

8. Februar 1955

RICHARD KUHN, Heidelberg: Über die Oligosaccharide der Frauenmilch.

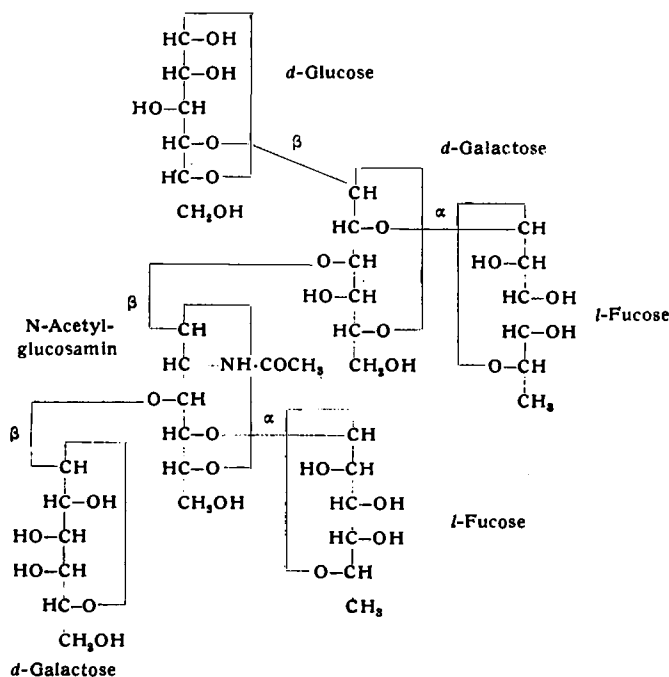
In der Frauenmilch kommen neben Lactose ($\sim 7\%$) in beträchtlicher Menge (0,4–0,5%) Oligosaccharide vor, von denen 5 in chromatographisch reiner Form gewonnen wurden: 1 Trisaccharid (Fuosido-lactose), 1 Tetrasaccharid (Lacto-N-tetraose), 2 Pentasaccharide (Lacto-N-fuco-pentaose I und II) und 1 Hexasaccharid (Lacto-N-difucohexaose). Durch Abspaltung von L-Fucose lassen sich die beiden Pentasaccharide und das Hexasaccharid in Lacto-N-tetraose verwandeln. Die mit A. Gauhe und H. H. Baer ausgeführten Untersuchungen haben zu einem Einblick in den Bauplan geführt.

Das Trisaccharid ($> \text{Glucose} > \text{Galactose} > \text{L-Fucose}$) ist 2'- α -L-Fucopyranosyl-lactose. Nach Permethylierung wurde 3,4,6-Trimethyl-galactose erhalten, die auch synthetisch aus 3,4,6-Trimethyl-galactal gewonnen werden konnte. Die in der Literatur beschriebene 3,4,6-Trimethyl-galactose hat ganz andere Eigenschaften und kann nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzen.

Im Tetrasaccharid ($> \text{Glucose} > \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin} > \text{Galactose}$) ist die reduzierende Hälfte Lactose. Die nicht reduzierende Hälfte ist 3- β -Galactosido-N-acetylglucosamin, dessen Osazon mit dem der synthetisch gewonnenen 3- β -Galactosidoglucose und 3- β -Galactosido-fructose identifiziert wurde.

Das Pentasaccharid I ist Morgan-Elson-positiv, das Pentasaccharid II gibt nach Erwärmen mit verd. Sodalösung die Farb-reaktion mit p-Dimethyl-aminobenzaldehyd nicht. Es wird angenommen, daß im Pentasaccharid II die L-Fucose am 4-ständigen Hydroxyl des N-Acetylglucosamins haftet.

Für das Hexasaccharid, $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{O}_{22}\text{N}$ (Mol.-Gew. = 999,91), das Morgan-Elson-negativ ist, wird folgende Konstitutionsformel in Betracht gezogen, welche die Formelbilder des Trisaccharids, des Tetrasaccharids und der beiden Pentasaccharide in sich schließt.



Man erkennt 3 β - und 2 α -Bindungen sowie das Fehlen von Verknüpfungen in 1,6-Stellung. Noch unbewiesen ist die zentrale Bindung in der Tetraose, die 1,3- geschrieben ist. Es kann sich auch um eine 1,4-Bindung handeln. 1,2-Bindung ist ausgeschlossen, weil die Lacto-N-triose I ($> \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin} > \text{Galactose}$) ein Osazon liefert, und 1,6-Bindung scheidet aus, weil Lacto-N-biose II ($> \text{Galactose} > \text{N-Acetylglucosamin}$) von synthetischer 6- β -N-Acetylglucosaminido-galactose, die mit W. Kirschenlohr dargestellt wurde, verschieden ist.

Die von K. Wallenfels beschriebene „Lactobiose I“ ist mit Allo-lactose (6- β -Galactosido-glucose), die nach B. Helferich synthetisch hergestellt wurde, identisch. In frischer normaler Frauenmilch kommt Allo-lactose nicht vor. Sie entsteht leicht bei der Einwirkung von bakteriellen Fermenten auf milchzuckerhaltige Lösungen.

[VB 654]

am 27. Januar 1955

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Die rhomboedrische Modifikation des Graphits (gemeinsam mit H. P. Boehm).

Die Untersuchung von 46 Vorkommen und Typen der Natur- und Kunstgraphite hatte ergeben¹), daß die rhomboedrische Modifikation sich von selbst in die hexagonale Modifikation umwandelt, wenn den Schichtebenen die Möglichkeit gegeben wird, sich neu zueinander zu ordnen, z. B. durch die Wirkung hoher Temperaturen (2–3000 °C) oder durch die Rückbildung von Graphit aus Graphit-Verbindungen (Zimmertemperatur bis 600 °C). Die rhomboedrische Modifikation ist in diesem ganzen Temperaturbereich instabil. Demgemäß tritt sie in bergfrischen Naturgraphiten und Einkristallen sowie in Kunstgraphiten nur sehr selten auf. Sie entsteht aus der hexagonalen Modifikation durch gelinde mechanische Beanspruchung, z. B. beim Mahlen oder Pressen. Bei stärkerer Beanspruchung tritt eine unregelmäßige Verschiebung der Schichtebenen ein, die den Unterschied zwischen beiden Modifikationen zum Verschwinden bringt.

Die Entstehung der rhomboedrischen Modifikation kann durch eine Translationshemmung bei gelinder mechanischer Beanspruchung erklärt werden. Diese Hemmung kann entweder darin bestehen, daß die C-Atome einer Schicht nicht unter den Sechseckmitten der darüberliegenden Schicht durchgeschoben werden können, was ergibt, daß nur jede zweite Schicht um den Betrag von $\frac{2}{3}$ der a-Achse verschoben werden kann, oder, daß die Verschiebung nur unter den Sechseckmitten erfolgen kann, so daß jede zweite Schicht um $\frac{1}{3}$ a verschoben wird.

[VB 652]

GDCh-Ortsverband Marburg-Lahn

am 28. November 1954

P. BAERTSCHI, Basel: Gewinnung von schwerem Wasser durch Destillation von Wasser.

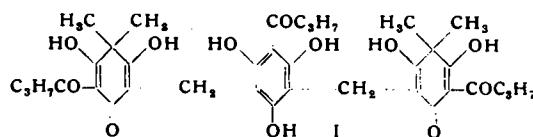
Es wurde eine zweistufige Destillationsanlage beschrieben, mit der pro Tag etwa 35 l aus Elektrolysewerken stammendes Wasser mit $\approx 1\%$ D-Gehalt auf 99,9proz. schweres Wasser aufgearbeitet werden (340 cm³/Tag). Die erste Stufe besteht aus 100 parallelschalteten Füllkörperkolonnen von 20 mm \varnothing und 5,3 m Länge, die mit Prym-Ringen aus Drahtnetz beschickt sind. In der ersten Stufe werden pro Tag etwa 1000 l Wasser verdampft, während der Durchsatz der 6,8 m langen zweiten Stufe nur noch 30 l pro Tag beträgt. Das Wasser wird den einzelnen Kolonnen durch Kapillare zugeführt, die eine genügend genaue Dosierung der Flüssigkeitsströme ermöglichen. Die Anlage arbeitet bei Unterdruck und wird durch Druck- und Temperatursonden vollautomatisch gesteuert.

[VB 646]

am 4. Februar 1955

W. RIEDL, München: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Filizkörper²).

Für die Filixsäure wird auf Grund der Eigenschaften, Reaktionen und Analysendaten die neue Bruttoformel $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ und die Konstitution I abgeleitet.



Bei Versuchen I durch Kondensation aus den (3) Ringkomponenten und Formaldehyd (2 Mol) zu synthetisieren, ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten. Sie beruhen vor allem darauf, daß in einer der Komponenten (mittlerer Ring) notwendig zwei freie Kernstellen vorliegen müssen. Entsprechend konnten bisher, neben wenig Albaspidin, nur hochschmelzende, höhermolekulare Produkte isoliert werden.

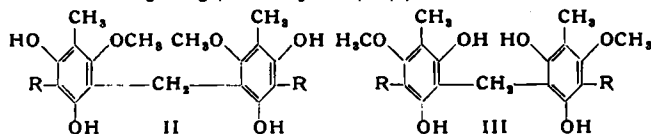
Durch Synthese konnte die Konstitution II (R = Isobutryl) für α -Kosin (A. R. Todd u. Mitarb.³) widerlegt werden. II entspricht vielmehr weitgehend dem Methyl-bis-aspidinol (II, R = Butyryl).

¹) H. P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. u. allgem. Chem. 278, 58 [1955].

²) Vgl. auch diese Ztschr. 66, 338 [1954].

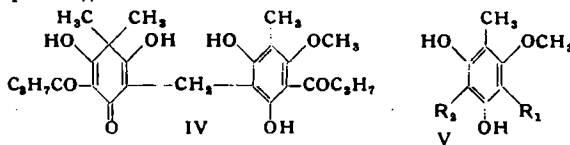
³) A. R. Todd, A. J. Birch, J. chem. Soc. [London] 1952, 3102.

Dem α -Kosin muß damit die Konstitution III ($R = \text{Isobutyryl}$) zukommen. Auch das φ -Aspidin ist ein Methylen-bis-pseudo-aspidinol (III, $R = \text{Butyryl}$) und entsteht offenbar durch eine Art *Rottleron*-Umlagerung⁴⁾ aus Aspidin (IV⁵⁾).



⁴⁾ A. Robertson u. Mitarb., ebenda 1948, 113; 1951, 2021.
⁵⁾ W. Riedl, Liebigs Ann. Chem. 585, 32 [1954].

Die Synthese von III und IV ist an die des Pseudo-aspidinols (V , $R_1 = \text{Butyryl}$, $R_2 = H$) gebunden und bisher gediehen bis zur Synthese der Pseudo-aspidinol-carbonsäure-methylester (V , $R_2 = \text{Carbomethoxy}$; $R_1 = \text{Butyryl}$ (Fp 102 °C) oder $R_1 = \text{Isobutyryl}$ (Fp 88 °C)).



[VB 656]

Rundschau

Der Nachweis der Instabilität von GeO gelang Michael Hock und Herrick L. Johnston durch röntgenographische Untersuchungen des Systems GeO_2 -Ge bei hohen Temperaturen. Germanium kann bei höheren Temperaturen bis zu 60 % Sauerstoff lösen. Der Sauerstoff bewirkt zuerst eine leichte Dehnung und dann eine Kontraktion des Germanium-Gitters. Bei 25 °C zeigt das Röntgenspektrum einer Mischung von Ge und GeO_2 (Verhältnis 1:1) die charakteristischen Linien beider Substanzen, bei 850 und 930 °C treten lediglich die Linien des Germaniums auf. Oberhalb 1000 °C (Fp von Ge 965 °C) verschwinden die Germaniumlinien, und Anzeichen einer flüssigkeitsähnlichen Struktur werden sichtbar, obwohl die Probe fest ist (Fp 1430 °C). Wird die Temperatur wieder auf 930 °C gesenkt, erscheinen die Ge-Linien wieder. In der Germanium-Sauerstoff-Verbindung hat man also eine Desorientierung des Ge-Gitters oberhalb des Fp von Ge. Der elektrische Widerstand der Ge- GeO_2 -Mischung zeigt bei 970 °C einen scharfen Knick. (J. Chem. Physics 22, 1376 [1954]). —Wi. (Rd 405)

Bestimmung der Dissoziationsenergie von N_2 . Bisher wurden auf Grund spektroskopischer Messungen die beiden Werte 7,385 eV und 9,765 eV für die Dissoziationsenergie von N_2 diskutiert. J. H. Hendrie versuchte, durch eine direkte Messung des Dissoziationsgrades zu entscheiden, welcher der beiden Werte richtig ist. In einem Wolfram-Ofen wurde N_2 bei einem Druck von ~ 1 mm Hg auf 3450 °K erhitzt. Ein Strahl dieses Gases wurde durch ein stark inhomogenes Magnetfeld (12000–14000 Gauß) auf einen Detektor geschickt. Die Feldstärke wurde so gewählt, daß die N-Atome, deren magnetisches Moment von der Größe eines Bohrschen Magnetons ist, so stark abgelenkt werden, daß sie nicht mehr auf den Detektor treffen, während die N_2 -Moleküle (magnetisches Moment von der Größenordnung eines Kern-Magnetons) nicht so stark abgelenkt werden. Aus dem Vergleich der Intensität des Molekularstrahls am Detektor bei angelegtem magnetischem Feld und nicht vorhandenem Feld läßt sich der Dissoziationsgrad bestimmen, wie am Wasserstoff gezeigt werden konnte. Bei Stickstoff konnte selbst bei 3450 °K keine Dissoziation außerhalb der Fehlergrenze gefunden werden. Daraus läßt sich berechnen, daß die Dissoziationsenergie mindestens 8,80 eV sein muß. Das spricht dafür, daß der Wert von 9,765 eV der richtige ist. (J. Chem. Physics 22, 1503 [1954]). —Wi. (Rd 398)

Den Einfluß gelösten Stickstoffs auf die Graphit-Bildung studierte G. V. Smith. Anlaß der Untersuchung waren Fehler in geschweißten Molybdän-Dampfrohren als Folge der Graphit-Bildung. Fe_3C neigt mit abnehmendem Stickstoff-Gehalt steigend zum Zerfall unter Graphit-Bildung, wobei nur der Stickstoff wirksam ist, der nicht als Al-Nitrid gebunden ist. Damit wird die zur Desoxydation des Stahles zugefügte Al-Menge einer der einflußreichsten Variablen, da sie bestimmt, ob und in welchem Umfang der Stahl Graphit bildet. Bei Zusatz von 1 lb/t kann der Stahl schon völlig graphitisiert werden, während bei kleinen Zusätzen das Carbide allen Versuchen widerstehen kann, es zum Zerfall zu bringen. — Zwei Stähle mit fast eutektoidem C-Gehalt wurden benutzt, die mit Si vordesoxydiert waren und relativ hohe Al-Zusätze hatten. An ihnen wurde der Einfluß der ursprünglichen Mikrostruktur auf die Empfindlichkeit gegen Graphitisierung sowie die geeignete Temperatur für diese festgestellt. Durch Erhitzen, Abkühlen, Abschrecken wurde perlitisches oder martensitisches Gefüge erzeugt. Im letzten ließ sich durch 10-tägiges Behandeln (Optimum 670 °C) starke Graphitisierung erreichen. Desoxydation mit Aluminium hält bei höheren, Austenit-bildenden Temperaturen das Anwachsen der Korngröße zurück, was man den nichtmetallischen Einschlüssen (AlN) zuschreibt. Es zeigte sich (in ursprünglich martensitischem Material), daß die Kornvergrößerung bei der Austenitbildung, die oberhalb von 1000 °C auftritt, nicht zu einer Diskontinuität in der Graphitbil-

dung führt. Dagegen wurde festgestellt, daß die Oberfläche der Proben Graphit-frei blieb, obwohl sie beim Erhitzen nicht entkohlt war. Es zeigte sich, daß unter den Versuchsbedingungen Stickstoff auf das Fe_3C stabilisierend wirkt bzw. die Kerne zur Graphit-Bildung zerstört. Die Versuche ergaben also, daß Einwandern von Stickstoff die Fähigkeit des Aluminiums aufhebt, in Kohlenstoff-haltigen Handelsstählen die Graphit-Bildung auszulösen. Dementsprechend sind auch Bessemer-Stähle mit hohem Stickstoff-Gehalt gegen Graphitisierung widerstandsfähiger als SM-Stähle. Weitere Versuche zeigten, daß die Menge des gelösten Aluminiums an sich wenig verändert, daß aber die Empfindlichkeit gegen Graphitisierung mit der Abnahme des gelösten Stickstoffs ansteigt. Umgekehrt konnte in einem 18 h bei 800 °C nachträglich nitrierten Stahl in 750 h bei 670 °C keine Graphit-Bildung erzwungen werden, während sie in einer gleichen, nicht nitrierten Probe nach 2 h begann und nach 24 h beendet war. (U.S. Steel Corp. 1954, 35). —Gr. (Rd 429)

Die Darstellung von Poloniumtetrabromid gelang E. F. Joy. Eine bestimmte Menge des Elements wird in einem geschlossenen Gefäß bekannten Volumens mit Bromdämpfen umgesetzt, wobei der Anteil des reagierenden Broms sich durch Druckmessung ergibt. Die Verbindung ist eine dunkelrote, kristallisierte Substanz, Fp 324 °C, die sich bei 360 °C unter 200 mm Br_2 -Druck unersetzt verflüchtigt. Das Arbeiten mit der Verbindung ist infolge der hohen α -Aktivität sehr erschwert. Die Radioaktivität beträgt bei < 1 mg ca. 1 Curie. (Chem. Engng. News 32, 3848 [1954]). —Ma. (Rd 408)

Cyanoform, $\text{HC}(\text{CN})_3$, läßt sich nach E. Cox und A. Fontaine durch Einwirkung von KCN auf Brommalonsäuredinitril bei tiefer Temperatur mit 80proz. Ausbeute gewinnen. Das Ausgangsprodukt wird aus äquimolaren Mengen Brom und Malonitril in wäßriger Suspension bei -5 °C in Form farbloser Kristalle (Fp 65–66 °C) erhalten. Zur weiteren Umsetzung läßt man z. B. 14,5 dieser Verbindung, in 50 ml Äther gelöst, bei -15 °C im Laufe einer Stunde in eine stark turbinierte wäßrige Lösung von 8 g KCN eintropfen. Durch Filtrieren erhält man 7,5 g Cyanoform-kalium, eine sehr beständige Verbindung, die sich aus Alkohol umkristallisieren läßt. Die Äther-Schicht liefert 2,5 g Cyanoform, das aus Petrol-äther umkristallisiert bei 55–56 °C schmilzt. Die reine Verbindung ist an der Luft und im Licht mehrere Wochen beständig. Die Nitril-Gruppen lassen sich selbst mit konzentrierten Laugen nur langsam verseifen: Aus wäßriger AgNO_3 -Lösung fällt das Ag-Salz schwer löslich aus. Es gestattet die Einführung der Tri-cyanomethyl-Gruppe, z. B. durch Umsetzung mit 3-Bromcyclohexen. (Bull. Soc. chim. France 1954, 948). —Hel. (Rd 389)

Die direkte Jodierung von Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Jodbenzol und p-Nitrotoluol gelang A. N. Nowikow. Gegenüber der Darstellung von Jodbenzol in Gegenwart der Ag-Salze der Chlor-, Schwefel- oder Trifluoressigsäure ist das neue Verfahren wirtschaftlicher. Es knüpft an die Erfahrungen von Tronov und Nowikow (J. allg. Chem. (russ.) 23, 1022 [1953]) an, denen es gelang, m-Jodbenzoesäure und m-Jodbenzaldehyd durch direkte Jodierung von Benzoesäure bzw. Benzaldehyd in Gegenwart von gewöhnlicher Nitriersäure zu gewinnen. Zur Darstellung von Jodbenzol fügt man z. B. ein gekühltes Gemisch von 20 cm³ Eisessig und 5 cm³ konz. Schwefelsäure zu einer Suspension von 6,35 g Jod in 7 cm³ Benzol und läßt unter starkem Rühren bei 46 °C innerhalb 45 min 1,6 cm³ HNO_3 (D 1,4) zutropfen. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Wasser und wäscht mit Sulfid. Man erhält das Jodbenzol praktisch N-frei in 80 % Ausbeute. Eine Veränderung der Zusammensetzung der Säuren oder eine Erhöhung der Temperatur führt zur Bildung von Nitrobenzol. (J. allg. Chem. (russ.) 24, 655 [1954]). —Hel. (Rd 388)