

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 γ -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 γ -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 γ -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 γ -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]

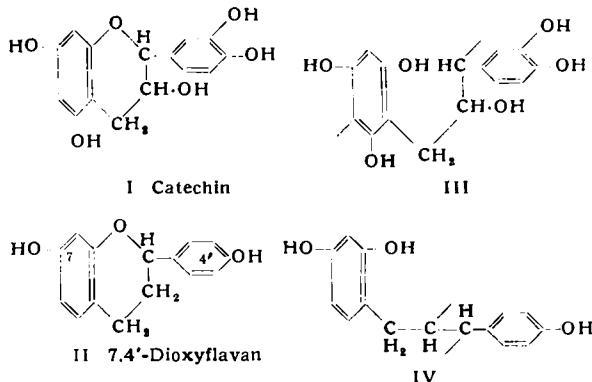
Chemische Gesellschaft Heidelberg

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 1921¹⁾ 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 erkannte²⁾ Isomaltose-Bindungen. Aus der Aufklärung der Cyclohexane (Schärdinger-Dextrine)³⁾ 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 kann⁴⁾. 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^{5), 6)} folgte die Synthese hydroxylreicher Catechine^{5), 6)}. 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

¹⁾ Ber. dtsh. Chem. Ges. 54, 767 [1921].

²⁾ Ebenda 73, 609 [1940]. ³⁾ Ebenda 71, 1596 [1938].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 444, 135 [1925].

⁵⁾ Ebenda, 570, 193 [1934]. ⁶⁾ Ebenda, 590, 140 [1954].