdot r_N / f_1 \cdot r_1$$

(r Kernabstand). Der Index N bezieht sich auf die fragliche Bindung vom Grade N (1 einfache Bindung). Die nicht immer bekannte Kraftkonstante der einfachen Bindung läßt sich mit Hilfe von Näherungsregeln berechnen.

H. DANNENBERG, Tübingen: *Zusammenhänge zwischen UR-Spektrum und Konstitution von kondensierten Aromaten¹⁾.*

Die Reduktion der β -[Acenaphthyl-(5)]-acrylsäure mit Natrium und iso-Amylalkohol führt zu den beiden möglichen β -[Tetrahydroacenaphthyl-(5)]-propionsäuren. Der Beweis für die Konstitution der in größerer Menge entstehenden Säure als β -(6,7,8,8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5))-propionsäure wird dadurch erbracht, daß sich die aus dieser Säure in mehreren Stufen darstellbare γ -[4,5-Cyclopenteno-6,7,8,8a-tetrahydro-acenaphthyl-(3)]-buttersäure nicht cyclisieren läßt. Aus dem im Verlauf dieser Reaktionen erhaltenen Kohlenwasserstoff 4,5-Cyclopenteno-6,7,8,8a-tetrahydro-acenaphthen wird die 3-Benzoyl-Verbindung hergestellt, die bei der Pyrolyse unter gleichzeitiger Dehydrierung 3,4-Cyclopenteno-1',9-methylen-1,2-benzanthracen liefert. Das Tetrahydro-tetrazen- oder Tetracen-System, dessen Entstehung bei der Pyrolyse auch möglich wäre, bildet sich nicht. Sämtliche dargestellten Verbindungen werden durch die γ -Schwingungsbanden ihrer IR-Spektren charakterisiert. Diese γ -Schwingungen sind kennzeichnend für den Substitutionstyp von Benzolderivaten.

G. SCHRAMM, U. SCHIEDT und **H. RESTLE**, Tübingen: *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Kettenlänge von Peptiden*. (Vorgetr. v. U. Schiedt).

Die IR-Spektren von Peptiden und Eiweißkörpern zeigen bei 6μ eine Bande (A), die durch Überlagerung der C=O-Valenzschwingungen der einzelnen Amid-Gruppierungen des Peptids zu stehen kommt. Dinitrophenyl-(DNP)-Peptide weisen ebenfalls die Bande (A) auf, daneben aber bei $7,5 \mu$ eine Bande (B), die von der symm. NO_2 -Valenzschwingung herrührt. Bei der Untersuchung zahlreicher DNP-Peptide wurde gefunden, daß das Verhältnis der Intensitäten der Banden A und B eine lineare Funktion der Zahl Z der Aminosäure-Reste im Peptid und unabhängig von Art und Reihenfolge der Aminosäure ist:

$$Z = 5,51 \cdot \frac{\log I_A / I_0}{\log I_B / I_0} - 1.$$

Es ist daher möglich, aus einem beobachteten Intensitätsverhältnis die Zahl der Aminosäuren zu berechnen. Die Methode hat gegenüber der UV-photometrischen Molekulargewichtsbestimmung von DNP-Peptiden folgende Vorteile:

- 1.) Die Einwaage an DNP-Peptid braucht nicht bekannt zu sein.
- 2.) Die erforderliche Substanzmenge beträgt 100 bis 200 μ .

Man kann daher geringe Mengen von papierchromatographisch getrennten DNP-Peptiden untersuchen. Dazu werden sie mit Wasser eluiert, mit KBr gefriergetrocknet und zu Scheiben gepréßt, die in den Strahlengang des IR-Spektrophotometers gebracht werden können.

W. LÜTTKE, Freiburg i. Br.: *Über die Zuordnung der NO-Valenzschwingungsbande in Nitroso-Verbindungen*.

Im Rahmen einer ausführlichen Untersuchung der UR-Spektren verschiedener Nitroso-Verbindungen in monomerem und dimerem Zustand (über die an anderer Stelle berichtet werden wird), erwies es sich als notwendig, die Gruppenfrequenz der NO-Valenzschwingung zu lokalisieren. Beim Nitrosobenzol war dies wie folgt möglich:

1.) Bei thermischer Oxydation in der Gas- und Flüssig-Phase entsteht hauptsächlich Nitrobenzol, wie an dem Auftreten der typischen NO_2 -Frequenzen bei 1345 und 1525 cm^{-1} zu sehen ist. Gleichzeitig verschwindet eine Bande bei 1508 cm^{-1} , die demnach die gesuchte NO-Schwingung ist.

2.) Beim Übergang der in Gas und Flüssigkeit vorhandenen monomeren Form in die dimere im festen Zustand ist infolge der eintretenden Assoziation eine starke Verschiebung der NO-Frequenz zu erwarten. Dementsprechend findet sich im UR-Spektrum des festen Nitrosobenzols eine neue Bande bei 1390 cm^{-1} , während die Bande bei 1508 cm^{-1} fehlt.

¹⁾ H. Dannenberg u. D. Dannenberg-v. Dresler, Z. Naturforsch. 8b, 165 [1953].

3.) Die Spektren von zwei tert. aliphatischen Nitrosochloriden zeigen eine Bande bei 1555 cm^{-1} , die den entsprechenden Kohlenwasserstoffen fehlt und der aliphatisch gebundenen NO-Gruppe zugeordnet wird.

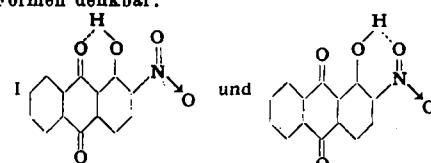
Für die Richtigkeit dieser Zuordnung spricht auch die Lage der NO-Frequenz in der Reihe der Gruppenfrequenzen von $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{O}$ und NO_2 und in der Reihe der NO-Frequenzen von anderen Molekülen, die eine NO-Einfach-, Doppel- oder Dreifach-Bindung besitzen.

G. ROSSMY u. R. MECKE, Freiburg: *Neue Ultrarotspektroskopische Untersuchungen über die Rotationsisomerie bei o-Halogenphenolen*.

Phenol kann in o-Chlor- und o-Bromphenol an Hand der Schlüsselbanden $12,33$ und $14,56 \mu$ bzw. $11,34$ und $14,56 \mu$ UR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Methode gestattet beim o-Bromphenol noch $0,05$ Gew.-% Phenol festzustellen. o-Chlor-, o-Brom- und o-Jodphenol wurden chromatographisch an Al_2O_3 von Phenol gereinigt und die UR-Absorption ihrer ungefähr $0,3$ mol. Lösungen von der OH-Grundschwingung bis zum dritten OH-Oberton neu vermessen. Im Gebiet der OH-Grundschwingung wurde auch das Spektrum der gasförmigen Verbindungen aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß beim o-Chlor und o-Bromphenol in früheren Messungen die Banden, die nach Pauling der Absorption der OH-Gruppe in trans-Stellung zugeschrieben wurden, durch den Phenol-Gehalt der Proben vorgetäuscht waren. In den Spektren der gereinigten Präparate sind ihre Intensitäten bis dicht an die Nachweisgrenze reduziert. In einzelnen Obertönen tritt Überlappung mit Kombinationstönen des Typus $\text{v}_\text{OH} + \delta_\text{C-Halogen}$ auf. Dennoch konnte Paulings Theorie der cis-trans-Rotationsisomerie der o-Halogenphenole durch den Temperatureinfluß auf die Gleichgewichtslage der Isomeren beim o-Jodphenol im Gaszustand an Hand der Banden 3535 cm^{-1} („cis“) und 3650 cm^{-1} („trans“) zwischen 100 und 200°C bestätigt werden. Aus der Reaktionsisochore ergibt sich die „Umklappenergie“ ΔU zu $3,2$ kcal/Mol. Die Differenz der Freien Energie ΔF wird aus dem Verhältnis der Integralabsorptionen beider Banden beim o-Jodphenol zu $2,8$ kcal/Mol, beim o-Bromphenol zu $3,5$ kcal/Mol ermittelt, der Wert für o-Chlorphenol liegt noch höher. Infolge stärkerer Solvatation der trans-Konfiguration verringert sich diese ΔF -Werte, die die cis-Form begünstigen, in CCl_4 -Lösung um $1,4$ kcal/Mol. Berechnungen auf rein elektrostatischen Grundlagen verlieren hiermit ihre Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Bemerkenswert ist, daß die Bindungsenergie der inneren Wasserstoff-Brücke in der Reihe vom o-Chlorphenol zum o-Jodphenol abnimmt, während die Verschiebung der OH-Absorption der cis-Konfiguration nach langen Wellen in der gleichen Reihe zunimmt.

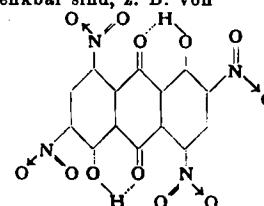
H. HOYER, Leverkusen: *Ultrarotspektroskopische Ermittlung der Lage der Wasserstoff-Brücke in 1-Oxy-2-nitro-anthrachinonen*.

Im Gebiet der 1-Oxy-2-nitro-anthrachinone sind zwei rotationsisomere Formen denkbar:



Die Untersuchungen von Flett²⁾ über die Lage der Carbonyl-Banden verschiedener Anthrachinon-Derivate, darunter besonders der Oxy-anthrachinone dienen als Grundlage für die Ermittlung der Lage der Hydroxyl-Gruppe in 1-Oxy-2-nitro-anthrachinonen. Nach Flett zeigen α -Oxy-anthrachinone infolge Wasserstoff-Brückebindung eine verschobene Carbonyl-Valenzschwingungsbande. Befinden sich beide Carbonyl-Gruppen des Anthrachinons in dieser Bindung, dann hat das UR-Spektrum nur die verschobene Bande, andernfalls auch die unverschobene.

In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung oder in Perfluorcarbon-Suspension wurden mehrere Oxy-nitroanthrachinone untersucht. Die Spektren aller Verbindungen, bei denen nach der Stellung zweier Hydroxyl-Gruppen Wasserstoff-Brücken zu beiden Carbonyl-Gruppen denkbar sind, z. B. von



²⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1441.

zeigen nur die verschobene Carbonyl-Bande im Gegensatz zu solchen Verbindungen wie I, die daneben noch die unverschobene Carbonyl-Bande haben. Es wird aus diesem Befund geschlossen, daß in 1-Oxy-2-nitro-anthrachinonen die Hydroxyl-Gruppe innerhalb der Nachweisgrenze der UR-Methode sich ausschließlich an Wasserstoff-Brücken mit der Carbonyl-Gruppe beteiligt.

—M. [VB 508]

Deutsche Vereinigung für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik

Hameln, 25. bis 29. September 1958

Aus den Vorträgen:

L. NORPOTH, Essen: *Anfänge der Chemie in Köln im 18. Jahrhundert.*

Trotz der Neigungen zum Paracelsismus im 16. Jahrhundert, die der Vortr. in früheren Arbeiten herausstellte, wurde die Chemie in Köln bis in das 18. Jahrhundert vernachlässigt. Der Kölner Prof. *Ginelli* erwähnt erstmalig 1776 ein chemisches Laboratorium, das errichtet werden soll. Es wurde am 19. 6. 1777 von dem Kölner Prof. *Johann Georg Menn* (1730–1781) eröffnet. Seine bei der Eröffnung gehaltene Rede unterrichtet über die Auffassungen „von der Notwendigkeit der Chemie“. Er erweist sich darin als ein guter Kenner der Begründer der modernen Chemie im 18. Jahrhundert und fordert eine gründliche Kenntnis dieser Wissenschaft für die Medizin. Sehr eng sind noch bei ihm die Beziehungen zwischen Chemie und Pharmazie. Die 1774 aufgelöste Apotheke des Jesuitenklsters wurde ihm vom Magistrat der Stadt übertragen. Sie wurde von ihm in das Studium chemicum eingebaut. Aus erhaltenen Vorlesungsverzeichnissen geht hervor, daß er als erster über Chemie mit Experimenten las. Der Text der Vorlesungen ging samt seiner Bibliothek nach seinem Tode in die Bücherei der I. Bonner Universität über. Sie wurden dort im letzten Kriege durch Bomben vernichtet. Bis zur Auflösung der Kölner Universität 1798 wurden Vorlesungen über Chemie gehalten.

P. KIRCHVOGEL, Kassel: *Das alchimistische Geheimnis der Herrengrundter Bergmannsbecher.*

Aus dem Besitz des Astronomisch-Physikalischen Kabinetts des Hess. Landesmuseums zu Kassel, einer bis in das 16. Jahrhundert zurückreichenden Sammlung wissenschaftlicher Instrumente und Apparate, stammen vier kleine, halbkugelige Becher aus vergoldetem Kupfer. Jeder dieser Becher trägt eine oder mehrere Inschriften, die uns einen Einblick in die alchimistische Anschauung von der Transmutation der Metalle geben. Ähnliche Becher befinden sich auch in anderen Museen, z. B. in Braunschweig und in Graz.

*Aus eisn Kupfer wird gemacht Zu herrngrundt sehr tiff in schacht.
In herrngrundt ist zu finden Kein Mensch kants ergrinden.*

Aus wasser hell und klar Die sach ist denoch war.

Was ich alhkier thu weisen Bin kupfer und war eisen.

*Wunder für wuner sag mir jetzunder Ehmals ich Eyßen war
nun bin ich Kupffer klar.*

In Herrengrundt, einem in früheren Jahrhunderten bekannten Kupferbergwerk bei Neusol in Ungarn, wurde Kupfer aus dem Kupfer-haltigen Grubenwasser, dem sog. „Cementenwasser“, durch das Einbringen eiserner Geräte gewonnen. Die Abscheidung des metallischen Kupfers auf Grund der Spannungsreihe war ein Vorgang, der in der alchimistischen Vorstellungswelt die Verwandlung von Eisen in Kupfer zu bestätigen schien. *Nikolaus Guibert* spricht aber schon 1603 in seiner „Alchymia“ aus, daß dieses Auftreten des Kupfers eine Folge seiner Verdrängung durch das Eisen sei, und auch in der „Anatomia vitrioli“ des *Angelus Sala* wird 1617 von einer „Reduktion“ des Kupfers aus der „Vitriol-Lösung“ gesprochen. *Joh. Heintr. Zedler* dagegen nennt diesen Vorgang in seinem Universallexikon 1735 eine „Consumierung des Eisens durch eine Präcipitation“, d. h. „eine Niederschlagung welche macht, daß das solvirende Menstruum den dissolvirten Leib von sich lässt und an den Grund setzt, welches durch einige Gleichheit, so sich unter den Geistern und Salzen findet, zuwege gebracht wird“. Einer dieser Becher im Landesmuseum Graz trägt die Inschrift:

Mars mich nicht fünd ich bin der Venus Kind.

Hier ist Mars der Planet des Eisens und Venus der des Kupfers. Das Eisen ist somit dem kriegerischen Gebrauch entzogen und Venus hat es zum friedlichen, handwerklichen Metall erkoren.

G. LOCKEMANN, Hollenstedt/Northeim: *Verpaßte Entdeckungen.*

In einem bei ähnlicher Gelegenheit 1938 in Stuttgart gehaltenen Vortrage über Entdecker und Entdeckungen¹⁾ hatte der Vortr. eine Einteilung in die drei Gruppen vorgeschlagen: 1.) Rechtzeitige Entdeckungen, 2.) Vorzeitige Entdeckungen, 3.) Unver-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 52, 29 [1939].

hoffte Entdeckungen und für diese entspr. Beispiele angeführt. Als vierte Gruppe fügte er nun die verpaßten Entdeckungen hinzu, für die sich auch mancherlei Beispiele beibringen lassen. Diese finden sich besonders in der langen Vorgeschichte der Sauerstoff-Entdeckung (vor allem *Stephen Hales* und *Pierre Dayen*), ferner bei der Entdeckung des ersten Alkaloids *Morphium*, das die Franzosen *Derosne* und *Séguin* in Händen hatten, ohne seine alkalische Natur zu erkennen, weshalb dem wahren Entdecker *Sertürner* sogar vom *Institut de France* noch 1830 der Preis von 2000 Franc zuerkannt wurde.

Aber auch die anerkannt großen Forsoher haben sich bisweilen Entdeckungen entgehen lassen. So hat der geniale *Scheele* in den Fetten und Ölen zwar das Glycerin entdeckt, aber die zugehörigen Fettsäuren unbedacht gelassen, obwohl er gerade als erste eine Anzahl organischer Säuren aufgefunden hat. *Justus v. Liebig* wurde 1826 durch die Nachricht von der Entdeckung des Broms durch *Balard* aufs unangenehmste überrascht, da er dieses neue Haloid selbst im Jahre zuvor bei der Untersuchung der Kreutnacher Mutterlauge ebenfalls aufgefunden, jedoch für eine Verbindung von Chlor mit Jod gehalten hatte. Ein anderer Chemiker, *Carl Loewig*, hatte denselben Fund gemacht, mit der Veröffentlichung aber noch zurückgehalten. — Der Aluminium-Entdecker *Wöhler* ist sogar zweimal dicht an der Entdeckung neuer Elemente vorübergegangen: an Vanadin und Niob.

Als fünfte Gruppe könnte man noch die der „vermeintlichen Entdeckungen“ anfügen, für die es besonders viele Beispiele gibt. Es wurde nur an die Entdeckungen der Krebsreger und der Verwandlung von Quecksilber in Gold erinnert. — [VB 513]

Kolloquium der Chemischen Institute in Tübingen am 24. Juli 1958

B. EISTERT, Ludwigshafen-Darmstadt: *Aus der Chemie der Endiole und verwandter Verbindungen.*

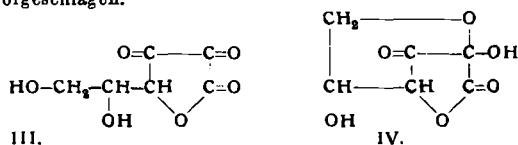
Gemeinsam mit *F. Arndt* 1926–1928 in Breslau ausgeführte Arbeiten über das 6-Methyl-Thiaacumarindiol I führten zur Erkenntnis der wichtigsten Eigenschaften der cyclischen „1-Carbonyl-2,3-endiole“ bereits vor der Aufklärung der Konstitution der Ascorbinsäure¹⁾.

Danach ist in solchen Systemen, die man als Enolformen von „trans-fixierten“ α -Dicarbonyl-Verbindungen mit α -ständiger Oxy-Gruppe auffassen kann, die β -Enol-Gruppe für die relativ hohe Acidität verantwortlich, während die α -Oxy-Gruppe höchstens phenolischen Charakter zeigt.

Das Endiol I ist, im Gegensatz zur Ascorbinsäure, recht beständig gegen Oxydation, weil die Endiol-Doppelbindung in den „aromatischen“ Thiapyron-Ring eingebaut ist.

Endiole ohne benachbarte CO-Gruppe sind am allgem. nicht im freien Zustande existenzfähig und ketisieren sich zu 1,2-Ketolen (z. B. Stilbendiol \rightarrow Benzoin). Eine Ausnahme bilden solche Endiole, die durch Chelatisierung stabilisiert werden können, z. B. die Endiolform des α -Pyridoins, für die die Formel II vorgeschlagen wurde. Nach Beobachtungen von *F. Petuely* (Graz) gewinnt dieses in ätherischer Lösung gegen Oxydation sehr stabile Endiol erst dann „Redukton“-Charakter, wenn man die Chelatringe durch Säure, Methyljodid oder Alkali öffnet. Das Endiol II ist jedoch, im Gegensatz zu den 1-Carbonyl-2,3-endiolen, so schwach sauer, daß es mit Diazomethan auch unter Zusatz von Methanol und Siedesteinchen nicht reagiert (nach Versuchen von *H. Munder*).

Für die bei der Dehydrierung der Ascorbinsäure entstehende Dehydroascorbinsäure, deren übliche Formulierung III Farbigkeit erwarten ließe, wird die bicyclische „Halbacetal“-Formel IV vorgeschlagen.



Mit Wasser bildet sie bekanntlich ein Hydrat, was dem Verhalten anderer 1,2,3-Tricarbonyl-Verbindungen entspricht; das mit Methanol erhältliche „Additionsprodukt“ wird als Halbacetal an der mittleren CO-Gruppe angesehen. Die Polymerisation von IV beim Stehen beruht auf zwischenmolekularer „Umacetalisierung“.

B. E. [VB 509]

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 36 [1929]; 68, 1572 [1935].