

Eigenfunktionen der Valenzelektronen und die Größenverhältnisse der Atome in den betrachteten Valenzzuständen schwer abschätzbar sind, ist die Voraussage für den genannten Fall schlecht zu machen. Man kann aber begründen, weshalb z. B. der NaCl-Gittertyp nicht auftritt.

W. HERR, Mainz: Die Anwendung der Neutronenaktivierung zur Altersbestimmung von Mineralien nach der Rhenium-Osmium-Methode. Zum natürlichen Vorkommen von Technetium.

Eine radiochemische Untersuchung führte erstmalig zur Aufstellung einer (relativen) Altersskala von Rhenium-haltigen Mineralien, insbes. Molybdänglanzen.

^{187}Re ist natürlich β -radioaktiv und zerfällt in stabiles ^{187}Os . Der Re-Gehalt der Erze wird durch Aktivierungsanalyse bestimmt. Es läßt sich an Radiographien zeigen, daß das Rhenium auch in sehr reinen Molybdänglanz-Blättchen ungleichmäßig verteilt sein kann und daß örtliche Konzentrationen bis zu ca. 1 % Re beobachtet wurden. Die Os-Spuren werden quantitativ durch ein bes. ausgearbeitetes Röst- und Destillationsverfahren isoliert und über den Thioharnstoff-Komplex spektralphotometrisch bestimmt. Der Gehalt an radiogenem ^{187}Os -Isotop im Os, der in den meisten Fällen sehr hoch ist, wird aus dem Defizit der mit Neutronen induzierten Radioaktivität ermittelt, d. h. es gelingt, durch die Verbindung von chemischer (mengenmäßiger) Analyse und der quantitativen Messung der Radioaktivität die Häufigkeit des ^{187}Os anzugeben. Da noch 0,002 μg normales Os durch Neutronenaktivierung sicher nachgewiesen werden können, ist die Erfassung sehr kleiner Prozentsätze normalen Osmiums in praktisch reinem radiogenen Osmium möglich. Bei einem zugrundegelegten Wert von $8 \cdot 10^{10}$ a für die Halbwertszeit des ^{187}Re (der dem wahren Wert bereits sehr nahe kommen dürfte) wird das Alter einiger norwegischer Molybdänglanze zu $2,7 \cdot 10^9$ a und $1,1 \cdot 10^9$ a errechnet. Das Mindestalter eines australischen und eines chilenischen Minerals ergibt sich zu $3 \cdot 10^8$ bzw. $2,5 \cdot 10^8$ a. Bei günstigen Re-Gehalten ist die Altersbestimmung noch mit 1 g Mineral möglich.

Kürzlich erbrachten Neutronenaktivierungsexperimente Andeutungen für das Vorhandensein eines langlebigen Isotops des Technetiums in bestimmten Mineralien. Aus geologisch alten Gadoliniten, Niobiten und Tantaliten von insgesamt mehr als 20 kg Erz hat Vortr. das in Spuren von wenigen μg gegenwärtige Ruthenium (die mutmaßliche Tochtersubstanz) quantitativ isoliert und untersucht. Die massenspektrometrischen Messungen, die im Physikalischen Institut der Universität Bern ausgeführt wurden, zeigten, daß (innerhalb der Fehlergrenze) kein radiogenes Ru vorhanden war.

Es ist damit eindeutig bewiesen, daß in geologischen Zeiträumen (die Erze sind alle einige 10^9 a alt) das Vorhandensein von primär entstandenem β^- -instabilen Tc in diesen Mineralien auszuschließen ist. Diskutiert wird dagegen u. a. das Vorkommen kleinster Mengen von sekundär entstandenem ^{99}Tc ($T = 2 \cdot 10^5$ a) in bestimmten Molybdänglanzlagerstätten und Uranerzen (analog der Bildung von ^{14}C , ^3H , Pu), Quantitäten, die jedoch kaum ausreichen dürften, um damit einen spektralanalytischen Nachweis, ohne Einschaltung ganz extremer Anreicherungsverfahren, führen zu können. Für nicht ausgeschlossen wird erachtet, daß die Kernreaktion $^{99}\text{Tc}(n,n')^{99}\text{Tc}^m$ die kürzlich gemessene 6 h Tc^m -Aktivität zu deuten vermag.

H. LUX und T. NIEDERMAIER, München: Extinktionsmessungen als Hilfsmittel zur Erforschung von Gleichgewichten in Alkalihydroxyd-Schmelzen (vorgetr. von H. Lux).

Extinktionsmessungen an Alkalihydroxyd-Schmelzen oder anderen hochaggressiven schmelzflüssigen Lösungen können bis etwa 1000 °C so vorgenommen werden, daß man die Schmelze in einem Tiegel ohne Boden mit Hilfe eines fein geregelten Gasüberdrucks derart in der Schwebe hält, daß die Phasengrenzflächen oben und unten planparallel sind. Als Gefäßmaterial für Alkalihydroxyd-Schmelzen eignet sich Gold, das bei einem Wasserdampf-Gehalt der Gasphase von über 3 % farblos, bei geringerem Wasserdampf-Gehalt mit grasgrüner Farbe in Lösung geht.

Aus den bei verschiedenen Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdrucken bis 400 °C im Gleichgewichtszustand (d. h. bei Gegenwart von Peroxyd) aufgenommenen Extinktionskurven verd. Manganat-Lösungen ergab sich, daß in KOH-Schmelzen Manganat(VI) und -(V) nebeneinander vorkommen; nur in reiner Stickstoff-Atmosphäre lag der größte Teil des Mangans als himmelblaues Manganat(V) vor. In reinem Sauerstoff erreichte dagegen der Anteil von grünem Manganat(VI) nahezu 100 % bei 260 °C; bei höherer Temperatur beteiligte sich Manganat(V) in steigender Menge am Gleichgewicht. Die Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck war gering.

In NaOH-Schmelzen trat nur Manganat(V) auf; selbst unter den für die Bildung von Manganat(VI) günstigsten Bedingungen blieb dessen Menge unterhalb der Nachweisgrenze.

Auch bei den Ferrat-Gleichgewichten verhielten sich NaOH-Schmelzen völlig anders als KOH-Schmelzen. Während sich in NaOH-Schmelzen nur gelb-braunes Ferrat(III) bildet, dessen geringe Löslichkeit stark mit der Temperatur zunimmt, trifft man in KOH-Schmelzen bei 300 °C in reinem Sauerstoff im wesentlichen das rot-violette Ferrat(VI) an; bei geringerem Sauerstoff-Druck oder höherem Wasserdampf-Partialdruck beteiligt sich außer dem gelbbraunen Ferrat(III) als dritte Komponente auch noch ein farbloses Ferrat(III) an dem stark von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Einstellung der Gleichgewichte mit Sauerstoff nicht unter Bildung von OH-Ion, sondern über die des einfach negativ geladenen Peroxyd-Ions verläuft, das in alkalischen Schmelzen eine größere Rolle zu spielen scheint, als man bisher angenommen hat.

Aussprache:

T. Krakay, München: In der KOH-Schmelze wurde ein farbloses Ferrat(III) gefunden. Ist es möglich, daß es sich hierbei um Ferrat(IV) und Ferrat(V) handelt? Vortr.: Das ist nicht ganz ausgeschlossen, aber ein farbloses Ferrat(III) ist schon beschrieben worden.

D. JENTZSCH, Dresden: Verhalten von Metallchloro-Komplexen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung.

Es wurde die Verwendbarkeit von Anionenaustauschern in salzsaurer Lösung zu quantitativen Analysen verschiedenster metallurgischer Produkte geprüft. Von 25 Elementen wurden von 0,001–12,5 m Salzsäure die Elutionskonstanten, die unter bestimmten Bedingungen das Adsorptionsverhalten am Austauscher beschreiben, gemessen. Die teilweise große Bindefestigkeit der Elemente erklärt sich aus der Bildung negativ geladener Chloro-Komplexe. Im Prinzip lassen sich die untersuchten Elemente infolge ihrer Adsorptionsfähigkeit in vier Gruppen einteilen. Aus der Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration für Zn, Cd, Cu und Fe(III) lassen sich auch für andere Elemente aus der Größe der Elutionskonstanten bei verschiedenen Säurekonzentrationen Aussagen über die vorliegenden Komplexe machen. Dabei ergibt sich allgemein, daß die Bindefestigkeit am Austauscher bei höheren Säurekonzentrationen dann abnimmt, wenn das entspr. Element höhergeladene Komplexe bildet. Die z. T. großen Unterschiede in den Elutionskonstanten gestatten quantitative Trennungen^{9a)}. Neu wird die Eisen + Mangan/Zink-Trennung für die Zink-Bestimmung in Kiesabbränden und Zinkcrzen, die Nickel/Kupfer-Blei-Zink-Trennung für Elektrolyt-Nickel, die Isolierung von Zink und Blei aus dem Mansfelder Kupferschiefer und die Gallium/Sn(IV)-Trennung innerhalb der quantitativen Analyse von Gallium beschrieben. Ebenfalls wird eine Aluminium-Calcium-Magnesium/Eisen-Kupfer/Zink-Kadmium-Blei-Trennung geschildert, die für die Serienanalysen von Flugstäuben zur Bestimmung von Aluminium, Eisen und Kadmium benutzt wird.

Der Vorteil, aller dieser Methoden liegt darin, daß mit Hilfe der Elutionskonstanten die Säulendimensionen mindestens größenordnungsmäßig berechnet werden können. Eine solche Berechnungsmöglichkeit erlaubt ohne umfangreiches Probieren die Verwendung dieser Verfahren für die verschiedensten Probleme.

Aussprache:

O. Schmitz-Dumont, Bonn: Bei hohen HCl-Konzentrationen wird z. B. in ZnCl_2 -Lösungen die Bildung höher geladener Komplexe angenommen, die weniger stark festgehalten werden sollen als die niedriger geladenen. Wenn der Effekt wirklich durch die höhere Ladung des komplexen Anions bedingt ist, müßte der gleiche Effekt (Herabsetzung der Adsorptions-Festigkeit) durch Zusatz von Alkalichlorid statt HCl erzielt werden.

Organische Chemie

am 15. September 1955

M. CALVIN, Berkeley: Untersuchung der Photosynthese mit ^{14}C -markiertem CO_2 (erscheint ausführlich in dieser Ztschr.).

W. BROSER und W. LAUTSCH, Berlin: Quantenausbeute der photochemischen Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindungen von Oxydase- und Cytochrom-Modellen (vorgetr. von W. Broser).

Die durch Licht hervorgerufene Spaltung der Kohlenoxyd-hämochromogene der Oxydase- und Cytochrom-Modelle (Meso-hämin-IX-Poly- α -L-(phenylalanin-glutaminsäure) bzw. Cytohämin-Poly- α -L-(phenylalanin-glutaminsäure)) wird quantitativ untersucht. Hierzu werden ihre verdünnten Lösungen in Anlehnung an die Warburgsche Methodik mit monochromatischem Licht, dessen Quantenintensität bolometrisch gemessen wird, intermittierend bestrahlt, wobei die Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindung während der Hellperiode und ihre Rückbildung während der Dunkelperiode in Abhängigkeit von der Zeit photometrisch verfolgt wird. Aus der Differenz der Geschwindigkeitskonstanten der beobachteten Zeitgesetze 1. Ordnung für die Hell- und 9a) Vgl. z. B. D. Jentzsch u. I. Pawlik, Z. analyt. Chemie 146, 88 [1955]; 147, 20 [1955].

Dunkelperiode erhält man die photochemische Zerfallskonstante, d. h. die durch das Licht in der Zeiteinheit abgespaltene Anzahl an CO-Molekeln. Ein Vergleich mit der je Zeiteinheit von dem Kohlenoxyd-hämochromogen absorbierten Anzahl Photonen, die aus der Lichtintensität und dem Absorptionskoeffizienten erhalten wird, ergibt, daß bei der Einstrahlung in die Banden der Kohlenoxyd-Verbindung jedes absorbierte Photon eine CO-Molekel abspaltet, die Quantenausbeute mithin eins ist. Dies gilt auch für die Einstrahlung in die Bande des Phenylalanin-Restes der Peptid-Kette. Daraus folgt, daß auch die von der Peptid-Kette absorbierten Photonen zumindest teilweise an der prosthetischen Gruppe wirksam werden; d. h., daß ein Energietransport von der Peptid-Kette zum Eisen der Wirkungsgruppe eintritt.

W. LAUTSCH, Berlin-Dahlem: *Über Ferment-Modelle der Atmungskette.*

Von den mit Wirkungsgruppen aus der Hämin- und Chlorophyll-Reihe substituierten makromolekularen Verbindungen führt nur die Peptid-Kette als makromolekularer Träger zu einer Aktivierung der Wirkungsgruppe. Löslichkeit und Hydrophilie des Oxydase- bzw. des Cytochrom-Modelles, Bindungsart der prosthetischen Gruppe sowie das Verhalten des Substrates spielen eine Rolle, wie mit Hilfe von manometrischen Messungen sowie durch Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten (polarographisch) gezeigt wird. Zur Deutung werden Energiefortleitung durch die Peptid-Kette und Zwischenstoffwirkungen derselben diskutiert.

Es werden drei Typen von makromolekularen Einschlußsystemen besprochen, es wird gezeigt (optisch, polarographisch, Verhalten im Zentrifugalfeld), daß cancerogene Verbindungen Einschlußsysteme liefern.

Schließlich wird über Teilsynthesen von Ferment-Modellen berichtet, die nach dem Prinzip Polypeptid-Kette — Einschlußbereich — Wirkungsgruppe aufgebaut sind. Von den in Arbeit befindlichen Synthesen der 20–29gliedrigen cyclischen Disulfide wird die Synthese des L-Cysteinyl-tetraglycyl-L-cystein-disulfids besprochen, ferner die zur Verknüpfung mit dem Einschlußbereich erforderlichen Porphyrin- und Phorbin-(N) und (C)-Aminosäure-peptide der Hämin- und Chlorophyll-a-Reihe mit optisch aktiven und inaktiven Wirkungsgruppen.

F. CRAMER, Heidelberg: *Umglucosidierung mit einer Amylase aus Bac. macerans.*

Die Amylase aus *Bac. macerans*, die nach Schardinger Cyclodextrine produziert, konnte durch verschiedene Methoden der Enzymreinigung so rein dargestellt werden, daß sie keine anderen Amylasen mehr enthält. Es werden dann beim Abbau der Stärke keine reduzierenden Zucker, sondern ausschließlich Cyclodextrine erzeugt, wenn man von reiner Amylose ausgeht (Ausbeute bis zu 90%). Es kann gezeigt werden, daß die *Macerans*-Amylase die gebildeten Cyclodextrine nur dann angreift, wenn die Ringe beim Öffnen auf vorhandene Glucose übertragen werden können. So ist z. B. reines α -Dextrin bei Gegenwart der Amylase völlig stabil, wird jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glucose sofort unter Verlängerung der Kette um eine Glucose-Einheit geöffnet. Die Wirkungsweise der Amylase ist eine völlig reversible. Es ist z. B. möglich, aus Cyclodextrinen und kürzeren, linearen Dextrinen hochmolekulare, Amylose-ähnliche Produkte aufzubauen.

Das Verhältnis des gebildeten α -Dextrins zu β -Dextrin kann verschoben werden, wenn man von der Tatsache Gebrauch macht, daß β -Dextrin mit gewissen Reagentien leicht Einschlußverbindungen bildet.

Aussprache:
O. Neunhoffer, Berlin: Aus energetischen Gründen ist eine vollständige Spaltung der Stärke zu Cyclodextrin und eine nahezu vollständige Resynthese zur Stärke mittels desselben einheitlichen Fermentes nicht möglich. *Vorrr.*: Die Zahl der Glucosid-Bindungen wird durch den Abbau nicht geändert, so daß die Gleichgewichtslage durch geringe Einflüsse verschoben werden kann. F. Lynen, München: Ist bei der durch *Macerans*-Amylase katalysierten Umglucosidierung der als Acceptor dienende Polyalkohol Glucose auch durch einfache Alkohole oder durch andere Hexosen zu ersetzen? *Vorrr.*: Nach Untersuchungen von French muß es die 4-Stellung der Glucose sein. Die anderen Substitutionen der Glucose scheinen dann keine große Rolle zu spielen. S. Voss, Wiesbaden: Ist der Abbau auch bei Amylopectin möglich und wenn ja, ergibt sich nicht eine Methode, um die Verzweigung bei Amylopectin zu untersuchen. *Vorrr.*: Die *Macerans*-Amylase dürfte zu ähnlichen Endprodukten führen wie die β -Amylase. Eine solche Untersuchung wäre sicher interessant.

H. HOLZER, Hamburg: *Oxydation von α -Ketosäuren mit Hefeenzymen.*

Gereinigte Carboxylase aus Bierhefe entfärbt mit Brenztraubensäure als Substrat Dichlorphenol-indophenol. Als Reaktionsprodukt konnte Essigsäure in stöchiometrischer Menge zum reduzierten Dichlorphenol-indophenol nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft mit rd. $\frac{1}{10}$ der Geschwindigkeit der bekannten Pyruvat-Decarboxylierung zu Acetaldehyd. Mit geringer Geschwindigkeit werden auch Oxy-brenztraubensäure und α -Keto-glutarsäure an dem Enzympräparat oxydiert. Verdrängungs-

versuche zeigen, daß Oxy-brenztraubensäure und Brenztraubensäure an demselben Enzym, α -Keto-glutarsäure vermutlich an einem die Carboxylase verunreinigenden Begleitenzym reagieren. Für alle drei Reaktionen sind Thiaminpyrophosphat und Magnesium notwendig. Oxy-brenztraubensäure wird auch anaerob langsam durch das Enzympräparat decarboxyliert. Der hierbei entstehende Glykolaldehyd wird mit hydriertem Diphosphopyridin-nucleotid und Hefe-Alkoholdehydrogenase zu Äthylenglykol reduziert. Die letztgenannte Reaktion ist reversibel. Ein Vergleich der an der isolierten Carboxylase gemessenen Pyruvat-Oxydation mit der Atmungsgröße der verwendeten Hefe zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Enzymes zur Erklärung der Glucose-Atmung über Pyruvat-Oxydation an der Carboxylase ausreicht. Vermutlich ist demnach Carboxylase nicht nur am anaeroben Kohlenhydratabbau, sondern auch am oxydativen Umsatz beteiligt.

Aussprache:

W. Franke, Köln: 1.) Verläuft die Oxydation auch mit gereinigten Carboxylasepräparaten? Das wäre interessant, da doch noch eine hydrierbare prosthetische Gruppe notwendig erscheint? 2.) Wird auch Glyoxylsäure durch das Enzym oxydiert? *Vorrr.*: 1.) Ist der Fall. 2.) Ist noch nicht untersucht. G. Schenck, Göttingen: Photochemisch kann nach Dirscherl aus Brenztraubensäure Acetoin entstehen. Die Reaktion verläuft über Acetyl-Radikale. Acetaldehyd kann durch photochemisch angeregte Chinone unter Bildung von Acetyl-Radikalen, die wir in verschiedenen Reaktionen abfangen konnten, dehydriert werden. Vielleicht vollzieht sich die Fermentwirkung analog in krypto-radikalischem Chemismus.

am 13. September 1955

W. HUSMANN, Essen: *Die Aufgaben der Chemie bei der Abwasserreinigung und der Reinhaltung der Gewässer.*

Bei der Entwicklung der verschiedenartigen Abwasserreinigungsverfahren für häusliche und insbesondere industrielle Abwässer, die unsere Gewässer teilweise in erheblichem Umfange verschmutzen, ergeben sich folgende Probleme:

1.) Durch innerbetriebliche Maßnahmen eines Abwasser liefernden Werkes ist dafür zu sorgen, daß durch weitgehende Kreislaufführung des im Betrieb notwendigen Wassers möglichst wenig und harmloses Abwasser anfällt. Läßt sich der Abwasserausstoß aus dem Betrieb nicht vermeiden, dann muß der Chemiker Verfahren entwickeln, die eine einwandfreie und wirtschaftlich tragbare Reinigung des Abwassers sicherstellen.

2.) Die eingehende chemische Untersuchung der Gewässer liefert dem Ingenieur erst die richtigen Unterlagen für die zu erstellende Kläranlage. Der Wasser- und Abwasser-Chemiker darf nicht nur Fertiger von Analysen sein, sondern er muß die stofflichen Umsetzungen in der Vorflut bei Abwassereinleitungen erforschen und auswerten.

Bei der Standortwahl neuer Industrien wird der Abwasser-Chemiker entscheidend mitbestimmen müssen, ob mit Rücksicht auf den Vorfluter ein Werk an dieser oder jener Stelle zu errichten ist. Auch für die Betriebsüberwachung städtischer Kläranlagen wird man auf die Mitarbeit des Chemikers nicht verzichten können. Um geeignete Kräfte heranzubilden, wird man nicht umhin können, den Wasser- und Abwasserfragen an den Universitäten und Technischen Hochschulen mehr Aufmerksamkeit zu schenken.

O. KRATKY, Graz: *Molekelgestalt und Teilchengröße von gelöster Seide nach Röntgenkleinwinkelmessungen.*

Die Untersuchung basiert auf der quantitativen Auswertung der an Seidenlösungen gemessenen diffusen Streuung von Röntgenstrahlen unter sehr kleinen Winkeln. Am nativen Seiden-Gel lassen sich zwei Typen von Teilchen feststellen:

a) Langgestreckte Einzelmolekeln, in welchen die Projektion eines Aminosäure-Restes auf die Achse des Teilchens eine Länge von 1,40 Å besitzt, was innerhalb der Fehlergrenzen der Messung mit der bei Annahme der *Pauling-Coreyschen* α -Helix zu erwartenden Länge übereinstimmt. Aus dieser Messung ist zu schließen, daß die Seide in Lösung in der α -Form vorliegt; sie stellt zugleich eine Verifizierung der Helixvorstellung dar.

b) Korpulente Teilchen für deren Molekulargewicht eine untere Grenze von 280000 angegeben werden kann, sowie, in kleiner Menge, sehr viel größere Aggregate.

Die wiedergelöste (renaturierte) Seide enthält zunächst kleine Teilchen, die aber bald, unter gleichzeitiger Gelbildung, zu großen langgestreckten Teilchen aggregieren. Die Streukurven können interpretiert werden als die von langgestreckten Prismen mit dem Querschnitt 60×90 Å. Bei Umimbibierung des Gels und Vakuum-trocknung (Herstellung eines Luftgels) werden gelegentlich Teilchen vom doppelten Querschnitt, nämlich 60×180 Å, beobachtet. Unter anderen Koagulationsbedingungen bilden sich blättchenförmige Teilchen von 40 Å Dicke aus.

Die Beziehung dieser Teilchengestalten zu den diskreten Kleinwinkelinterferenzen, welche am eingetrockneten renaturierten Seiden-Gel aufgefunden werden konnten, wird diskutiert.

F. HIRSCH, Schliersee (Obb.): Über eine Rotationsmöglichkeit der Polypeptid-Spirale des Keratins.

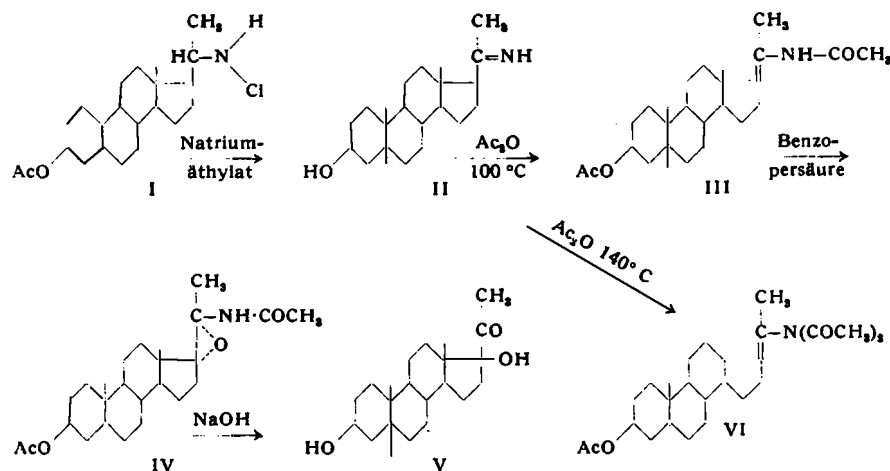
Vortr. beobachtete, daß sich beim Strecken von Keratinfasern diese um ihre Längsachse drehen. Diese Verdrillung bei Ausübung eines Längszuges muß auf spiralförmige Bauelemente zurückgeführt werden, die jenseits der visuell erkennbaren, parallel orientierten Haarbestandteile liegen. Last-Dehnungsmessungen von Kopfhaaren des Menschen führen zu denselben dreistufigen Diagrammen, wie Last-Rotationsmessungen, die dadurch zustandekommen, daß man die Drehung (in Bogenmaß) des frei beweglichen Haarendes, die es freiwillig bei seiner Dehnung ausführt, gegen die Last aufträgt. Der vom Vortr. eingeführte Dehnungsfaktor (Summe der Abweichungen der Steigungswinkel der drei Kurvenäste vorallgemeinerter Last-Dehnungskurven von Standardwerten) deckt sich mit dem ebenso definierbaren Rotationsfaktor. Da ersterer eindeutig vom Zustand des Keratins abhängt, hat auch die Rotation ihren Ursprung in der Keratinmolekel, so daß chemische Veränderungen desselben, bes. an den Cystin-Querbrücken, zu einer Abweichung der beiden Faktoren voneinander führen. Nachdem also die Rotation eine Funktion der Dehnung ist, muß von den Keratin-Strukturmodellen gefordert werden, daß eine entlang der Faserlängsachse sich erstreckende Spirale so konfiguriert ist, daß bei ihrer „Auflösung“ infolge Längszuges eine Entdrillung sterisch möglich ist. Sie wird vermutlich durch Cystin-Querbrücken synchronisiert. Diese innermolekulare Entdrillung muß sich in einer Verzerrung der parallelen Fibrillenstruktur der Faser auswirken, was sich — makroskopisch sichtbar — bestätigt.

Aussprache:

W. Graßmann, Regensburg: Sind die beobachteten Längenänderungen reversibel? Wie sind die 3 Stufen des Dehnungsdiagramms zu deuten? Es ist überraschend, daß auf einen Bereich geringer Dehnbarkeit ein solcher verstärkter Dehnung folgt, und am Schluß die Dehnbarkeit sich wieder vermindert. Bei den meisten biologischen Strukturen ist es umgekehrt. H. Hörmann, Regensburg: Man könnte die Rotation des Haars bei der Dehnung damit erklären, daß die Disulfid-Brücken spiralförmig angeordnet sind und bei der Dehnung gestreckt werden. Dies würde auch den zweiten Abschnitt des Last-Rotations-Diagrammes erklären, wo bei einer viel geringeren Lastzunahme als im ersten Abschnitt eine wesentlich größere Längenänderung eintritt. Wahrscheinlich findet dabei eine Glei-terverformung der Cystin-Brücken statt, wobei diese mit freien Mercapto-Gruppen in Austausch treten können.

H. RUSCHIG, Frankfurt/Höchst: Über die Herstellung von 17 α -Oxy-20-keto-steroiden aus 17(20)-En-20-acetamino-steroiden.

Die synthetischen Arbeiten zur Gewinnung von Nebennierenrinden-Hormonen gruppieren sich in erster Linie um die 21-, 11- und 17-Stellung. Stets gilt es, eine OH-Gruppe an diese C-Atome heranzubringen. Während dieser Vorgang für die 21-Stellung ziemlich rasch gelöst wurde¹⁰, war es bisher in 11-Stellung in präparativ guter Ausbeute nur biochemisch möglich¹¹. Zur Einführung von OH in die 17-Stellung werden die Verfahren von L. H. Sarett¹², P. L. Julian¹³, T. H. Kritschewsky und T. F. Gallagher¹⁴ gestreift. Diesen Methoden, insbes. der letzteren, wird das gemeinsam mit W. Fritsch, J. Schmidt-Thomé und W. Haede entwickelte Verfahren über 17(20)-En-20-acetamino-Steroide gegenübergestellt¹⁵.



¹⁰) T. Reichstein, Helv. chim. Acta 20, 1164 [1937]. H. Ruschig, Chem. Ber. 88, 878 [1955]; H. Ruschig, diese Ztschr. 60, 247 [1946].

¹¹) Peterson u. Murray, J. Amer. chem. Soc. 74, 483, 1871, 5933 [1952].

¹²) L. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc. 70, 1454 [1948].

¹³) P. L. Julian, J. Amer. chem. Soc. 71, 3574 [1949]; 72, 5145 [1950].

¹⁴) T. H. Kritschewsky u. T. F. Gallagher, J. Amer. chem. Soc. 73, 184 [1951].

¹⁵) Chem. Ber. 88, 883 [1955].

allo-Pregnan-ol-(3 β)-on-(20)-ketimin (II), erhalten durch Abspaltung von HCl aus 3-Acetoxy-tenor-cholanyl-chloramin (I)¹⁶, wird mit Essigsäureanhydrid je nach den Reaktionsbedingungen in das 17(20)-En-20-acetylamin (III) (20-Acetylamin-3 β -acetoxy-allo-pregnen-17(20)) bzw. 17(20)-En-20-diacetylamin (VI) (20-Diacetylamin-3 β -acetoxy-allo-pregnen-17(20)) verwandelt. Die Ketimin-Doppelbindung springt ausschließlich in die semicyclische Lage, die möglichen 20,21-En-acetylamine sind nicht beobachtet worden. Die 17(20)-En-acetylamin-Gruppierung ist gegen schwaches Alkali beständig, so daß partielle Verseifungen, z. B. in 3-Stellung möglich sind.

(III) addiert glatt Benzopersäure zu 20-Acetylamin-3 β -acetoxy-17,20-oxydo-allo-pregnan (IV), das mit Natronlauge in der Wärme in 17 α -Oxy-allo-pregnan-ol-(3 β)-on-(20) (V) hydrolysiert.

Das Verfahren läßt sich auch auf ungesättigte Steroide übertragen; 17(20)-En-acetylamine mit einer Δ^5 -3-Acetoxy-, Δ^5 -3-Oxy- oder einer Δ^4 -3-Keto-Gruppierung reagieren mit Benzopersäure bevorzugt an der 17(20)-En-Doppelbindung und die Hydrolyse der entsprechenden Oxyde ergibt 17 α -Oxy-pregnen-(5)-ol-(3 β)-on-(20) bzw. 17 α -Oxy-progesteron.

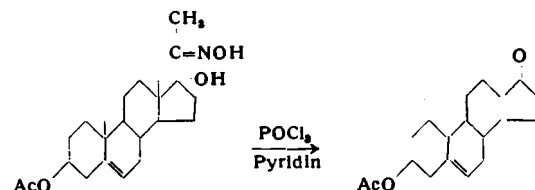
Ist das N-Atom der En-Amine durch zwei Acetyle besetzt (VI), so addiert die semicyclische Doppelbindung keine Benzopersäure; trägt es eine Acetyl- und Alkyl-Gruppe gleichzeitig, so resultieren Oxyde, die nach Hydrolyse mit Essigsäure 17- β -Acetoxy-Derivate liefern. Diese Oxyde sind Isomere der oben erwähnten und ihre Entstehung ist auf die sterische Hinderung durch die Substituenten am N-Atom zurückzuführen.

Aussprache:

H. Dannenberg, Tübingen: Sind die UV-Spektren der Ketimine und der En-Amine untersucht worden? Nur die En-Amine sollten absorbieren. Sind Ketimine des Progesterons auf physiologische Wirksamkeit untersucht worden? Vortr.: Nein.

J. SCHMIDT-THOMÉ, Frankfurt-(M.) Höchst: Umlagerungen von 20-Ketosteroidoximen.

20-Ketosteroide, vor allem das Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on, besitzen wegen ihrer leichten Zugänglichkeit große Bedeutung als Zwischenprodukte für die Herstellung von Hormonen der C-21- und C-19-Reihe. Im letzteren Falle müssen die beiden C-Atome der



Seitenkette abgebaut werden. Dies ist durch Beckmann-Umlagerung der 20-Ketosteroidoxime möglich¹⁷. Untersuchungen zur Verbesserung der Ausbeute dieser Reaktion ergaben, daß bei Anwendung von Phosphoroxychlorid in Pyridin-Lösung die Umlagerung praktisch quantitativ verläuft¹⁸. Die entstandenen 17-Acetylamine können durch Alkali bei 180°C quantitativ zu den 17-Aminen verseift werden. So erhält man z. B. aus Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-acetatoxim das 17-Amino- Δ^5 -androst-3 β -ol^{17,18}. Die 17-Amine lassen sich über die 17-Chloramine und 17-Ketimine leicht in die 17-Ketone überführen¹⁹.

Die Übertragung der Umlagerungsreaktion unter Anwendung von Phosphoroxychlorid und Pyridin auf 17 α -Oxy-20-ketosteroidoxime, die heute ebenfalls sehr leicht zugänglich sind, führt unter Abspaltung der Seitenkette und des Stickstoff-Atoms quantitativ direkt zu den entspr. Steroid-17-ketonen. So erhält man z. B. aus 17 α -Oxy- Δ^5 -pregnen-3 β -ol-20-on-3-acetat-oxim das Dehydroepiandrosteron-acetat.

Die Übertragung der Umlagerungsreaktion unter Anwendung von Phosphoroxychlorid und Pyridin auf 17 α -Oxy-20-ketosteroidoxime, die heute ebenfalls sehr leicht zugänglich sind, führt unter Abspaltung der Seitenkette und des Stickstoff-Atoms quantitativ direkt zu den entspr. Steroid-17-ketonen. So erhält man z. B. aus 17 α -Oxy- Δ^5 -pregnen-3 β -ol-20-on-3-acetat-oxim das Dehydroepiandrosteron-acetat.

Aussprache:

Dannenberg, Tübingen: Ist die Konfiguration der bei der Beckmannschen Umlagerung erhaltenen Amine an C-17 als β -ständig bewiesen? Vortr.: Hierüber liegen noch keine Untersuchungen vor.

¹⁶) G. Ehrhart, H. Ruschig u. W. Aumüller, diese Ztschr. 52, 363 [1939]; H. Ruschig, Med. u. Chem. 4, 327 [1942].

¹⁷) G. Ehrhart, H. Ruschig u. W. Aumüller, diese Ztschr. 52, 363 [1939].

¹⁸) J. Schmidt-Thomé, Chem. Ber. 88, 895 [1955].

¹⁹) H. Ruschig, Med. u. Chem. 4, 327 [1942].

R. TSCHESCHE und G. GRIMMER, Hamburg: *Neue 21-C-Steroide aus Pflanzen.*

Aus den Blättern von *Digitalis purpurea* und *Dig. lanata* wurden zwei neue Glykoside Digifolein ($C_{28}H_{46}O_8$) und Digipurpurin ($C_{30}H_{48}O_{14}$) isoliert, deren Aglykone Digifologenin ($C_{21}H_{38}O_6$) und Digipurpurogenin ($C_{21}H_{34}O_6$) mit 1 Mol. D-Diginose, bzw. 3 Mol. D-Digitoxose verknüpft sind. Damit wurden zwei weitere N-freie 21-C-Steroide aus Pflanzen isoliert, die sehr wahrscheinlich zur gleichen Gruppe wie Diginigenin ($C_{21}H_{38}O_4$) (ebenfalls aus *Digitalis*) und Sarcostogenin ($C_{21}H_{34}O_4$) (Sapogenin aus *Sarcostemma australe*) gehören. Es wird auf die nahe chemische Verwandtschaft dieser 21-C-Steroide zu den Steranalkaloiden Conessin, Conimin, Conessimin u. a. hingewiesen, die ebenfalls 21-C-Atome im Grundgerüst enthalten. Es scheinen hier ähnliche Beziehungen vorzuliegen, wie zwischen den Sapogeninen vom Typ des Tigogenins und Sarsasapogenins (27-C-Atome) und den Alkaloiden Solanidin, Rubijervin und im weiteren Sinne auch Jervin, Cevadin und Analoges. Es bestehen Anhaltspunkte, daß sich die neue Gruppe von 21-C-Steroiden bald durch weitere Vertreter vermehren lassen wird. Digifologenin, Digipurpurogenin und Diginigenin enthalten eine Ketol-Seitenkette an C_{17} , die mit Ausnahme des Digipurpurogenins ringgeschlossen ist.

Aussprache:

W. Huber, Basel: Ist Digipurpurin papierchromatographisch nachweisbar? Vortr.: Mit $SbCl_5$ in Chloroform ergibt sich eine blau-violette Färbung. — Wir fanden z. B. im Digitoxin-Merck, dicht beim Digitoxin-Ring des Ringchromatogrammes einen schwach blau fluoreszierenden Ring, den wir nicht identifizieren konnten. Vortr.: $SbCl_5$ gibt mit den neuen Glykosiden eine derartige Verfärbung mit mehr rötlicher Fluoreszenz. Es gibt Handels-Digitoxinpräparate, die erhebliche Mengen des neuen Glykosids enthalten. O. Neunhoeffer, Berlin: Liegt eine Sortenspezifität im Vorkommen der neuen 21-C-Steroide vor? Vortr.: Nein, Digifolein und Digipurpurin wurden von Satch und Mitarb. auch aus japanischen *Digitalis* isoliert und durch direkten Vergleich mit unserem Material als identisch befunden. Schmidt-Thomé, Frankfurt-Höchst: Fragt nach physiologischen Wirkungen. Vortr.: Digifolein und Digipurpurin sind nach pharmakologischen Untersuchungen von K. K. Chen cardiotonisch unwirksam. A. Bertho, München: Die Haworthsche Conessin-Formel ist bezüglich der Lage der Doppelbindung und der Angliederung des heterocyclischen Ringes noch nicht völlig gesichert. Vortr.: Die Arbeiten von Haworth sprechen sehr für seine Formel des Conessins, wenn auch eine weitere Sicherung erwünscht wäre.

am 14. September 1955

A. STOLL und E. WIEDEMANN, Basel: *Über die kristallisierten natürlichen Chlorophylle a und b* (vorgetr. von A. Stoll).

Bei der bisherigen Darstellung der chromatographisch reinen Chlorophylle a und b wurden zwischen den einzelnen Präparaten wiederholt kleine Unterschiede in Bezug auf die Lösungsfarben und die Spektren beobachtet; auch war es bisher nicht gelungen, solche Präparate zur Kristallisation zu bringen.

Durch gewisse Maßnahmen bei der Gewinnung der Rohchlorophyll-Lösungen, besonders durch deren direkte Chromatographie, also durch einen möglichst raschen, ununterbrochenen Arbeitsgang wurden Präparate erhalten, die den höchsten bisher erreichten Reinheitsgrad aufweisen.

Derart aus schonend getrockneten Brennesselblättern gewonnene Chlorophylle zeigen reinere Lösungsfarben (z. B. in Äther: Komponente a: rein tintenblau, Komponente b: rein grün) und ausgeprägtere Spektren (höhere maximale Absorptionen und minimale Durchlässigkeiten); sie sind sowohl in Substanz, als auch in Lösung auffallend stabil.

Die auf diese Weise erhaltenen Chlorophylle a und b erweisen sich als kristallisierbar; dabei wird die Komponente a aus 90proz. Aceton in dünnen, rein grünen, sechsseitigen Blättchen, die Komponente b aus Chloroform-Methanol oder 90proz. Äthanol in grünen, drusenförmig angeordneten prismatischen Nadeln erhalten. Die Kristallisationen verlaufen relativ rasch unter partiellem Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur.

Zum Unterschied von den ähnlich kristallisierenden Chlorophylliden sind die Kristalle der natürlichen Chlorophylle durch Zerdrücken verschmierbar, was als Beweis für ihre Wachsnatur gelten kann. Auch färbt ihre ätherische Lösung 20proz. Salzsäure nicht an, womit die Anwesenheit der Phytoster-Gruppe bewiesen wird.

L. REICHEL, Berlin: *Über Anthocyanproteine.*

Vortr. hat mit H. H. Stroh aus der Holunderbeere (*Sambucus nigra* L.) einen N-haltigen Farbstoff isoliert, welcher bei der Hydrolyse Cyanidin, Glucose, Xylose und mindestens 13 Aminosäuren liefert. Der Farbstoff ist wasserlöslich und läßt sich in der Ultrazentrifuge bei 50000 U/Min. abzentrifugieren. Das UV-Absorptionsspektrum zeigt gegenüber dem Cyanidin Verschiebungen in das langwellige Gebiet, was charakteristisch für Protein-Farbstoff-Verbindungen ist.

Der Farbstoff weist einen Gehalt von 15,2 % Asche auf und die spektrochemische Untersuchung zeigt, daß diese 20 Elemente

enthält. Der Proteinanteil beträgt 8 % und ist somit viel kleiner als bei allen bisher bekannten Chromoproteinen. Es dürfte hier ein neuer Verbindungstypus vorliegen, dessen Aufbau in weiteren Arbeiten geklärt wird. Ferner wird auch die physiologische Bedeutung und die Ursache der Farbvariation eingehend studiert.

Ganz ähnliche Verhältnisse haben wir bis jetzt auch bei den Farbstoffen der schwarzen Johannisbeere (*Ribes nigrum* L.), der Pflaume (*Prunus domestica*) und der Schattenmorelle (*Prunus cerasus* L.) festgestellt, so daß es sich um ein ganz allgemein verbreitetes Prinzip handeln dürfte.

Aussprache:

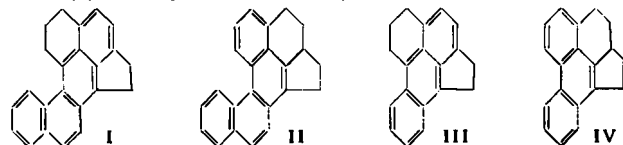
A. Butenandt, Tübingen: Vortr. hat keinen experimentellen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit seiner Verbindungen. Stoffe mit 3–4 % Eiweiß und 15 % Asche dürften kaum als Chromoproteide zu bezeichnen sein. Vortr.: Der experimentelle Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit der Anthocyanproteine wird noch erbracht durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge und durch Papierelektrophorese. H.-J. Bielig, Heidelberg: Nach unseren Kenntnissen über Chromoproteide ist es nicht wahrscheinlich, daß die vom Vortr. angenommenen Anthocyanproteine die bei der Aufarbeitung eingeschaltete Hydrolyse mit 2proz. H_2SO_4 unverändert überstehen. Vermutlich besteht das bei der Papierchromatographie am Startpunkt zurückbleibende farbige Produkt aus etwas denaturiertem Protein oder Peptid, adsorbierten Asche- und Anthocyan-Bestandteilen. Für den Nachweis eines Anthocyanproteides wären Absorptionsverschiebungen im sichtbaren Teil des Spektrums von Bedeutung, die vor und bei einer Spaltung durch denaturierende Agentien (z. B. Invertseifen) zu beobachten sind. Vortr.: Spektralanalytische Messungen im sichtbaren Gebiet sind bereits in Bearbeitung.

F. KORTE, Hamburg: *Zur Konstitution des Kondurangins und Vincetoxins²⁰⁾.*

Die Bitterstoffe aus *Marsdenia condurango* und *Cynanchum Vincetoxicum* konnten kristallin erhalten werden, sind jedoch nicht einheitlich. Die verschiedenen Kondurangin-Präparate schwanken in ihrem Zimtsäuregehalt. Bei der Säure-Hydrolyse in absol. Methanol/0,1 nHCl erhält man $\nu(+)$ Cymarose, $\nu(+)$ Thevetose und $\nu(+)$ Glucose. Im Vincetoxin liegt neben den drei Zuckern noch Diginose vor. Die Kondurangibiose wird als ein Biosid aus $\nu(+)$ Glucose und $\nu(+)$ Thevetose bestehend identifiziert. Bei der Selen-Dehydrierung entsteht ein 1,2-Benzofluoren-Derivat. Das Molekulargewicht der Bitterstoffe liegt bei 900. Nach den bisherigen Ergebnissen stellen sie Steroid-Derivate dar, in denen der Ring C pentaacyclisch, der Ring D hexacyclisch ist. Die Dreoside, Gymnemasäure, Sarcobolid und Hoyin sind dem Kondurangin nahe verwandt oder damit identisch. Vincetoxin ist identisch mit Asclepiadin.

H. DANNENBERG, Tübingen: *Steranthren, ein neuer krebserzeugender Kohlenwasserstoff.*

Für das Steranthren sind zwei Isomere denkbar: lin.-Steranthren (I) und ang.-Steranthren (II).



Während diese linear-angular Isomerie kondensierter Perinaphthane sich bei den 1,2-Benzaceperinaphthanen (III und IV) verwirklichen ließ, wobei die Bildung der angularen Form (IV) bei der Dehydrierung von partiell hydrierten Verbindungen mit diesem Ringsystem eindeutig bevorzugt war und die lineare Form (III) sich durch Erhitzen mit Platin-Kohle auf 265 °C in die angular Form (IV) umwandeln ließ²¹⁾ (nicht aber in Lösung durch Säuren, Alkali und UV-Bestrahlung), konnte vom Steranthren bisher nur die angular Form (II) erhalten werden. Sie entstand unter Wasserstoff-Wanderung auch ausschließlich aus verschiedenen partiell hydrierten Vorstufen unter milden Dehydrierungsbedingungen, die bei analogen Versuchen in der 1,2-Benzaceperinaphthan-Reihe zur linearen Form führten.

Das ang.-Steranthren zeigt im Pinselestest an der Maus eine hohe krebserzeugende Wirksamkeit (0,4proz. Lösung in Benzol, 2 mal wöchentlich): bei 10 Mäusen hatten alle 9 von den länger als 5 Monate lebenden Tieren z. Tl. sehr große Tumoren an der Pinselestelle; bei drei inzwischen gestorbenen Tieren ergab die histologische Untersuchung Plattenepithel-Carcinome²²⁾. Da für das vom Cholesterin ableitbare Dimethyl-steranthren eine ähnliche Wirksamkeit zu erwarten sein dürfte, werden die bisher bekannten strukturellen Beziehungen zwischen Steroiden und krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen (Methyl-cholanthen, einige Methylhomologe des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens und des Chrysen) durch dieses Ergebnis erweitert.

²⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 562 [1954].

²¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 407 [1955].

²²⁾ Prof. Dr. Hamperl, Bonn, dankte Vortr. für die histologischen Untersuchungen.

Aussprache:

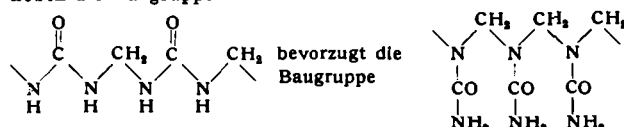
H.-J. Bielig, Heidelberg: empfiehlt zur bisher nicht geglückten Umlagerung des angularären Steranthrens in die lineare Form eine UV-Bestrahlung in Anwesenheit von Jod.

H. J. BECHER, Stuttgart: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Konstitution der Reaktionsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd.*

Von den definierten niedermolekularen Reaktionsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd wurden die IR-Spektren des Monomethylol-, Dimethylol-(I), Methylendi-, Trimethylen-tetra-, Penta-methylenhexa-(II), Methylolmethylendi-(III) und Dimethylolmethylendi-harnstoffs (IV) untersucht.

Durch Zuordnung einer Reihe von Banden zu Schwingungsformen bestimmter Bindungen und Baugruppen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: Die Substitution einer Methylol-Gruppe an einem Stickstoff aktiviert das dort verbliebene Wasserstoffatom, so daß es bei der Ausbildung einer weiteren Methylol-Gruppe oder einer Methylen-Brücke bevorzugt reagiert. Daher

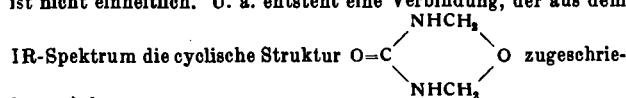
hat (I) die Konstitution $\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Die entsprechende Konstitution wird bei (IV) gefunden, während (III) als ein Methylol-Derivat von (II) anzusehen ist. In Übereinstimmung mit dem gleichen Prinzip wird bei den höheren Methylenharnstoffen neben der Baugruppe



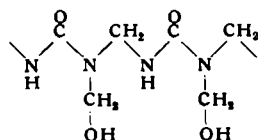
festgestellt. Die aus angesäuerter Lösung von Harnstoff und Formaldehyd ausfallenden Produkte mit einem Verhältnis Harnstoff: Formaldehyd $\sim 1:1$ sind kaum weiter kondensiert als (II). Bei den durch Erhitzen von Paraformaldehyd und Harnstoff (1:1) erhaltenen hochkondensierten Produkten beobachtet man die IR-Banden in der gleichen Lage wie bei den entspr. niedermolekularen Produkten, nur sind sie außerordentlich verbreitert.

Das bei der trockenen Erhitzung von (I) entstehende Produkt ist nicht einheitlich. U. a. entsteht eine Verbindung, der aus dem

IR-Spektrum die cyclische Struktur $\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array} \text{O}$ zugeschrieben wird.



Diese kann durch stark alkalische Kondensation von (I) rein erhalten werden. Sie ist der Stammkörper der schon von *Kadowaki* beschriebenen Urono. Bei der sauren Kondensation von (I) fallen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte an, die teilweise spektroskopisch bestimmt werden können. Bei einem Überschuß von CH_2O und in der Wärme werden harzige Produkte erhalten, als deren Bauprinzip



anzusehen ist.

W. TREIBS, Leipzig: *Neuere Untersuchungen über Dicarbonsäuren* (mit *H. Walther*, *K. Michaelis*, *H. Reinheckel* und *S. Hauptmann*).

Die α -Monohalogenierung der aliphatischen Dicarbonsäuren wird am besten am Halbesterechlorid durchgeführt. Die Dihalogenierung der Dicarbonsäure-dichloride geschieht vorzugsweise in α -Stellung durch ionische, in β -Stellung durch radikalische Reaktionsführung, während $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -Tetrachlor-dicarbonsäuren durch Kombination der ionischen und radikalischen Reaktionsweise, α,α' -Dibrom- β,β' -dichlor-dicarbonsäuren aus β,β' -Dichlorsäuren und Brom in Gegenwart von Überträgern und α,α',α' -Tetrabrom-dicarbonsäuren durch Bromierung der α,α' -Dibromsäuren im Einschlußrohr erhalten werden.

Die zwischenmolekulare Kondensation zweier Adipinsäure-Molekeln auf Kosten der Cyclisierung der Adipinsäureester zu Cyclopentanon-o-carbonsäure-Derivaten konnte sterisch weder durch Verwendung umfangreicher Alkohol-Komponenten, noch von Monoester-dialkylamiden, noch von α,α' -Dialkylestern, noch von α -(Dialkylamino)-estern erreicht werden. Stets trat Cyclisierung und keine zwischenmolekulare Reaktion ein. Die zwischenmolekulare Kondensation gelang zwischen dem Halbesterschlorid bzw. Diester der Adipinsäure und geeigneten selbst nicht kondensierenden Komponenten (Dialkyl-essigsäure, Benzylcyanid, Acetophenon) mittels Diisopropylamin-magnesiumbromids.

Halbseitiger Hofmannscher Abbau der Monoamide von Dicarbonsäuren zu ω -Amino-carbonsäuren wurde in guten Ausbeuten bei Bernstein- und Glutarsäure in wäßriger Lösung, bei Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin- und Tetradekan-dicarbonsäure in absolut methanolischer Lösung über die Urethane erreicht.

Aus in α -Stellung mono- und dihalogenierten Dicarbonsäuren (C_4 bis C_{10}) wurden Oximinosäuren gewonnen, und zu den betreffenden α -Aminosäuren und α -Aminodiolen reduziert.

am 15. September 1955

W. THEILACKER, Hannover: Zur Theorie der Radikaldissoziation: 9-Aryl-fluorenyle.

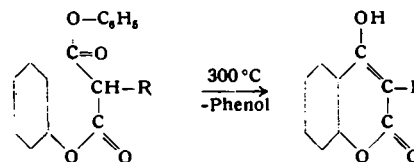
Das Bis-(9-phenyl-fluorenyl) ist zum Unterschied vom Hexaphenyläthan bei Zimmertemperatur nicht nachweisbar in Radikale dissoziiert, die Dissoziation läßt sich erst oberhalb 100 °C an einer reversiblen Braunfärbung erkennen. Daran ändert sich auch nichts, wenn man den Phenyl-Rest durch einen Biphenyl-Rest ersetzt. Führt man jedoch in den Phenyl-Rest ortho-ständige Alkyl-Reste ein, substituiert Phenyl z. B. durch o-tert. Butylphenyl oder Mesityl, so erhält man überraschenderweise eine praktisch vollständige Dissoziation in Radikale, wie magnetische Messungen ergeben. Am Modell kann man erkennen, daß bei dem 9-Phenyl-fluorenyl eine Assoziation zum Bis-(9-phenyl-fluorenyl) leicht möglich, bei dem o-tert. Butylphenyl- oder Mesityl-Derivat jedoch so gut wie ausgeschlossen ist. Dieses Beispiel zeigt, welch entscheidenden Einfluß der sterische Faktor auf die Radikaldissoziation hat.

Die dargestellten 9-Aryl-fluorenyle ließen sich nicht in kristallisiertem Zustand erhalten; ihre Lösungen in Benzol sind tief- oder livgrün gefärbt. Die Radikale reagieren verhältnismäßig träge mit Sauerstoff, was dafür spricht, daß das freie Elektron mit dem Elektronen-System des Fluoren-Restes in starker Resonanz steht.

CHR. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER,
Columbus (Ohio): Zur Entdeckung und Chemie des 1,3,5-Triazins²³).

E. ZIEGLER und H. JUNEK, Graz: Zur Chemie des 4-Oxy-cumarins (vorgetr. von E. Ziegler).

Aus Malonsäure-diphenylester und AlCl_3 entsteht bei etwa 180°C 4-Oxy-cumarin in 85proz. Ausbeute²⁴⁾. Diese technisch brauchbare Synthese ist nicht nur auf den gewöhnlichen Phenol-ester, sondern auch auf seine Derivate anwendbar. α -Substituierte Malonsäure-diphenylester liefern unter analogen Bedingungen in 3-Stellung substituierte 4-Oxy-cumarine. Dieses „katalytische Verfahren“ versagt jedoch bei Malonestern, die am α -C-Atom eine verzweigte Gruppe, wie die Isopropyl- oder Isomyl bzw. Benzyl-Gruppe tragen. Hingegen ergibt solche Derivate das „thermische Verfahren“, das in einer Cyclisierung α -substituierter Phenol-malonester bei Temperaturen um 300°C in Abwesenheit von Katalysatoren besteht.



Die Ausbeuten an in 3-Stellung substituierten 4-Oxy-cumarinen bewegen sich zwischen 65 bis 98 %, die Reaktionszeiten betragen 30 bis 120 Minuten. Das stark hämorrhagisch wirkende 3-(1-Phenyl-propyl)-4-oxy-cumarin kann dagegen nach diesem Verfahren nur in etwa 15proz. Ausbeute erhalten werden, da hier sich auch das entspr. Pyrono-cumarin-Derivat bildet.

Aussprache:

O. Neunhoeffer: Berlin: Zeigen die 4-Oxy-cumarine Fluoreszenz?
Vortr.: Ja, z. B.: 3-n-Hydroxy-4-Oxy-cumarin und einige in 3-Stellung
 substituierbare 4-Oxy-cumarine. **Bemerkung:** Einigen 4-Oxy-cumarinen
 sind 4-Oxy-cumarine als Insektizide? **Vortr.:** ist mir nicht bekannt;
 allerdings finden 4-Oxy-cumarine als rodenticide Wirkstoffe Ver-
 wendung. **H. J. Bielgl:** Heidelberg: Hat Pyrono-cumarin bzw. das
 daraus durch Aufspaltung der neu gebildeten Lacton-Gruppierung
 entstehende Reaktionsprodukt Dicumarol-Wirkung? **Vortr.:** Nein.

H. KRÄSSIG und G. GREBER, Freiburg/Br.: Über Polyschiffsche Basen aus aliphatischen Diaminen und aromatischen Dialdehyden (vorgetr. von H. Krässig).

Versuche, durch Kondensation von Terephthalaldehyd und drei neu dargestellten aromatischen Dialdehyden mit einer homologen Reihe von aliphatischen Diaminen in der Schmelze, in konz. Lösung und in verd. Lösung zu linear-makromolekularen

²³⁾ Erscheint in erweiterter Fassung in dieser Ztschr. Vgl. auch diese Ztschr. 67, 350 [1955].

²⁴⁾ E. Ziegler u. H. Junek, *Mh. Chem.* 86, 29, 506 [1955].

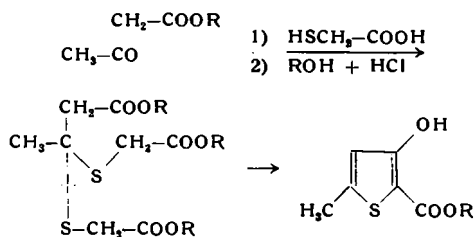
Schiffschen Basen zu kommen, erbrachten kein positives Ergebnis. Es entstanden in den meisten Fällen relativ niedermolekulare lineare Schiffsche Basen mit mittleren Kondensationsgraden von nicht über 10. In einigen Fällen wurden auch Kondensate der allgemeinen Formel $(=HC-R-CH=N-(CH_2)_n-N=)_x$ erhalten. Diesen kommt wahrscheinlich Ringstruktur zu, was am Beispiel des Terephthalaldehyd-hexamethyldiamin-Kondensates durch Hydrierung zum entspr. sek. Amin erhärtet werden konnte.

Die Umsetzungen von Terephthalaldehyd und den drei modifizierten aromatischen Dialdehyden mit Äther und Iminoätherdiazinen in verd. Lösung führten dagegen zu mono- bzw. dimeren, vielgliedrigen, cyclischen Schiffschen Basen mit Ringgliederzahlen von 20, 24, 28, 27, 30, 40, 44 und 52. Die Ringstrukturen wurden durch Überführung dieser Schiffschen Basen in die entspr. sek. Amine bzw. p-Br-Phenylisocyanat-Derivate derselben bewiesen.

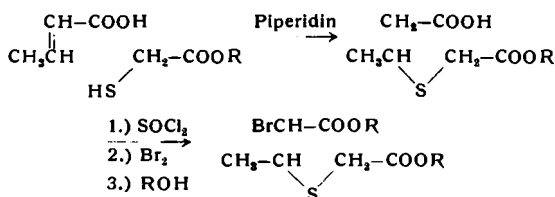
Versuche einige cyclische Schiffsche Basen in der Schmelze oder in Lösung in lineare, höherpolymere Schiffschen Basen zu überführen, führten in letzterem Falle bei dimeren, 30gliedrigen Ringen aus Terephthalaldehyd und γ,γ' -Diamino-dipropyläther zu einem faserigen Produkt stimmender Zusammensetzung. Viscositätsmessungen ergaben ein mittleres Molekulargewicht von etwa 10000. Diese polymere Schiffsche Base ist aber in Lösung nicht stabil und bildet das cyclische Ausgangsprodukt zurück.

H. FIESSELMANN, Erlangen: Neue Thiophen-Synthesen.

Vortr. berichtet über Synthesen für 3-Oxythiophen-2-carbonsäureester (vgl. dazu auch diese Ztschr. 67, 528 [1955]). Anlagerung von Thioglykolsäureester an Acetylen-monocarbonsäureester, wie Propiol-, Tetrol- und Phenylpropionsäureester sowie an Acetylen-dicarbonsäureester mittels katalytischer Mengen von Piperidin oder Alkoholat, führt je nach den Bedingungen zu einfachen oder doppelten Additionsprodukten. Diese bilden mit weiterem Alkoholat, im letzteren Falle unter Abspaltung eines Mols Thioglykolsäureester, Oxythiophen-carbonsäureester. Nimmt man die Addition bei Gegenwart molarer Mengen von Alkoholat vor, so tritt sofort Ringschluß ein. Die Reaktion verläuft bereits in der Kälte, auch mit alkoholischer bzw. wäßriger Kalilauge. Beim Umsatz von Thioglykolsäure mit β -Ketonsäureestern und anschließender Veresterung entstehen dieselben doppelten Anlagerungsprodukte, die man auch ausgehend von Acetylen-carbonsäureestern erhalten kann. Alkoholische Kalilauge gibt wieder bereits in der Kälte Ringschluß.



Durch Anlagerung von Thioglykolsäureester an α,β -ungesättigte Carbonsäuren entstehen zunächst Halbestere, die über das Säurechlorid in α -Stellung bromiert und mit Alkohol in die bromierten Halbestere übergeführt werden. Alkoholische Kalilauge gibt bereits in der Kälte unter HBr-Abspaltung Ringschluß zu den Oxythiophen-carbonsäureestern.



Aussprache:

A. Treibs, München: Die Kondensation von β -Ketonsäureestern mit α -Aminosäureestern zu β -Oxythiophen-carbonsäureestern gelingt allgemein, wobei zum Teil β - bzw. Pyrrol-Isomere entstehen.

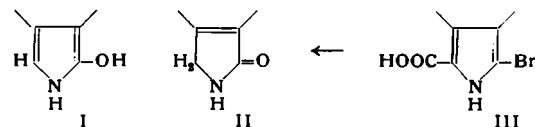
II. PLIENINGER, Heidelberg: Eine neue Synthese für Pyrrolone.

α -Oxypyrrole, besonders solche, die in der α' -Stellung unsubstituiert sind, werden auf dem Gallenfarbstoff-Gebiet für Synthesen benötigt. Die Synthese des Bilirubins und Biliverdins²⁵⁾ nahm von derartigen Oxypyrrolen ihren Ausgang, die heute nach C. Grob²⁶⁾ als Pyrrolone (II) angesehen werden.

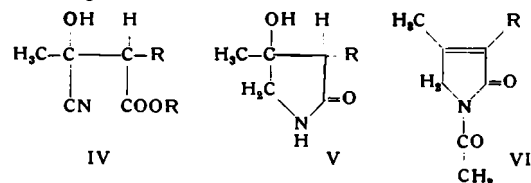
²⁵⁾ H. Fischer u. H. Plieninger, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 274, 231 [1942].

²⁶⁾ C. Grob u. P. Ankli, Helv. chim. Acta 32, 2010 [1949].

β -Alkyl-substituierte, α -freie, α' -Oxypyrrole (I) wurden bisher meist durch Oxydation entspr. α,α' -unsubstituierter Pyrrole mit Wasserstoffperoxyd dargestellt, wobei man zwangsläufig zu Isomerenmischungen kommt. Einheitsliche Verbindungen liefert die Synthese von W. Siedel²⁷⁾, wonach in α -Stellung bromierte Pyrrol- α' -carbonsäuren (III) bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Decarboxylierung und Ersatz des Halogens gegen OH in Oxypyrrole (II) übergehen.



Es wurde jetzt eine besonders einfache Synthese für diese Verbindungen aus Acetessigester-Derivaten gefunden, die recht variationsfähig ist.



Die Cyanhydrine der Ketocarbonsäure-ester IV werden mit Raney-Nickel in Eisessig hydriert, wobei Hydrierung des Nitrils zur Amino-Gruppe mit nachfolgendem Ringschluß zum Lactam V eintritt. Durch Kochen mit Acetanhydrid erhält man aus diesem Stereoisomeren-Gemisch Verbindungen, denen nach Analyse und IR-Spektrum die Formel VI zukommt. Die Acetyl-Gruppe wird leicht alkalisch abgespalten, wobei man die gesuchten Pyrrolone erhält ($R=\text{CH}_3$, H u. $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$).

Die Konstitution wurde durch Oxydation zu Maleinimid-Derivaten sichergestellt. Reduktion führt zu Pyrrol-Verbindungen. Die Verbindungen lassen sich in alkalischem Medium mit Aldehyden kondensieren, wie es von den früher dargestellten Oxypyrrolen bekannt war²⁸⁾.

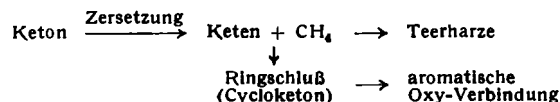
Aussprache:

R. Lukes, Prag: Pyrrolone, die N-substituiert sind, sind in vielen Fällen ausgesprochene Lactame, die mit Grignard-Reagens 1,2,5-trisubstituierte Pyrrole ergeben. Das Angelicalacton gibt mit Anilin das Anilid der Lävulinsäure, mit Methylamin das Methylamid derselben, von denen das Letztere leicht das betreffende Pyrrolon liefert. Die Einwirkung von NH_3 auf das α -Angelicalacton führt zum Amid der Lävulinsäure (von Wolff entdeckt), das nicht in ein Pyrrolon überführbar ist. A. Treibs, München: Oxypyrrole sind zum Teil polymerisationsfreudig, vielleicht hängt dies mit der möglichen Oxypyrrol-Pyrrolon-Tautomerie zusammen. Vortr.: Die von uns dargestellten Pyrrolone zeigten keine Neigung zur Polymerisation.

A. JÄGER, Geislauren: Betrachtungen über die Bildung von flüchtigen Bestandteilen beim Verschwelen von Steinkohle auf Grund analytischer Ergebnisse.

In einer neutralen Schmelzeerfraktion vom Siedebereich 20 bis 200 °C wurden 88 neutrale Substanzen identifiziert, und zwar 21 Paraffine, 15 Naphthene, 21 Olefine, 25 Aromaten, 6 Ketone; aus einem Rohsäuregemisch bei 180–220 °C siedend 75 aromatische Oxy-Verbindungen. Die isolierten Verbindungen konnten z. T. quantitativ und größtenteils als solche erstmalig bestimmt werden.

Von den Paraffinen sind hauptsächlich die geradkettigen, begleitet von Methyl-Isomeren, vorhanden, die Olefine sind durch die geradkettigen endständigen Mono-olefine, begleitet von mittelständigen Methyl-Homologen, vertreten, die Naphthene durch Cyclopentane und Cyclohexane. Die Anzahl der Gramm-Mole der Paraffine und der Olefine nimmt mit steigender Molekulargröße so stark ab, daß sich die Grammgewichte der einzelnen Glieder untereinander mit steigender C-Zahl allmählich verringern. Von den Ketonen konnten bisher außer Aceton und Butanon-2 Pentanon-2, Hexanon-2, Heptanon-2 und 1-Methyl-cyclopentanon-2 auf die Tonne Schmelze bezogen je 100 g bzw. auf die Tonne Einsatzkohle bezogen je 10 g isoliert werden. Die irreversible Bildung eines Teils der aromatischen Oxy-Verbindungen wird nach folgendem Schema erklärt:



Die Bildung der Aromaten beim Verkoken, soweit sie nicht über die Paraffine direkt verläuft, ist durch dehydatisierende Hydrierung der aromatischen Oxy-Verbindungen zu deuten.

²⁷⁾ W. Siedel, Liebigs Ann. Chem. 554, 159 [1943].

²⁸⁾ H. Plieninger u. H. Lichtenwald, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 273, 217 [1942].

Es hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung des Vielstoff-Gemisches, das bei der pyrogenen Zersetzung entsteht, in erster Linie von der Temperatur abhängig ist und die Art der Kohle — selbst Stein- oder Braunkohle — nur von sekundärem Einfluß ist.

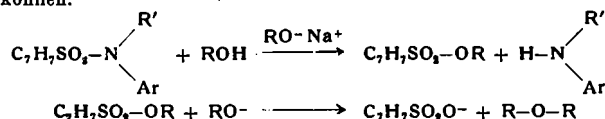
Aussprache:

1.) W. Treibs, Leipzig: Hält thermische Gleichgewichte ohne Katalysatoren für wenig wahrscheinlich, da Großversuche gemeinsam mit Böhlen dieser Behauptung widersprechen. 2.) J. P. Schumacher: Geht bei 600 °C n-Hexan in Benzol über? Die Bildung von Benzol aus Hexan verläuft nur in Anwesenheit von Katalysatoren wie Platin. Da die C-H-Bindung bedeutend stärker ist als die C-C-Bindung, würde man erwarten, daß ohne Katalysator keine Dehydrierung, sondern eine Krackung des Hexans stattfindet. 3.) R. Tannenberger, Großdeuben (Krs. Leipzig): Ist die Ausdehnung der Betrachtungen auf den Einfluß der katalytischen Eigenschaften der Aschensubstanz auf das Entstehen der im Teer vorhandenen Körperklassen von Interesse und ist eine Übertragung auf vorbehandelte (entsaschte) Kohlen beabsichtigt? Vortr.: Zu 1.): Die Bildung der aromatischen Oxy-Verbindungen beim Schwelen ist irreversibel, ebenso diejenige der Aromaten beim Verkoken. Wahrscheinlich werden beim Schwelen Paraffine, Olefine, Naphthene gleicher C-Zahl und die dazugehörigen Aromaten in solchem Mengenverhältnis gebildet, wie es das chemische Gleichgewicht bei ungefähr 600 °C verlangt. Zu 2.): Die flüchtigen Substanzen beim Schwelen der Kohle entstehen unter den Bedingungen der heterogenen Katalyse. Zu 3.): Auch durch Vorbehandlung der Kohle kann die Zusammensetzung der flüchtigen Schwelprodukte beeinflusst werden. Es kann unter reduzierten Bedingungen durch Zusatz entspr. Stoffe oder nach Tränken mit Öl oder auf andere Weise geschwelt werden.

D. KLAMANN, Berlin: Eine neue Methode der alkalischen Sulfonamid-Spaltung.

p-Toluolsulfonyl-Derivate sek. Amine werden durch Alkoholate glatt in Sulfonsäure und Amin zerlegt, sofern dessen Stickstoff mindestens einen aromatischen Rest trägt. Mit Ausnahme der niedrigsten N,N-Dialkylamide (vor allem des N,N-Dimethyl-p-toluol-sulfonamids) werden Sulfonyl-Verbindungen sek. dialiphatischer und prim. aliphatischer oder aromatischer Amine sowie p-Toluol-sulfonamid unter analogen Bedingungen praktisch nicht angegriffen. Die Toluolsulfonyl-Verbindungen cyclischer, Aryl-enthaltender Amine (z. B. Carbazol, Indolin) werden glatt zerlegt, diejenigen ohne Aryl-Rest zeigen Besonderheiten.

Die Reaktion führt unter nucleophilem Angriff des Alkoholat-Ions zunächst zum Sulfonsäureester und stellt somit die bisher nicht bekannte Überführung von Sulfonamiden in die entspr. Sulfonsäureester dar. Der Ester reagiert weiter zum Natrium-sulfonat und dem betreffenden Äther, die beide isoliert werden können.



Der nucleophile Austausch am Schwefel der N-Aryl-substituierten Sulfonamide wird durch eine Positivierung des Stickstoff-Atoms infolge Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares desselben mit dem aromatischen Kern stark begünstigt bzw. ermöglicht. Entsprechende p-Substituenten dieses Kernes (CH_3O , CH_3 , Cl , NO_2) erschweren oder erleichtern die Spaltung, während die bei der Salzbildung der sek. Amide auftretende Negativierung des Stickstoffs diese völlig unterbindet.

Der Unterschied im Reaktionsverhalten der einzelnen Klassen der tertiären Sulfonamide gestattet eine Trennung von sek. Aminen auf chemischem Wege. Die Beständigkeit von Sulfonyl-Verbindungen primärer Amine ermöglicht eine in zahlreichen Fällen (z. B. bei der häufig auftretenden Schwerlöslichkeit der Alkalisalze sek. Sulfonamide) günstige Modifizierung der Hinsberg-Methode bei der Trennung der prim. und sek. Amine.

L. HORNER und W. KIRMSE, Mainz: Die Umsetzung von primären, sekundären und tertiären Aminen mit Peroxyden als Redoxvorgang (vorgetr. von L. Horner).

Bei prim. und sek. Aminen folgt nach vorausgehendem Elektronenübergang die Ablösung des Protons vom Stickstoff. Es entstehen R_2N^\cdot bzw. RHN^\cdot -Radikale, welche mit NO unter Bildung von Nitrosaminen abgefangen werden können. Die Nitrosamine der prim. aromatischen Amine sind in Chloroform löslich und kuppeln erst nach Behandeln mit Säure. Bei den aliphatischen Aminen tritt das Benzoyl-Radikal mit den Stickstoff-Radikalen zusammen zu Derivaten des O-Acylhydroxylamins ($\text{R}_2\text{N}-\text{OCOR}'$). Bei aromatischen Aminen findet aber Kernsubstitution und zwischenmolekulare Dehydrierung (über Hydrazobenzol zu Azobenzol) statt.

Die Kernsubstitution tritt bevorzugt in o-Stellung ein und führt durch Umlagerung der primär gebildeten O-Acylamino-phenole zu N-Acylamino-phenolen. Sind die reaktionsfähigen o- und p-Stellungen besetzt (z. B. Mesidin) so kommt es über Chinoline zur Bildung von Ammoniak und Chinolestern.

Fachgruppen-Tagungen

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

H. DERSIN, München: Das Patentbeschränkungsverfahren gemäß § 36a Patentgesetz.

Es werden die dem Patentinhaber durch den in das Patentgesetz in der Fassung vom 18. Juli 1953 neu aufgenommenen § 36a gegebenen Möglichkeiten der freiwilligen Beschränkung des Patents erörtert, insbes. die Frage, ob bei vorliegendem Antrag des Patentinhabers seitens des Patentamts eine Neuheitsprüfung vorgenommen bzw. Abgrenzungshilfe durch Anführung von Literaturstellen geleistet werden soll oder ob lediglich eine formale Prüfung des Beschränkungsantrags auf Zulässigkeit erfolgen soll.

A. v. KREISLER und HELLA-M. BRECKHEIMER, Köln: Der Schutz chemischer Zwischenstoffe (vorgetr. von A. v. Kreiser).

Das Bedürfnis, Zwischenstoffe mit eigenem Wert geschützt zu erhalten, wird anerkannt. Die Herstellung solcher Zwischenstoffe und deren Verarbeitung zu Endstoffen bildet regelmäßig eine einheitliche Erfindung. Es ist daher zu begrüßen, daß sie nunmehr in dem gleichen Patent, auch in nebengeordneten Ansprüchen, geschützt werden können. Man braucht sich nunmehr auf die spätere Anerkennung des Elementenschutzes für die Herstellung des Zwischenstoffes nicht mehr zu verlassen.

Auch der Zwischenstoff ohne eigenen Wert sollte dann im Rahmen des Schutzes für die Herstellung des Endstoffes geschützt werden, wenn das Teilverfahren zu seiner Herstellung selbständig patentfähig ist.

Hingegen kann der Zwischenstoff ohne eigenen Wert auch im Rahmen der Herstellung des Endstoffes für sich nicht geschützt werden, wenn das Verfahren zu seiner Herstellung nicht patentfähig, z. B. ein reines Analogieverfahren ist. Seiner Herstellung kommt in diesem Falle auch kein Elementenschutz zu.

Das Problem des Schutzes des Zwischenstoffes neben dem Endstoff führt zwangsläufig zum Problem des Schutzes des mehrstufigen chemischen Verfahrens. Es wird vorgeschlagen, zukünftig nur für Zusammenfassungen von zeitlich aufeinanderfolgend wirkenden Elementen den Ausdruck „Aggregation“ zu benutzen. Aggregationen sind nur dann patentfähig, wenn eine der Stufen, also eines der Elemente, neu und patentfähig ist; übertragen auf das Problem der Zwischenstoffe, nur wenn das Verfahren zur Herstellung des Zwischenstoffes patentfähig ist oder als Analogieverfahren zu einem Zwischenstoff mit eigenem Wert führt. Unter den verschiedenen besprochenen Entscheidungen der beiden chemischen Senate aus den letzten 1½ Jahren besteht eine erfreuliche Harmonie.

K. W. EISHOLD, Höchst: Über den Stand von Stoffschutzzfragen bei chemischen Erfindungen.

In der Erkenntnis, daß das deutsche Patentgesetz wie auch die Patentgesetze in den meisten anderen Ländern den Erfindern von neuen chemischen Stoffen nicht den vollen Patentschutz gewähren, setzt sich immer mehr die Ansicht durch, daß die Erteilung von Patenten für neue chemische Stoffe den Erfindern tatsächlich einen besseren Schutz gibt.

Die fehlende Einheitlichkeit des Schutzes chemischer Produkte in internationaler Hinsicht hat schwerwiegende Nachteile. Es bestehen sehr starke Bedenken gegen Vorbehalte und Einschränkungen etwa durch Gewährung von Zwangslizenzen in den einzelnen Ländern bei einer allgemeinen Regelung der Patentierbarkeit chemischer Produkte im Unionsvertrag. Vortr. diskutiert, ob es zu vertreten ist, sich dafür einzusetzen, daß in Deutschland die Patentierbarkeit von neuen chemischen Stoffen gesetzlich geregelt wird, ohne daß in absehbarer Zeit eine befriedigende internationale Regelung erzielt werden kann.

R. STORKEBAUM, Höchst: Die Benutzung von Warenzeichen in Werbedrucksachen, wissenschaftlichen Veröffentlichungen und dgl.

Der Gebrauch des Warenzeichens ist im wissenschaftlichen Schrifttum frei und muß frei sein — im Wettbewerb dagegen ist der Gebrauch nur dem Inhaber vorbehalten; jeder Gebrauch durch Dritte ist Mißbrauch und führt zu Schutzminderung. Frühere deutsche Amts- und Gerichtsmeinung: wissenschaftlicher Gebrauch ist „neutral“ und schadet dem Warenzeichencharakter nicht. Im meisten Ausland (und jetzt auch in Deutschland) gilt Hinweisloser Gebrauch durch Wissenschaft als schutzmindernd und fördert Entwicklung zum Freizeichen. Daher besteht in den meisten Ländern Entgegenhaltung wissenschaftlicher Werke als Eintragungshindernis. Das Deutsche Patentamt erklärt in derartigen Fällen das Warenzeichen zum Freizeichen, läßt aber Eintragung (als formelle Hülle eines nicht mehr geltend zu machenden Rechts) bestehen.