

Seide stärker abgebaut wird. Der Chemismus des Vergilbens beruht auf einer Spaltung von Peptid-Bindungen unter Bildung von gelbgefärbten Protein-Abbauprodukten, welche mit Wasser extrahierbar sind. Totalhydrolyse und Papierchromatographie der extrahierten Produkte liefert Glykokoll, Alanin und Serin, dagegen kein Tyrosin. Offensichtlich findet der Abbau bei der Vergilbung im wesentlichen in den kristallinen Bereichen der Naturseide statt.

### Chemiefasern

*G. CENTOLA, Mailand: Rekristallisation und Recken von Polyamidfasern.*

Polyamidfasern mit verschiedenem Kristallisationsgrad wurden hergestellt und ihr Verhalten beim Recken röntgenographisch untersucht. Der ursprüngliche Kristallisationsgrad der nichtgereckten Fasern beeinflußt nur den primären Ast der Spannungs-Dehnungskurve, nicht aber die Endwerte. Die Orientierung der Makromoleküle in der Faserachse während des Reckens geschieht auf Kosten der seitlichen Ordnung. In Anbetracht der beträchtlichen Wärmeentwicklung beim Recken, der geringen thermischen Leitfähigkeit und der geringen spezifischen Wärme der Polyamide ist die Bezeichnung Kaltverstreckung nicht angebracht. Es ist möglich, daß nicht nur die amorphen Bereiche, sondern auch die kristallisierten Zonen durch die hohen Temperaturen plastiziert werden.

*H. ZAHN und E. REXROTH<sup>1</sup>), Heidelberg: Wasserlösliche Anteile von Polycaprolactam.*

Im Rahmen von Untersuchungen an Oligomeren vom Typ Nylon, Terylene und Orlon wurden Versuche über die wasserlöslichen Anteile in Polycaprolactam ausgeführt. Aus einem Kalt- und

<sup>1</sup>) Vgl. E. Rexroth, Diplomarbeit Heidelberg 1954.

Heißwasser-Extrakt von Polycaprolactamschnitzeln wurden 15 % cyclische Oligamide der Aminocapronsäure isoliert<sup>2</sup>). Es gelang, die verschiedenen Verbindungen durch Papierchromatographie und Partialhydrolyse zu charakterisieren.

*A. CANNEPIN, P. KASSENBECK, M. LEVEAU, A. PARISOT, Paris: Analogien und Unterschiede zwischen natürlichen und synthetischen Fasern.*

Eine neuartige Betrachtungsweise versucht, die sowohl natürlichen als auch synthetischen Fasern gemeinsame Merkmale zu definieren. Die Autoren kommen zu der Schlußfolgerung, daß die Fibrille das gemeinsame Merkmal aller Fasern darstellt; die mechanischen Eigenschaften werden in erster Linie auf die Eigenchaften der Fibrille zurückgeführt.

### Bleichen, Färben, Drucken und Ausrüsten

*E. ELÖD, Badenweiler: Grundlegende Vorgänge beim Färben von synthetischen Fasern.*

Durch Analogiebetrachtungen zwischen Protein- und Polyamidfasern gelingt eine befriedigende Deutung der Färbevorgänge.

*O. PETERS, Belgien: Ein neues Kolorimeter zur Bestimmung von Färbeformeln.*

Das im Laboratorium der Universität Löwen entwickelte Photocolorimeter erlaubt die Bestimmung der Farbkoordinaten, Berechnung von Färbeformeln und den quantitativen Vergleich von Farben. [VB 637]

<sup>2</sup>) P. H. Hermans, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 798 [1953].

## 30. Deutsche Pflanzenschutz-Tagung

der biologischen Bundesanstalt in Bad Neuenahr vom 11. bis 16. Oktober 1954

Auf der Eröffnungssitzung wurde vom Staatssekretär Sonnemann, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, die Otto-Appel-Denkünze dem früheren Ordinarius für Pflanzenkrankheiten an der Universität Bonn, Prof. Dr. H. Blunck, überreicht.

### Insekticide und Fungicide

*R. WIESMANN, Basel: Der heutige Stand des Insekticidresistenzproblems.*

Fälle von Insekticidresistenz sind seit über 50 Jahren bekannt, so z. B. gegen Kerosin, Blausäure, Schwefelkalkbrühe und Arsen. Bei den synthetischen Kontaktinsekticiden zeigte sich zuerst 1946 bei Stalldfliegen eine Resistenz gegen DDT, dann auch gegen andere chlorierte Kohlenwasserstoffe. Gegen  $\gamma$ -HCH (Lindan) und Chlordan sind bis jetzt relativ wenige Schadinssekten, in der Hauptsache hygienische Schädlinge, resistent geworden. Auf dem landwirtschaftlichen Sektor (Acariden, Aphiden) ist bereits gegen Insekticide, die mit dem Parathion verwandt sind, Resistenz entstanden. Meist tritt über kurz oder lang auch gegen neue Mittel Resistenz ein. Dies trifft speziell bei der Stubenfliegen-Bekämpfung zu. Durch Grundlagenforschung über die Normalphysiologie der resistenten Insekten soll der Wirkungsmechanismus der Insekticide geklärt werden. Die Resistenz selbst kann physiologisch, morphologisch oder verhaltensmäßig bedingt sein. Bei ständigem Gebrauch der Kontaktinsekticide werden die giftempfindlichen Insekten nach dem Selektionsprinzip dezimiert, die gift-toleranten dagegen haben eine höhere Überlebenswahrscheinlichkeit, so daß diese von Generation zu Generation stärker in den Fortpflanzungsprozeß einbezogen werden. Die Vererbung der Resistenz ist noch nicht genügend geklärt, scheint aber in bezug auf einige Faktoren den Mendel-Gesetzen zu folgen. Der Resistenzsprung liegt durchweg nach der 10. bis 12. Generation, ist jedoch nicht mutagen bedingt. Vielfach wird bei Erreichung einer Resistenz gegenüber einem bestimmten Kontaktinsekticid eine Prädisposition für eine Resistenzentwicklung gegenüber einigen anderen Insekticiden erreicht. Trotz polyvalenter Resistenz in vielen Gegenden ist bei Stubenfliegen gegen Phosphorsäureester (Parathion, Diazinon, Malathion) noch keine Resistenz beobachtet worden.

Ein resisterter Fliegenstamm ist befähigt, die DDT-Wirksubstanz zu dehydrochlorinieren. Für den Abbau, der hauptsächlich im Totalintegument stattfindet, ist ein Enzymsystem verantwortlich. Bei Temperaturen unter 13 °C ist der Abbau sehr schwach. Nicht abgebaut DDT-Substanz wird bei resistenten

Fliegen nur geringfügig im Fettkörper blockiert; sie verteilt sich überall im Körper. Der Abbaumechanismus scheint bei HCH, Chlordan und Toxaphen derselbe zu sein wie beim DLT, während er für Parathion noch ungeklärt ist.

*N. van TIEL, Amsterdam: Die Anwendung von drei neuen Insekticiden: Aldrin, Dieldrin und Endrin.*

Der Wirkstoff des Aldrins ist ein Hexachlor-hexahydro-dimethylnaphthalin und der des Dieldrins ein Hexachlor-epoxy-oktahydro-dimethylnaphthalin. Aldrin ist in der Hauptsache ein Bodeninsekticid zur Bekämpfung von Drahtwürmern, Möhrenfliegen, Zwiebelfliegen, Kohlfliegen, Tipulalarven, Erdraupen, Engerlingen u. a. Obwohl leicht flüchtig, besitzt es im Boden eine gute Dauerwirkung (über 1 Jahr). Es beeinträchtigt bei empfindlichen Kulturen, wie Kartoffeln, Tabak usw. weder Geschmack noch Geruch. In der Schweiz ist Aldrin aus diesem Grunde z. Zt. das einzige zur Bodenbehandlung im Ackerbau behördlich genehmigte Insekticid. Es besitzt keine phytotoxische Wirkung, ist alkaliastabil und daher mit allen alkalischen Düngemitteln mischbar. Dieldrin ist ein sehr vielseitiges Insekticid. Es wird gegen saugende und beißende Insekten im Obst-, Garten- und Ackerbau, insbesondere gegen den Kartoffelkäfer, gegen Rüssler und Käfer an Rüben und gegen Kohlsamschädlinge eingesetzt. Im fernen Osten wird es im großen Maße zur Bekämpfung Malariaübertragender Mücken verwendet und in Europa als Fliegenmittel (allein und in insekticiden Anstrichfarben). Endrin ist ein Stereoisomeres des Dieldrins, doch verläuft seine Synthese wesentlich anders als die von Dieldrin. Die Anwendung von Endrin in der Landwirtschaft unter europäischen Verhältnissen ist noch in der Entwicklung. Es soll nach amerikanischen Untersuchungen besonders wirksam gegen Blattläuse und Schmetterlingsraupen sowie gegen den Eichenwickler sein. So hat man in diesem Jahr in Portugal 32000 ha Wald mit Erfolg mit Endrin behandelt.

*W. MÄSSING, Darmstadt: Wissenswertes über Toxaphen, Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes.*

Toxaphen ist ein chloriertes Camphen der Bruttoformel  $C_{10}H_{10}Cl_8$ . Es hat einen außerordentlich niedrigen Dampfdruck und wirkt bei Schadinssekten in erster Linie als Fraß- und Kontaktgift; seine Atemgiftwirkung ist sehr gering. Im Pflanzenschutz setzt man es wegen seiner guten Dauerwirkung in erster Linie gegen Insekten mit langen Zuwanderungszeiten ein und überall dort, wo seine neuerdings amtlich anerkannte Ungefährlichkeit gegen Bienen zur Auswirkung kommen kann, z. B. bei der Bekämpfung des

Kohlschotenrüsslers, des Rapsglanzkäfers, der Sägewespenlarven und anderer, während der Blüte auftretender Schädlinge. Die Wirkung ist bei etwa 20 °C optimal. Es besitzt nur für Pflaumen und Zwetschgen phytotoxische Eigenschaften. In der bei der Anwendung vorgeschriebenen Konzentration ist es für Mensch und Haustier ungefährlich. Der lange Dauerschutz und die geringe chronische Toxizität — eine Speicherung im Körper von Säugetieren findet nicht statt — machen Toxaphen auch als Tierpflegemittel gegen Zecken, Schalläuse, Schmeißfliegen usw. geeignet.

*K. STOLL*, Aschersleben: *Wirkung von Toxaphen-Präparaten auf pflanzliche Blütenorgane.*

Die Ergebnisse bezogen sich nur auf die handelsüblichen Verarbeitungen von Toxaphen und nicht auf den reinen Wirkstoff. Bei strenger Einhaltung der vorgeschriebenen Dosierung konnte leicht eine nachteilige Beeinflussung der Pollenkeimung an verschiedenen Kulturpflanzen (Obstbaum- und Rapspollen) nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß der Eintritt des Vitalfarbstoffes Acridinorange in Gegenwart von Toxaphen-Emulsion bzw. -Suspension erheblich gehemmt wird. Parallel hierzu wird auch der undifferenzierte Plasmaaustritt durch die Keimporen in Gegenwart der Emulsion und Suspension unterdrückt. Demzufolge wird eine Poren-abdichtende Nebenwirkung angenommen, die auf rein mechanischer Verkittung beruht. Lumineszenzoptisch läßt sich auch ein zusammenhängender Film von wechselnder Dicke auf der Pollenoberfläche nachweisen. Die Frage, ob der Toxaphen-Wirkstoff überhaupt in die lebende Pflanzenzelle einzudringen vermag, konnte auf Grund der Versuche noch nicht endgültig geklärt werden. Untersuchungen an Rüben- und Blumenkohlsamenträgern zeigten eine zeitlich begrenzte Blockierung des Öffnungsmechanismus der Antheren. Schäden des Fruchtansatzes (Herabsetzung der Schotenanzahl) und Ertragsminderungen (Senkung des Tausendkorngewichtes) nach Spritzungen in die offene Rapsblüte traten nur bei sehr starker Überdosierung auf.

*H. HÄHNE*, Hamburg: *Erfahrungen mit Chlorpikrin als Bodenentseuchungsmittel.*

Chlorpikrin ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ) ist eine leicht verdampfende, nicht brennbare Flüssigkeit, die mittels Injektor in den Boden gebracht wird. Dort vergast sie bei genügender Bodenlockerung und nicht zu hoher Bodenfeuchtigkeit sehr schnell. Durch Zuschämmen der Bodenoberfläche mit Wasser oder Abdecken mit gasundurchlässigem Papier wird ein zu schnelles Entweichen des Gases verhindert. Es entfaltet im Boden nematicide, fungicide, bactericide und herbicide Eigenschaften. Ferner wirkt es gegen eine Reihe von in ihrem Ursachen noch nicht erkannten Krankheiten, die unter der Sammelbezeichnung „Bodenmüdigkeit“ laufen. Auffallend ist ferner, daß die meisten mit Chlorpikrin behandelten Böden eine starke Wuchsanregung zeigen und in vielen Fällen eine deutliche Vorverlegung der Blüte und Fruchtreife aufweisen. Weiter ergaben Bodenanalysen, daß nach Chlorpikrin-Behandlung größere Mengen aufnehmbarer Nährstoffe, vor allem Stickstoff, vorhanden sind. Seine Anwendung ist vorläufig in der Hauptsache auf Kulturen unter Glas beschränkt. Wegen seiner Gifigkeit darf „Larvazide“ (amerikanische Handelsbezeichnung) nicht frei in den Handel gebracht werden. Die Anwendung ist gesetzlich geregelt und darf nur von Personen und Unternehmen mit behördlicher Lizenz vorgenommen werden.

*W. MÄSSING*, Darmstadt: *Captan im Rahmen der anderen Fungicide, Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes.*

Nach einer zusammenfassenden Übersicht über die gebräuchlichen Fungicide wurden der chemische Aufbau, die Einsatzmöglichkeiten und die Vorteile des neuen Captan-Wirkstoffes beschrieben. Captan ist ein N-Trichlormethyl-thiotetrahydrophthalimid. Es wird aus Butadien gewonnen. Im Vergleich zu anderen Fungiciden zeigt es eine gute Verträglichkeit, ja sogar stimulierende Wirkung, gegenüber den Nutzpflanzen und eine außerordentlich geringe Gifigkeit gegenüber Warmblütern ( $\text{LD}_{50} = 9000 \text{ mg/kg}$  Lebendgewicht). Captan ist in erster Linie ein Schorf- und Peronospora-Mittel, aber auch die Phytophthora und andere Pilz-Erkrankungen dürfen sich damit bekämpfen lassen. Gegen den echten Mehltau ist es jedoch wirkungslos. Es besitzt eine etwas geringere kurative Wirkung als die Hg-Mittel. Durch Verhinderung von Wundinfektionen dient es auch zur Heilung von Pflanzenwunden. Da es gegen Alkalien nicht stabil ist, darf es nicht mit stark alkalischen Mitteln gemischt werden. Ein in Deutschland amtlich anerkanntes Mittel mit Captan-Wirkstoff ist das Orthocid 50.

*E. MÜHLE*, Leipzig: *Möglichkeiten zur Bekämpfung des Pfefferminzrostes *Puccinia menthae* mit neuen Fungiciden.*

Der Pilz wird mit dem Pflanzgut verschleppt und tritt daher in neuangelegten Minzenkulturen oft überraschend schnell auf. Oft kommt es schon im 1. Vegetationsjahr zu Massenbefall und

empfindlichen Ertragseinbußen. Als Bekämpfungsverfahren wurde eine Beizmethode des Pflanzgutes entwickelt. Da die Tauchbeize mit Quecksilber-haltigen Mitteln zu starken Schädigungen der Ausläufer führte, ist man neuerdings zu organischen Fungiciden übergegangen. Während mit Chlornitrobenzolen und Thiocarbamaten weder im Herbst noch im Frühjahr ausreichende Erfolge erzielt wurden, konnte nach künstlicher Sporenkeimung durch Wässerung mittels Rhodandinitrobenzolen in Tauchbeizung die Verschleppung des Minzenrostes in neuangelegte Bestände mit Sicherheit unterbunden werden.

## Nematicide

*C. A. R. MEYNEKE*, Wageningen: *Über die Bekämpfung der Bodenmüdigkeit bei Baumschulgewächsen mit Nematiciden.*

Gegen freilebende Bodennematoden als Ursache der Bodenmüdigkeit wurden geprüft: Ein Gemisch aus Dichlorpropan und Dichlorpropylen (DD) sowie Äthylendibromid (EDB) und Chlorpikrin. Die beste nematicide (und auch fungicide) Wirkung erzielte Chlorpikrin. Die an sich auch gute Wirkung von DD wurde dadurch beeinträchtigt, daß im ersten Jahr nach der Behandlung geringere Erträge erreicht wurden. Im 3. Jahr klingt die Nachwirkung ab. Einzelne Nematoden-Arten (z. B. *Pratylenchus*) werden durch DD mehr und in größeren Tiefen abgetötet als durch Chlorpikrin und EDB. Allgemein war die Wirkung von EDB nicht so gut. Die Wirksamkeit der drei Mittel hängt wesentlich von den Bodentemperaturen ab. Vom ökonomischen Standpunkt aus sind alle Mittel für größere Flächen noch nicht tragbar.

*A. F. H. BESEMER*, Wageningen: *Zur Wahl eines geeigneten Nematicids.*

Die bisher in der Literatur für DD und EDB (s. oben) angegebenen Karenzzeiten von 3–4 Wochen sind im allgemeinen, besonders in feuchten Böden, als zu kurz anzusehen. Chlorpikrin zeigt auf gesunden Böden eine günstige Wirkung, während DD keine stimulierende Wirkung hat. Im 2. Jahr nach der Behandlung übertrifft DD in seiner Wirkung das Chlorpikrin. Gegen Kartoffelnematoden (*Heterodera rostochiensis*) war DD dem EDB überlegen. Auch im Möhren-Anbau erzielte DD eine gute Wirkung und war besonders in sonnigen, leichten Böden bald wieder verschwunden. Dagegen war im Gewächshaus der Ausfall durch DD stärker als durch EDB und Chlorpikrin. Alle Mittel wirken im Frühjahr besser, da die Nematoden dann besonders aktiv sind.

## Vorratsschutz

*H. WACHS*, Baltimore: *Die Anwendung von Pyrethrum-Piperonylbutoxyd-Präparaten zur Bekämpfung von Getreideschädlingen.*

Seit Jahren wurden in den USA zwei Typen von staubförmigen Getreideschutzmitteln hergestellt, die weder zu akuten noch chronischen Giftwirkungen an Ratten und Hunden führten noch den Geschmack der Backwaren beeinflußten. Die Zusammensetzung war:

- I. 0,08 % Pyrethrin, 1,1 % Piperonylbutoxyd und Getreidestaub als Trägersubstanz.
- II. 0,05 % Pyrethrin, 0,8 % Piperonylbutoxyd und anorganische Trägersubstanz.

Neuerdings werden die festen Substanzen durch flüssige ersetzt, da die Herstellungskosten geringer sind und die Anwendung leichter ist. Die jüngste Entwicklung geht dahin, die sonst als Lösungen für die Pyrethrum-Extrakte benutzten Öle durch Piperonylbutoxyd als Lösungsmittel zu ersetzen. Es ergibt sich dann eine Zusammensetzung von 75 % Piperonylbutoxyd und 7,5 % Pyrethrin, der Rest besteht hauptsächlich aus Fettsäure-estern. Zu 80 Teilen dieses Konzentrats werden 20 Teile von Polyoxyäthylenstearat hinzugefügt. Ein Teil des resultierenden Emulsionskonzentrats wird dann mit 29 Teilen Wasser zu einer wässrigen Emulsion von 4 % Piperonylbutoxyd + 0,4 % Pyrethrin gemischt. Hierzu genügt ca.  $1/2$  kg zum Schutz von 1000 kg Getreide während einer Einlagerungsperiode. Weitere Versuche gehen dahin, das Pyrethrin ganz oder teilweise durch Allethrin zu ersetzen.

*M. SY*, Seelze: *Über Versuche mit Getreide-Einstreumitteln.*

Eigenschaften und Leistungen einiger Getreideeinstreumittel mit  $\gamma$ -HCH und Pybuthrin (Pyrethrum-Extrakt + Piperonylbutoxyd) als Wirkstoffe wurden in Laborversuchen an Kornkäfern untersucht. Verwendet wurden ein puderförmiges Einstreumittel mit 0,8 %  $\gamma$ -HCH und Talcum als Streckmittel, ein Einstreumittel mit gleichfalls 0,8 %  $\gamma$ -HCH und körnigem Torfmull als Trägerstoff, der nicht an den Getreidekörnern haftet und deshalb bei der Reinigung leicht entfernt werden kann, sowie ein puderförmiges Einstreumittel mit Pybuthrin. Bei den ersten beiden Mitteln genügten

20 g bzw. 50 g auf 100 kg Weizen zur restlosen Abtötung, während Pybuthrin-Puder in der Dosierung von 100 g/100 kg die Käfer nur zu 80 % abtötete. Mit 100 g/100 kg beider  $\gamma$ -HCH-Einstreumittel war das Getreide noch 1 Jahr ganz, mit dem Pybuthrin-Staub nur etwa 4 Wochen teilweise vor zuwandernden Kornkäfern geschützt. Eier und Larven konnten durch  $\gamma$ -HCH je nach Alter zu 70 bis 100 %, durch Pybuthrin-Staub gar nicht abgetötet werden. Demnach eignen sich Pybuthrin-Präparate nur dazu, die Gradation eines Kornkäferbefalls, z. B. während eines Überseetransports, zu verzögern. Die Versuche erwiesen, daß man wahrscheinlich die bisherigen  $\gamma$ -HCH-Dosierungen von 4,8 bis 10 g/100 kg Getreide auf einen Bruchteil vermindern kann, so daß kaum noch gesundheitliche Bedenken bestehen.

**W. FREY**, Kitzeberg: Amerikanische Mittel und Methoden im Vorrasschutz.

In den USA stehen bei der Getreidebehandlung gegen Vorrasschädlinge die hygienischen Belange im Vordergrund. Zugelassen als Einstreumittel zur Befallsverhinderung sind nur Pybuthrin-Präparate. Versuche, das Pyrethrum durch Ester einer Chrysanthemumsäure zu ersetzen, scheinen erfolgversprechend. Applikation entweder als Aerosolbelag auf den Körnern mit Hilfe des Durchlüftungssystems oder bei Spritzmitteln als Kolloidalfilm. In Silos wird ein Gemisch von Äthylendichlorid +  $CCl_4$  (3 : 1) eingegossen. Eine nur 95 proz. Abtötung der Käfer (Brut noch weniger) wird in Kauf genommen. Bei Neubefall ist erneute Behandlung notwendig. Mit  $CCl_4$  und Äthylendibromid ist die Abtötung der Stadien in den Körnern günstiger. Zunehmend werden Zirkulationssysteme für Methylbromid-Behandlung gebaut. Aussichtsreich erscheint Behandlung mit  $\gamma$ -Strahlen. Gegen andere Vorrasschädlinge (u. a. Fliegen) kommt zunehmend das Dimethyl-dithiophosphorsäure-Derivat Malathion in Gebrauch. [VB 633]

### GDCh-Ortsverband Gießen

9. November 1954

**T. H. WIELAND**, Frankfurt/M.: Über Zonenelektrophorese.

Nach einer kurzen theoretischen Behandlung des Prinzips der elektro-(iono-)phoretischen Trennwirkung mit und ohne Träger wurde auf die historische Entwicklung der Zonenelektrophorese eingegangen und die Trennung von Metall-Ionen in Agar (Kendall u. Mitarb., 1923), von Albumin/Globulin auf Glaswolle (Coolidge, 1939), von Farbstoffen auf Aluminiumoxyd (Strain, 1939), von Aminosäuren und Peptiden in Kieselgel (Consden, Gordon, Martin, 1946) und von Aminosäuren und Peptiden auf Filterpapier (Wieland, Fischer, 1948) erwähnt. Als universell anwendbar hat sich seither das Filterpapier erwiesen; die einfache Apparatur ist in der Folgezeit variiert und verbessert worden und zwar durch Verwendung von Kontaktkühlung, Arbeiten auf weitgehend getrockneten Streifen und mit flüchtigen Puffern. So ist auch eine Anwendung von höheren Spannungen möglich geworden (H. Michi). Vortr. beschrieb eine neue Apparatur (mit G. Pfleiderer), die es gestattet, auf einer gekühlten Glasplatte von 50 x 50 cm viele Analysenproben nebeneinander, größere Substanzmengen als Bänder mikropräparativ (ca. 20 mg), oder als runde Flecken aufgebrachte Gemische zweidimensional auf Papier zu trennen. Dieselbe Vorrichtung gestattet auch die Auflage einer dickeren, kühlbaren Schicht von Stärke, Kieselgel, Cellulose- oder Glaspulver und somit die Bearbeitung von Quantitäten bis zu mehreren kg.

Anschließend wurde die allgemeine Anwendbarkeit der Zonenelektrophorese (Pherographie) an konkreten Beispielen aufgezeigt: zweidimensionale Trennung der Aminosäuren, Isolierung einer bisher nicht bekannten Aminosäure als Baustein des Phalloidins (mit W. Schön), Trennung zahlreicher Peptide des Hypophysenvorderlappens, routinemäßige Analyse der Serumproteine verschiedener Tierarten, präparative Eiweißtrennung in der Stärkesäule und in Stärke auf der gekühlten Glasplatte, Trennung von Sacchariden in Boratpuffer, Trennung von Nucleotiden, auch winziger Mengen, auf einer Kunstseidefaser (Edström), Trennung radioaktiver Zuckerphosphate, Phenol-Sulfonsäuren, Oxycarbonatsäuren, Malein-Fumarsäure und verschiedener Amine. Auf dem Alkaloid-Gebiet kann in stark alkalischen Puffern zwischen quartären und anderen Basen leicht unterschieden werden, da hierbei nur die ersten als Kationen wandern. Schließlich wurden auch einige Beispiele aus der anorganischen Analytik gebracht, wie die komplexe Auf trennung der Metalle der Cu-Gruppe (Strain), von Mono-, Di- und Triphosphat (Klement) und einiger O-haltiger Säuren der Halogene wie Chlorit, Chlorat, Hypochlorit (Dose). Infolge der relativ großen Beweglichkeiten der meisten anorganischen Ionen läßt sich durch Pherographie eine einfache Entsalzung organischer Naturstoffe bewirken. [VB 631]

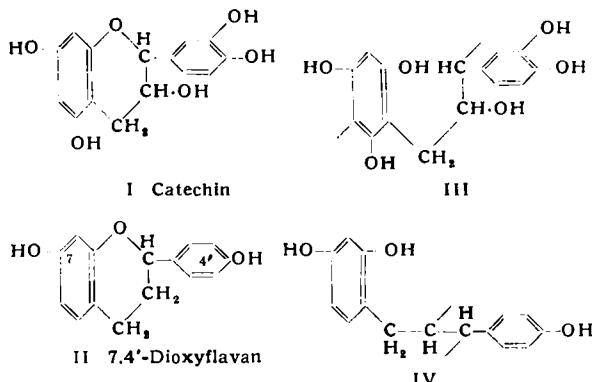
### Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 9. November 1954

**K. FREUDENBERG**, Heidelberg: Polykondensationsprinzip der Catechingerbstoffe und des Lignins.

Vortr. ging aus von seinen Arbeiten über Polysaccharide. An der Cellulose konnte ab 1921<sup>1)</sup> kinetisch und präparativ die seither allgemein übernommene einheitliche Bindung von Kettenglied zu Kettenglied bewiesen werden. Das Amylopectin der Stärke, dessen verzweigter Bau von Waldschmidt-Leitz ausgesprochen und von Staudinger als Kettenverzweigung erkannt war, besitzt einheitliche Maltose-Bindungen und zusätzlich in den Verzweigungen eingestreute, als 1-6-Verknüpfungen erkannte<sup>2)</sup> Isomaltose-Bindungen. Aus der Aufklärung der Cyclohexane (Schärdinger-Dextrine)<sup>3)</sup> und aus der Beziehung der Jod-Verbindung des Cyclohexaglucans zum Jod-Addukt der Stärke ergab sich, daß Teile der Stärkeketten, insbes. der Amylose, zu Röhren gewunden sind, in deren Hohlraum sich Jod einlagern kann<sup>4)</sup>. Außer diesen hydrolysierbaren hochmolekularen Naturstoffen wurden die irreversibel kondensierten bearbeitet.

Zu dieser Gruppe polymerer Naturstoffe gehören die Catechingerbstoffe. Catechin (I) erleidet durch verd. Säuren eine irreversible Kondensation bei gleichbleibender Zusammensetzung. Die ersten Glieder dieser Polykondensation sind lösliche Gerbstoffe, die späteren zählen zu den unlöslichen Gerbstoffen. Der Konstitutionsermittlung des Catechins<sup>5), 6)</sup> folgte die Synthese hydroxylreicher Catechine<sup>5), 6)</sup>. Es wurde festgestellt, daß für das Zustandekommen der Catechin-Eigenschaften die Hydroxyle 7 und 4' Voraussetzung sind (II). Hieraus ergeben sich für die Polymerisation oder Polykondensation zwei Möglichkeiten. Die dem



Hydroxyl 7 benachbarten CH-Gruppen sind höchst kondensationsfreudig und können mit der Benzyläther-Gruppe des als bifunktionelle Moleköl anzusehenden Catechins reagieren. In III ist eines der möglichen Kettenglieder eines Catechingerbstoffs dargestellt. IV zeigt die andere Möglichkeit, die eines linear polymerisierenden Cinnamylbenzols.

Das Kondensationsprinzip des Coniferen-Lignins ist wiederum um eine Stufe komplizierter. Coniferylalkohol V wird am Phenolhydroxyl dehydriert. Das zunächst entstandene Radikal stabilisiert sich über mehrere mesomere und isomere radikalartige Formen zunächst im wesentlichen zu drei dimeren Zwischenstufen der Kondensation, die als sek. Bausteine bezeichnet werden: der Dehydro-diconiferylalkohol VI, das dl-Pinoresinol VII und der Guajacylglycerin-coniferyläther VIII, der neuerdings durch ein kristallines Derivat gekennzeichnet ist, das auch synthetisch gewonnen wurde. Er scheint das Hauptprodukt zu sein, das am schnellsten weiterkondensiert wird. Zu diesen sekundären Baustein kommt in ganz geringer Menge der Coniferylaldehyd IX. Diese sek. Bausteine VI-IX sind ihrerseits Phenole, die untereinander und mit weiterem hinzutretendem Coniferylalkohol durch erneute Dehydrierung wahllos und in verschiedener Menge zusammengeklebt werden und hierdurch Lignin ergeben. Coniferylalkohol kann nach Art der Substanz VIII an jedes Phenol unter Bildung von Ätherbrücken fortlaufend angebaut werden. Zu dieser Phenolase-Reaktion tritt bei dem ungesättigten, instabilen Baustein VIII vielleicht eine Polymerisationsreaktion hinzu, die möglicherweise durch die zunächst entstehenden Radikale ausgelöst wird. Aus alledem entsteht das Lignin. Die sek. Bausteine VI, VII und VIII enthalten diejenigen Gruppen (Guajacylcarbinol, seinen aliphatischen und aromatischen Äther), die Voraussetzung für die Bisulfit-Reaktion sind. Der Baustein des Coniferen-Lignins ist also der um ein bis zwei Wasserstoffatome

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. Chem. Ges. 54, 767 [1921].

<sup>2)</sup> Ebenda 73, 609 [1940]. <sup>3)</sup> Ebenda 71, 1596 [1938].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 444, 135 [1925].

<sup>5)</sup> Ebenda, 570, 193 [1934]. <sup>6)</sup> Ebenda, 590, 140 [1954].