

wurde mit einer Töpler-Pumpe gesammelt und als reiner Wasserstoff analysiert. Aus dessen Menge folgt, daß es sich bei der neuen Phase um Niob-dihydrid, NbH<sub>2</sub>, handelt. Das Dihydrid bildet sich offenbar durch Einwirkung des atomaren Wasserstoffs, der sich bei der Behandlung von Niob oder  $\beta$ -Niobhydrid mit Flußsäure bildet.

Im Gitter von NbH<sub>2</sub> haben die Niob-Atome eine kubisch flächenzentrierte Anordnung. Wir vermuten die Wasserstoff-Atome in den Tetraederlücken und schreiben der neuen Verbindung

Fluorit-Struktur zu. Sie schließt sich damit den Dihydriden von La, Ce, Pr, Nd, Sm<sup>2)</sup>, Gd<sup>3)</sup>, Ti<sup>4)</sup>, Hf<sup>5)</sup>, Zr, Th<sup>6)</sup> und Pu<sup>7)</sup> an.

Eingegangen am 27. November 1957 [Z 551]

- <sup>1)</sup> G. Brauer u. R. Hermann, Z. anorg. allg. Chem. 274, 11 [1953]. — <sup>2)</sup> C. E. Holley jr. u. a., J. phys. Chem. 59, 1226 [1955]. — <sup>3)</sup> G. E. Sturdy u. R. N. R. Mulford, J. Amer. chem. Soc. 78, 1083 [1956]. — <sup>4)</sup> T. R. P. Gibb jr. u. H. W. Kruschwitz jr., ebenda 72, 5365 [1950]. — <sup>5)</sup> S. S. Sidhu, Acta crystallogr. [London] 7, 447 [1954]. — <sup>6)</sup> R. E. Rundle, C. G. Shull u. E. O. Wollan, ebenda 5, 22 [1952]. — <sup>7)</sup> R. N. R. Mulford u. G. E. Sturdy, J. Amer. chem. Soc. 77, 3449 [1955].

## Versammlungsberichte

### Hans-Fischer-Gesellschaft

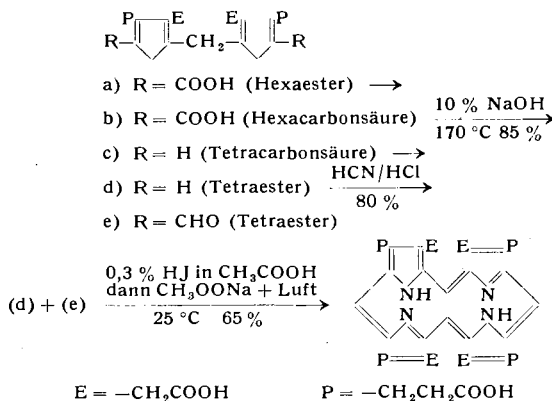
19. und 20. September 1957 in München

Die 2. Vortragstagung der Gesellschaft fand in der Technischen Hochschule München statt. Sie wurde gemeinsam mit der Münchener Chemischen Gesellschaft und dem GDCh-Ortsverband München veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

S. F. MacDONALD und K. H. MICHL, Ottawa (Canada): *Synthesen der Uroporphyrine und ihrer Vorstufen* (vorgetr. von K. H. Michl, Burghausen).

Zusammenfassend wurde über folgende Arbeiten berichtet: Synthesen der Uroporphyrine unter Verwendung von H. Fischers allgemeinen Methoden<sup>1)</sup>, die Synthese deren reduktiver Abbauprodukte<sup>2)</sup> und die Synthese des Porphobilinogens<sup>3)</sup>. Weiterhin wurde behandelt die Herstellung 5,5'-freier Dipyrromethane und deren Überführung in Uroporphyrine<sup>4)</sup>, z. B.:



W. LAUTSCH und Mitarbeiter, Berlin: *Neue Untersuchungen über Fermentmodelle.*

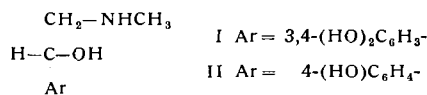
Als Enzymmodelle wurden die DL-enantiomeren und einige diastereomere Formen der mesohäm-instituierten Polypeptide vom Glycin-, Asparagin- und Lysin-Typ im Hinblick auf den Kettenaufbau (Endgruppen, Aminosäure-Sequenzen), optische und katalytische Eigenschaften geprüft. Die beobachtete Aktivierung der prosthetischen Gruppe wurde zurückgeführt auf Wechselwirkungen der Polypeptidkette mit der prosthetischen Gruppe und dem Substrat, auf die energiefortleitenden Eigenschaften der Peptidkette, auf Übertragung von Schwingungsenergie durch thermische Anregung, auf angeregte Zustände und Konstellationseffekte. Die Betrachtung als mesomeriefähiges System, wobei die Peptidkette bei photochemischen bzw. Redox-Vorgängen kurzzeitig radikalischen Charakter annehmen kann, läßt den Mechanismus des Ladungstransportes vom Substrat über die prosthetische Gruppe zum Elektronenacceptor verstehen. Der Nachweis von Einschlußbezirken an Hochmolekularen und die an ihnen beobachteten Polarisationswirkungen, Racematspaltungen von DL-Aminosäuren mit einschlußbegünstigenden Atomgruppen, wie die Trichloroacetyl-Gruppe bzw. die aromatischen und heterocyclischen Seitenketten von Aminosäuren, der radiometrische Nachweis von Gaseinschlusssystemen und deren Bedeutung für Reaktionsort und Reaktionsmechanismus des Elektronenacceptors in Redoxasen haben zum Aufbau von linearen Oxydase-Modellen sowie zu

Synthesevorstufen von Modellen mit cyclischen Bereichen geführt. Es wurde über die Synthese cyclischer, 20- bis 29-gliedriger Disulfide vom Glycin-, Alanin-, Lysin- und Tyrosin-Typ berichtet. Das cyclische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins lieferte mit Chinon die erste kristallisierte Einschlußverbindung vom Peptid-Typus. Diese Beobachtungen über die auf Grund der räumlichen Anordnung der Tyrosin-Reste eintretende Adduktbildung sowie die Bedeutung der Seitenketten von Aminosäuren für Addukt- und Zwischenstoffwirkungen und besonders die bevorzugte Adduktbildung von aus natürlichen (L)-Aminosäuren aufgebauten, vernetzten Polypeptiden mit den unnatürlichen D-Formen der Aminosäuren führen zu dem Schluß, daß cyclische Substrat-Einschlußbereiche zur Erklärung der sterischen Spezifität der Enzyme nicht ausreichen. Es wird angenommen, daß die Seitenketten der Enzym- $\alpha$ -Helix mit nach innen gerichteten, ihnen zugewandten Seitenketten der Substrat-Helix oder des Substrats miteinander kooperieren, d. h. miteinander in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen treten; die dadurch sich ergebende Spezifität ist augenfällig, sie ist auch sterisch eindeutig. Im Modell kann man zeigen, daß bereits die konfigurate Umstellung einer Einheit in der Enzym- oder Substrat-Helix die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen in Frage stellt.

P. PRATESI, Pavia: *Die Konfiguration des Adrenalins und ihre biologische Bedeutung.*

Es gelang chemisch die Konfiguration des Adrenalins und des p-Sympathols über die 3-Amino-4-methoxymandelsäure und die 4-Oxymandelsäure mit der Konfiguration der Mandelsäure in Beziehung zu bringen. Die notwendigen chemischen Umwandlungen wurden zuerst an den racemischen Verbindungen ausgeführt<sup>5)</sup>. Nachher wurden sie vom Vortr., A. La Manna, A. Campiglio und V. Ghislandi auf die optisch aktiven Verbindungen ausgedehnt, und zwar mit dem Unterschied, daß das optisch aktive Adrenalin und p-Sympathol in O<sup>3</sup>, O<sup>4</sup>-Dimethyl-N-acetyl-adrenalin bzw. in O<sup>4</sup>-Methyl-N-acetyl-sympathol verwandelt wurden und als solche mit den entspr. Verbindungen, die ausgehend vom Methyl-ester der 3-Amino-4-methoxy-mandelsäure bzw. vom Methyl-ester der 4-Methoxymandelsäure gewonnen wurden, verglichen.

Als Ergebnis dieser Umwandlungen müssen dem linksdrehenden (nat.) Adrenalin und dem linksdrehenden p-Sympathol die Konfigurationen I bzw. II, zugeschrieben werden:



Auf Grund der Cahn-Ingold-Regel wurde vorgeschlagen, dem linksdrehenden (nat.) Adrenalin und dem linksdrehenden p-Sympathol das Präfix D zu geben. Dieses entspricht dem Präfix, das man den beiden Formeln auch auf Grund ihrer chemischen Beziehungen zur D(-)-Mandelsäure zuschreiben kann. Die D-Konfiguration ist eines der Merkmale, die sowohl die sympathomimetische als die metabolische Wirkung des Adrenalins bedingen.

Die Kenntnis der Konfiguration der optisch aktiven sympathomimetischen Amine wird das Studium der Stereospezifität der Enzyme, welche vermutlich in die Biosynthese, Wirkung und Entfernung dieser Substanzen verwickelt sind, ermöglichen.

Vortr. berichtet ferner über Untersuchungen mit Prof. H. Blaschko, Oxford, zur Stereospezifität von Aminoxydase aus Kaninchenleber. Diese wirkt in gleichem Maße auf D- und L- $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamin. Ebenso üben die beiden Amphetamine

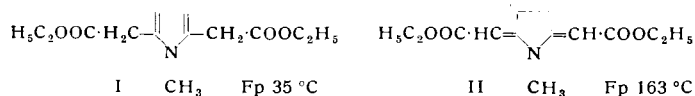
- <sup>5)</sup> P. Pratesi, A. La Manna, A. Campiglio u. V. Ghislandi, XVI. Internat. Kongr. für reine u. angew. Chemie, Paris, 18.—24. Juli 1957. Résumés des Communications, Bd. II, S. 143.

die identische hemmende Wirkung auf die Oxydation des p-Symphatols, des Tyramins und des  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamins aus. Zwei neue Hemmungsstoffe der Aminoxydase wurden im  $\alpha$ -Phenyläthylamin und im  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyäthylamin gefunden; das  $L(+)$ - $\alpha$ -Phenyläthylamin ist in dieser Hinsicht aktiver als das Amphetamin selbst. Die Hemmung war gleich Null oder sehr gering in Bezug auf die Oxydation des  $\beta$ -Phenyläthylamins.

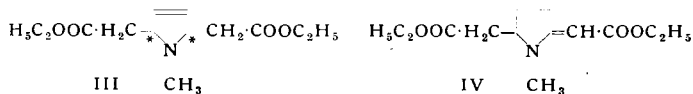
K. ZEILE, Ingelheim: *Synthesen in der Tropan-Reihe.*

A) Beitrag zur Willstätterschen Tropinon-Synthese (mit H. Hübner).

Die Umsetzung von Succinyl-diessigsäureester mit Methylamin führt nicht, wie von Willstätter<sup>6)</sup> formuliert, zum Pyrrol-Derivat I, sondern zu II:



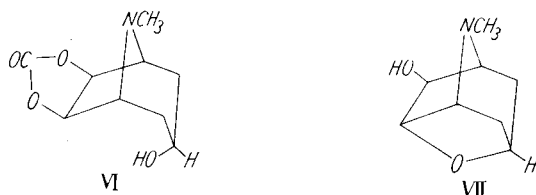
was sich aus den IR-Spektren ergibt. II läßt sich leicht in I umlagern; eine rückläufige Umwandlung war nicht möglich. Bei der Hydrierung von I und II mit Zn/HCl in Äther ließen sich III und IV isolieren:



Sie liefern bei der vollständigen Hydrierung das entspr. Pyrrolin-Derivat V. Die cis-trans-Isomeren von III und V, bezogen auf die mit \* bezeichneten C-Atome, wurden rein dargestellt. Nur die cis-Verbindung von V gibt glatten Dieckmann-Ringschluß zu Tropinon.

B) Synthese des Scopolins (mit A. Heusner).

Teloidinecarbonat (VI) gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder in hochsiedenden inerten Lösungsmitteln mit Na-Alkoholat Scopolin (VII), ebenso Teloidin oder Teloidin-6,7-diacetat bei der Umsetzung mit überschüssigem Diäthylcarbonat in Gegenwart von Na-Alkoholat.



Aus Teloidin-6-mono-methyl-äther entsteht analog Scopolin-methyl-äther, aus 6-Carboxy-tropin Desoxy-scopolin, aus Allosteloidin<sup>7)</sup> Episcopolin mit  $\alpha$ -ständiger OH-Gruppe in 6-Stellung.

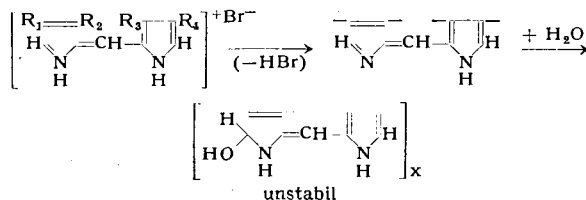
Eine Variante der Scopolin-Synthese aus Teloidin besteht in der Verwendung des Teloidin-6,7-ditosylesters. Das gemeinsame Reaktionsprinzip beim Scopolin-Ringschluß mit den Kohlensäure- und Tosylestern liegt offenbar im Ablauf einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Lösung der Bindung zwischen dem C-Atom des Tropan-Gerüsts und dem Ester-Sauerstoffatom.

M. DEZELIČ, Sarajewo: *Über Oxycumarin-Derivate.*

W. SIEDEL, Frankfurt/M.-Höchst: *Zum Problem der Bilifuscin-Bildung.*

$\alpha,\alpha'$ -H-substituierte Pyrromethene sind bei Freisetzung aus ihren halogenwasserstoffsäuren Salzen in Lösung instabil und gehen bei Anwesenheit von Wasser in tiefviolette amorphe Produkte über. Die Analysen zeigen, daß bei der Umwandlung der Pyrromethen-Base 1 Mol Wasser pro Mol Pyrromethen angelagert worden ist. Die Existenz von Zink- und Kupfer(II)-Komplexsalzen, bei denen ein Metallatom auf eine Pyrromethen-Molekel entfällt, spricht für die Anwesenheit von zwei  $-\text{NH}-$ Gruppen in der Pyrromethen-Einheit des violetten Umwandlungsproduktes. Die tiefe Färbung (Pyrromethene selbst sind gelb bis orange) deutet jedoch noch auf eine Aggregation einer größeren Anzahl von Pyrromethen-Molekeln hin. Ob Polymerisation oder Assoziation vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden. Die Vorgänge lassen sich wie folgt darstellen:

$\text{R}_1-\text{R}_4 = \text{Alkyl}; \text{R}_4 \text{ bzw. } \text{R}_1 \text{ und } \text{R}_4 \text{ auch } -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



Die Ergebnisse stehen in enger Parallele zu Untersuchungen<sup>8)</sup> über das Mesobilifuscin und Bilifuscin. Auch hier tritt Aggregation zu hochmolekularen (dunkelbraunen) Substanzen ein, welche die Färbung der Faeces und in vielen Fällen des Ikerusharnes verursachen.

M. STRELL, A. KALOJANOFF u. Mitarb., München: *Über die Hydrierung von Porphyrinen sowie über Ringschlußreaktionen an Chlorinen.*

Die katalytische Hydrierung von Porphyrinen zu ihren Leukoverbindungen verläuft stufenweise. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kann eine blaue gallenfarbstoff-artige Zwischenstufe mit einer Absorptionsbande bei ca. 680 m $\mu$  nachgewiesen werden. Nach Aufnahme eines weiteren Mol Wasserstoffs entsteht eine gelb gefärbte Stufe vom Tripyren-Typ mit einer Bande bei ca. 525 m $\mu$ . Außerdem entstehen durch Wasserstoff-Anlagerung am Kern IV Isochlorine, bei denen die H-Atome in 7 und 8 in cis-Stellung vorliegen dürften, während sie sich in den natürlichen Chlorinen nach den Befunden von Linstead in trans-Stellung befinden.

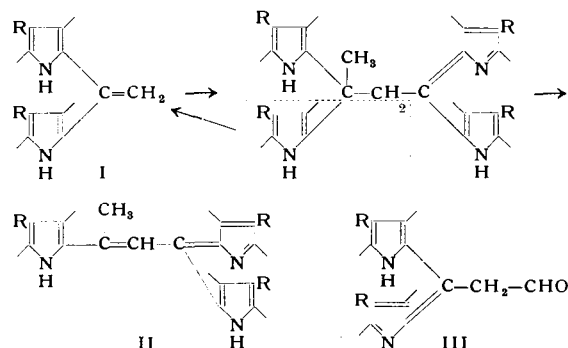
Im Zuge der synthetischen Arbeiten wurden mehrere Chlorine und verdin-ähnliche Verbindungen erhalten, bei denen neue Ringsysteme zwischen 6- und  $\gamma$ -Stellung bzw. zwischen 6- und 7-Stellung vorliegen. Über den Stand der Synthese von 2-Acetyl-phäophorbid wurde berichtet.

H. v. DOBENECK u. E. KLÖTZER, München: *Über eine neue Pyrrol-Synthese.*

Aus Acetylen-epoxyden der von Pervsev und Kudriashova<sup>9)</sup> synthetisierten Art gelingt es, durch Ringschluß mit Ammoniak in hervorragenden Ausbeuten Pyrrol-Derivate darzustellen. Es wurden so das schon bekannte 2-Phenyl-4-methyl-pyrrol und ausgehend von Äthoxyacetylen das entspr. bisher unbekannte Äthoxypyrrol erhalten. Die letztgenannte Verbindung kann leicht zu verätherten Dioxy-pyrromethanen und -methenen umgesetzt werden, deren Erforschung für Fragen des Hämabbaus im Organismus wichtig erscheint.

ALFRED TREIBS und W. SEIFERT, München: *Neuartige Pyrrol-polymethin-Farbstoffe.*

Das farblose Dipyrrol-äthylen I bildet mit Säuren in kleiner Menge, mit Säurechloriden fast quantitativ, blauen ms-Methyltripyrrol-trimethin-Farbstoff II, dabei tritt Dimerisierung und Pyrrol-Abspaltung nach Art der Pyrrol-Austausch-Reaktion von Tripyrrolmethanen zum Farbstoff ein, wobei abgespaltenes Pyrrol mit Acetylchlorid wieder I liefert.



Nach Vilsmeier kann die Vinylen-Gruppe von I formyliert werden zum gelben Aldehyd III, wobei der Farbstoff II in Nebenreaktion vorübergehend gebildet wird und das dabei entstehende Pyrrol als Aldehyd gefaßt werden kann.

Mit N-Methyl-anilinopropenal wurde auch der vinyl-homologe Aldehyd dargestellt. Diese Aldehyde zeigen interessante Tauto-

<sup>6)</sup> R. Willstätter u. M. Bommer, Liebigs Ann. Chem. 422, 15 [1920].

<sup>7)</sup> K. Zeile u. A. Heusner, Chem. Ber. 90, 1869 [1957].

<sup>8)</sup> W. Siedel u. H. Möller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 259, 113 [1939].

<sup>9)</sup> Vestnik Leningrad Univ. 10, No. 2, Ser. Mat. Fiz i Khim No. 1, 173-202 [1955].

merie-Eigenschaften, sie sind z. T. unter Farbvertiefung in Lauge löslich und kondensieren leicht zu Pyrrol-polymethin-Farbstoffen.

Mit Orthoameisensäureester liefert 1 symmetrischen Tetrapyrrol-pentamethin-Farbstoff.

A. ALBERT, Griesheim: *Untersuchungen über den Verfarbungsprozeß aromatischer Amine, speziell von 2,5-Dichloranilin.*

0,1–0,2 % 2,5,2,5'-Tetrachlor-azobenzol und insgesamt etwa 0,05 % 2,5-Dichlor-4-aminophenol (identifiziert als Acetyl-Verbindung) sowie 2,5-Dichlor-6-aminophenol und Monochloraminophenole sind die färbenden Nebenprodukte bei der Reduktion von 2,5-Dichlor-nitrobenzol nach Béchamp. Die Aminophenole und das Tetrachlor-azobenzol entstehen durch teilweise unvollständige Reduktion zu Dichlor-phenylhydroxylamin und dessen Umlagerung sowie teilweise Selbstkondensation, ferner sekundär durch geringe Oxydation der Amino-Gruppe in 2,5-Dichloranilin zu Dichlor-phenylhydroxylamin. Katalysator ist die zum Anätzen verwendete Ameisensäure in Gegenwart von  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oder Fe. Die Abhängigkeit der Konstitution der färbenden Nebenprodukte von Art und Stellung der Substituenten wurde diskutiert.

E. GRAMS, Höchst: *Neuere Erkenntnisse auf dem Polyäthylen-Gebiet.*

Verzweigungsgrad und Polymerisationsgrad sind die beiden wesentlichen Faktoren für die Eigenschaften der Polyäthylene. Der Gehalt an kristallinen Bestandteilen als Folge des Verzweigungsgrades läuft parallel mit der Dichte, die daher zur Klassifizierung herangezogen wird.

Die Lösungsviskosität gibt bei Niederdruckpolyäthylenen ein relativ gutes Bild vom Polymerisationsgrad, die Schmelzviskosität ist für praktische Belange wichtig. Abweichungen in den Beziehungen beider zueinander können auf unterschiedliche Molekulargewichtsverteilung zurückzuführen sein. Der Einfluß des Polymerisationsgrades tritt bei der Tieftemperatur-Flexibilität, der Kerschlagzähigkeit und der Resistenz gegen Spannungsrissbildung deutlich in Erscheinung. Er ist (bei den als Kunststoffe in Frage kommenden Polyäthylenen) nur gering beim Kristallit-schmelzpunkt, der Festigkeit und der Härte.

S. NITZSCHE, Burghausen: *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Silicone.*

Die größten Silicon-Hersteller, die Dow Corning Corporation, die General Electric und die Union Carbide haben zur Zeit etwa  $2\frac{1}{2}$  tausend Beschäftigte. Der Umsatz im Jahre 1956 wird bei ungefähr 45 Mill. Dollar bei einer Jahresproduktion von über 10000 t Silicon-Produkte gelegen haben. Für die bekannten Siliconöle, Harze, Pasten, Fette und für den Kautschuk werden immer neue Anwendungsgebiete gefunden. Die Dimethyl-siliconöle sind wertvolle Rohstoffe für die Dermatologie. Die Eigenschaften der Siliconfette und Schmiermittel wurden verbessert durch die Erkenntnis, daß Chlorphenyl-substituierte Methylsiloxane besonders günstige Schmiereigenschaften besitzen. Durch die Kombination bestimmter Methylsiloxane mit Titanestern oder Zirkon-Verbindungen werden wertvolle Lederimprägniermittel erhalten, die das Leder hervorragend hydrophobieren, jedoch die Atmung und Luftdurchlässigkeit nicht beeinflussen. Durch Kombination bestimmter Melaminharze mit Methylsiliconen kann man Knitterfestaurüstungen erhalten. Der Polymerisationsmechanismus der Dimethyl-polysiloxane zu hochpolymeren linearen Siloxanen und deren Vulkanisation zu Silicon-Kautschuk mit Peroxyden und aktiver Strahlung ist praktisch aufgeklärt. Die Siloxan-Ketten sind durch Äthylen-Brücken verknüpft. Neu ist das Verfahren, Siliconkautschuk in der Kälte zu vulkanisieren, wobei die linearen Siloxan-Ketten mit Alkylsilicaten oder Methylwasserstoff-Poly-siloxanen vernetzt werden. Als Vernetzungskatalysator dienen organische Zinn-Verbindungen, besonders Dibutyl-zinn-dilaurat<sup>10</sup>). Mischkondensate von entweder Phenyl-, Vinyl- oder Fluor-Gruppen-enthaltenden Siloxanen modifizieren das Elastomer. Es entstehen Vulkanisate mit erhöhter Tieftemperaturflexibilität, verbessertem Compression sel oder höherer Lösungsmittelbeständigkeit.

H. HABERSBRUNNER, München: *Die Dokumentation der chemischen Literatur.*

Vortr. gab eine allgemeine Übersicht über aktuelle Probleme der Dokumentation und deren Organisationsfragen.

W. STICH, München: *Experimentelle Porphyrie.*

Die akute Porphyrie ist die häufigste Porphyrin-Krankheit des Menschen. Ihr Verlauf ist lebensbedrohlich, eine kausale Behandlung gibt es bisher nicht. Seit 1952 ist beim Tier eine experimentelle Porphyrie bekannt, welche mit dem Schlafmittel „Sedormid“ (Allyl-isopropyl-acetylcarbamid) erzeugt werden kann und in biochemischer Hinsicht weitgehende Ähnlichkeit zur humanen

akuten Porphyrie besitzt. Vortr. hat die Wirkung der Sedormid-Molekel am lebenden Tier (Kaninchen) analysiert. Für porphyrie-erzeugende Substanzen (Porphyrogene) ließ sich eine allgemeine chemische Gesetzmäßigkeit nachweisen. Es kann die Essigsäure zugrunde gelegt werden, welche bestimmte Substituenten enthalten muß.

Dabei müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:  $\text{R}_1 = \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$  (Allyl),  $\text{R}_2 = \text{Alkyl- oder Aryl-}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H, Alkyl- oder Aryl-}$ ,  $\text{X} = \text{NH}_2$  oder  $\text{NH-CO-NH}_2$ . Bisher konnten acht Porphyrogene der Acetamid- und Ureid-Reihe gefunden werden. Auch die porphyrieerzeugenden Derivate der Barbitursäure lassen sich hier einordnen, wenn  $\text{R}_3 + \text{X} = -\text{NH-CO-NH-CO-}$  eingesetzt wird. In der Barbiturat-Reihe ließen sich bisher sechs Porphyrogene auffinden. Über 120 nahestehenden Substanzen wurden bisher untersucht, stets konnte die porphyrogene oder nicht-porphyrogene Wirkung richtig eingeordnet werden. Die  $\beta$ -Bromallyl-Verbindungen sind nicht porphyrogen, ebenso die Thiobarbiturate, auch wenn sie alle anderen Bedingungen erfüllen. Die experimentelle Porphyrie ist trotz verschiedener Porphyrogene biochemisch stets einheitlich. Uroporphyrin III, Koproporphyrine, Protoporphyrin und Porphobilinogen lassen sich in Leber und Harn nachweisen. Die Leberkatalase ist auf 15 bis 20 % der Norm erniedrigt. Der experimentellen Porphyrie liegt wohl eine toxische Enzymopathie, der humanen akuten Porphyrie eine genetische Enzymopathie zugrunde.

H. HALBACH, Genf: *Zur Chemie und Pharmakologie der morphin-ähnlichen Analgetica.*

H. NIEMER, München: *Biologische Bedeutung der 5-Hydroxy-anthranilsäure.*

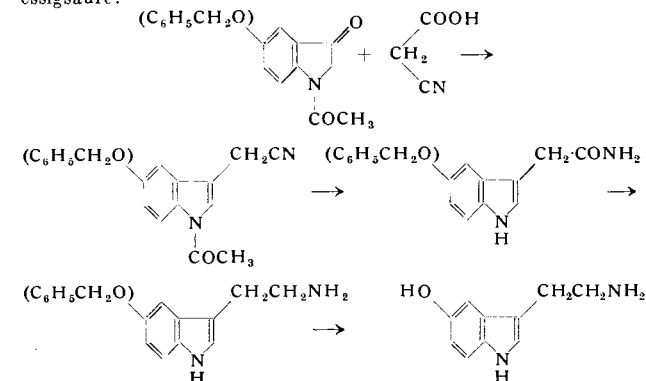
5-Hydroxy-anthranilsäure wird in einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{-4}$  mol von Pflanzen als Wachstumsstoff verwertet im Gegensatz zu 3-Hydroxy-anthranilsäure, welche das Wachstum hemmt. Anthranilsäure verhält sich indifferent. 5-Hydroxy-anthranilsäure hat keine wachstumsfördernde Wirkung auf Tuberkulose-Bakterien. Auch eine Beeinflussung des Streckungswachstums von Avena-Koleoptilen wurde nicht beobachtet.

H. v. DOBENECK u. H. DEUBEL, München: *Über die Kondensation von Indol-Derivaten und Aldehyden.*

Die Reaktion von Aldehyden mit  $\alpha$ -freien- $\beta$ -substituierten und mit  $\beta$ -freien- $\alpha$ -substituierten Indol-Derivaten verläuft durchaus nicht, wie bisher angenommen, völlig analog. Es bilden sich wohl in beiden Fällen sowohl 1:1- als auch 1:2-Produkte (Methane), jedoch ist unter den Kondensationsbedingungen das Gleichgewicht bei den  $\alpha$ -freien Indol-Derivaten soweit in Richtung auf das 1:2-Produkt verschoben, daß praktisch kaum merkliche Mengen von 1:1-Produkt verbleiben. Die  $\alpha$ -C-Doppelbindung, die oxydativ besonders leicht angreifbar ist, liegt in fixierter Form allein in dem 1:1-Produkt aus  $\alpha$ -substituiertem- $\beta$ -freiem Indol-Derivat vor, jedoch nicht in dessen 1:2-Produkt (Methen) und nicht in dem bei der Reaktion praktisch allein gebildeten 1:2-Produkt (Methen und Methan) aus  $\alpha$ -freiem- $\beta$ -substituiertem Indol-Derivat. Diese Verhältnisse können durch Farbreaktionen, besonders mit p-Dimethyl-aminobenzaldehyd demonstriert werden.

C. D. NENITZESCU und D. RĂILEANU, Bukarest: *Eine Synthese des Tryptamins und des Serotonins.*

In Abänderung eines alten Verfahrens wurde N-Acetyl-phenylglycin-o-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid-Na-acetat zum Diacetyl-indoxyl kondensiert und mit schwachem Alkali zum N-Acetylindoxyl verseift. Die Benzyloxy-phenylglycin-o-carbonsäure erhielt man aus 2-Chlor-5-aminobenzoessäure über die Hydroxysäure nach Benzylierung, Kondensation mit Glykokoll unter Einwirkung von Kupfer-Pulver. Kondensation mit Cyanessigsäure:



<sup>10</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 96 [1957].

Verseifung mit Hydroperoxyd-Natronlauge und Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid führt zum Tryptamin bzw. nach Hydrierung zum Serotonin.

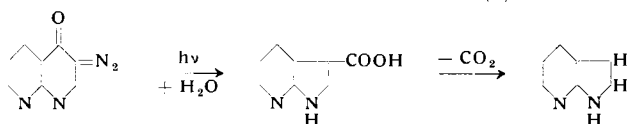
H. v. DOBENECK u. H. PRIETZEL, München: Über ein Reaktionsprodukt von Bixin mit Essigsäure.

Solventextrakte von Orleansamen, die etwa 45–50 % Bixin enthalten, können durch Kochen mit Essigsäure in Anwesenheit einer katalytischen Spur von Essigsäureanhydrid „gegelbt“, d. h. für die Zwecke der Margarineindustrie in ihrer Farbe korrigiert werden. Die Reaktion wurde in dem Sinne aufgeklärt, daß eine  $\alpha,\omega$ -Addition der Essigsäure unter Bildung eines acetylierten Oxy-dihydrobixins stattfindet. Die Reaktion beruht auf einem elektromeren Effekt des Halbesters und ist z. B. mit Norbixin nicht möglich. Die neue Verbindung ist, wie ihre Absorptionskurve deutlich zeigt, bedeutend gelber als Bixin. Außerdem wurde ein zur Lebensmittelfärbung (Orangensaft) besonders geeignetes „Bixin-Igepon“ beschrieben, das man in quantitativer Ausbeute aus Bixin und Propansulton herstellen kann.

O. SÜS, Wiesbaden-Biebrich: Über die Darstellung von Azaindolen unter Anwendung der Photoreaktion bei o-Chinondiaziden.

Über die Darstellung der vier möglichen isomeren Azaindole aus den entspr. X-Aza-chinolin-3,4-chinondiaziden (3) unter Anwendung der Lichtreaktion bei o-Chinondiaziden wird unter Hinweis auf ihre biologische Bedeutung zusammenfassend berichtet.

In Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>11)</sup> zur Synthese des 4-Azaindols und des 6-Azaindols wurden die beiden isomeren Verbindungen, das 7- und 5-Azaindol(carbonsäure) dargestellt. Das 7-Azaindol entsteht aus dem 8-Aza-chinolin-3,4-chinondiazid (3).



Analog ist aus dem 6-Azachinolin-chinondiazid die 5-Azaindol-3-carbonsäure erhältlich, die in das 5-Azaindol übergeführt werden soll.

H. FINK, Köln: Über die diätetischen und therapeutischen Eigenschaften einiger höherer Pilze.

In Fortführung früherer Versuche<sup>12)</sup> wurde mit *Kubin* im Zuchtchampignon ein bei jungen Ratten heftige Krämpfe auslösendes Prinzip gefunden. Fast alle Versuchstiere rasten nach einigen Tagen, wenn sie reichlich von einer sonst normalen Champignon-diät gefressen hatten, bis zur völligen Erschöpfung im Käfig herum. Nach einer Erholungsphase wiederholte sich der Vorgang, bis schließlich der Tod eintrat. Vitamin B<sub>1</sub>, B<sub>12</sub>, E und Aureomycin einzeln oder kombiniert verabreicht verhinderten die Krämpfe nicht. Das „Gift“ wirkt chronisch und akkumulativ. Es kommt entweder nur in geringer Menge im Champignon vor, oder es ist nur relativ schwach wirksam. Muscarin und auch Acetylcholin, welches letzteres im Champignon in erstaunlich hoher Menge vorkommt, konnten durch Versuche mit dem Antagonisten Atropin ausgeschlossen werden. Auch verliefen Freßversuche mit Fliegenpilzen ganz anders. Ringpeptide, ähnlich den Knollenblätterpilzgiften (*Th. Wieland*) kommen nach den bisherigen Ergebnissen eher in Frage. Werden nämlich die Diäten mit Champignon-Hydrolysat, aber sonst analog, zusammengestellt, so konnten bisher diese Krampfstörungen nicht herbeigeführt werden.

Das Phänomen dürfte für den Genuß des Champignon durch Menschen ganz unbedenklich sein. Umgerechnet auf den Erwachsenen mit 60 kg müßten pro Tag rund 5 kg Champignon mehrere Tage hintereinander verzehrt werden. Bei normalem Genuß ist eher an eine anregende Wirkung zu denken.

Schwer erklärlich ist das Verhalten des Champignon-Eiweißes für die Ernährung der Ratte. Das Eiweiß ist ebenso hoch verdaulich (bis zu 80 %) wie das des Steinpilzes. Es kann aber im Gegensatz zum Steinpilz-Eiweiß für das Wachstum offenbar überhaupt nicht verwertet werden. Die Tiere nahmen auch bei hinreichender Eiweiß-Aufnahme nicht zu. Die quantitative Bestimmung der essentiellen und nicht essentiellen Aminosäuren (mit *M. Wildau*) gab keine hinreichende Erklärung. Ebenso wie beim Steinpilz sind alle essentiellen Aminosäuren, wenn auch in anderen Mengen und Verhältnissen, im Hydrolysat gefunden worden. Dieses Phänomen wird vom Vortr. erklärt entweder durch das Vorkommen eines „Wachstums-Blockers“ oder aber damit, daß im Champignon eine oder mehrere der essentiellen Aminosäuren ganz oder teilweise im unverdaulichen Anteil des Eiweißes festgelegt sind.

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 593, 97, 233 [1956].

<sup>12)</sup> H. Fink u. K. W. Hoppenhaus, Naturwissenschaften 43, 133 [1956]; H. Fink u. I. Schlie, ebenda 43, 134 [1956].

E. WIEDEMANN, Basel: Über eine neue Phasenplatte zur Aufzeichnung von Elektrophorese-, Diffusions- und Ultrazentrifugendiagrammen.

Von der gebräuchlichsten optischen Anordnung zur Diagrammaufzeichnung ausgehend wird am Beispiel des schrägen Drahtes und der  $\lambda/2$ -Phasenplatte nach *Woller* dargelegt, daß diese beiden optisch wirksamen Bestandteile eine Gegensätzlichkeit insofern aufweisen, als der Draht nur die flachen und die  $\lambda/2$ -Phasenplatte nur die steilen Kurventeile gut wiederzugeben im Stande sind. Da sich ableiten ließ, daß für Drahtdicken von 25–50  $\mu$  beim Zusammenfallen des Drahtes mit der  $\lambda/2$ -Phasenplatte für beliebige Kurvenneigungen stets ein Intensitätsminimum am Bildort resultiert, wurde in einer neuen Phasenplatte ein lichtdurchlässiger Strich von 30  $\mu$  Breite mit einer  $\lambda/2$ -Phasenplatte zusammengelegt und auf diese Weise ein neues Hilfsmittel zur Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten erhalten, das diese unabhängig von der Kurvenneigung durchwegs als feine, dunkle Linie auf hellem Grunde wiedergibt. Die Genauigkeit der Diagrammaufzeichnung konnte dadurch im Vergleich mit den bisherigen Möglichkeiten um etwa eine Zehnerpotenz gesteigert werden, so daß das mit der neuen Phasenplatte gegebene Aufnahmeverfahren die bisherigen Methoden der Diagrammaufzeichnung mit Vorteil ersetzen kann. Das mit der neuen Phasenplatte erreichbare Auflösungsvermögen von 0,2  $\lambda$  kann darüber hinaus in vielen Fällen die Anwendung der Interferenz-Meßverfahren ersetzen, mit denen die Phasenplattenaufnahmen überdies simultan kombinierbar sind.

O. MOLDENHAUER, z. Zt. Jugoslawien: Furfuryl-oxazolonylmethin-Farbstoffe.

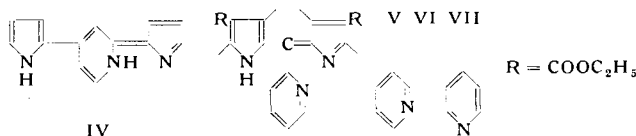
In Fortsetzung von Versuchen über die Einführung von Amino-Gruppen in eine  $\alpha$ -ständige Seitenkette des Furans wurde die Einwirkung von Glycin, Acetursäure und Hippursäure auf Furfural und die homologen Furfuralen nach *Perkin* studiert. Hierbei wurden bei Glycin bzw. Acetursäure jeweils neben dem 2-Methyl-4-furfuryl(poly)enyl-5-oxazolone die entspr.  $\alpha$ -Acetamido- $\omega$ -furfuryl(en)-carbonsäure und beim Furfural zusätzlich ein durch je eine Methin-Gruppe verknüpfter vierkerniger Farbstoff kristallisiert erhalten, während mit Hippursäure analog zu *E. Erlenmeyer* und *W. Stadlin* nur die Oxazolone entstanden. Die Spaltung aller bisher dargestellten Furfuryl-oxazolonylmethin-Farbstoffe mit normaler Natronlauge in die ungesättigten Furfurypolyen-acetamido- bzw. -benzamido-carbonsäuren und ebenso deren Rückverwandlung mit Acetanhydrid und Natriumacetat, gelingt leicht. Diese Oxazolone sind prachtvoll kristallisierte Farbstoffe. Sie lösen sich in starken Mineralsäuren unter Farbvertiefung, wobei in konz. Salzsäure bei den Produkten mit Butadien- oder Hexatrien-Brücke zwischen Furan- und Oxazolone-Ring interessante Farbumwandlungen von gelb über farblos, rosa, violett, blau nach grün eintreten.

Beim Versuch der *Markwaldschen* Spaltung wurde aus der Benzamidofurfurylacrylsäure, wie auch aus dem zugehörigen Oxazolone neben viel Äthylester des Ausgangsmaterials ein bei 9,5 mm und 181 °C destillierender Stoff vom Fp 122 °C mit stark würzigem Geruch in farblosen Kristallen erhalten, dem vorläufig die Konstitution eines  $\alpha$ -Benzamido- $\gamma$ -ketopimelinsäure-diäthylesters zugeschrieben wird.

ALFRED TREIBS und ROSWITHA GALLER, München: Versuche zur Frage der Konstitution des Prodigiosins.

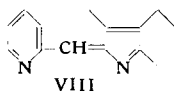
Der rote Bakterien-Farbstoff Prodigiosin I ist nach *F. Wrede* ein Tripyrrylmethen-Derivat. Tripyrrylmethene II, die jetzt leicht zugänglich sind, bilden auch Metallkomplexe<sup>13)</sup>, ihre Salze sind jedoch braun. Farbe und Spektrum der Dipyrryl-trimethene III sind dem Prodigiosin ähnlicher als die von II, jedoch geben die III keine Komplexe. I bildet eine autoxydable, säurebeständige Leukoverbindung, während die bisher bekannten II Autoxydationsstabile, aber Säure-labile Tripyrryl-methane geben. Prodigiosin kuppelt mit Diazo-Verbindungen, ebenso wie einige III, während die II nicht reagieren. An der Konstitution von I ist vielleicht ein Pyridin-Kern beteiligt; als Modell kommt Formeltyp IV in Frage.

Pyridylpyrrole geben stabile Metallkomplexe. Neu gewonnen wurden die purpurroten Dipyrryl-pyridylmethene V, VI, VII, die



<sup>13)</sup> A. Treibs u. K. Hintermeier, Liebigs Ann. Chem. 605, 35 [1957].

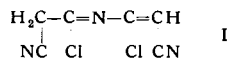
leicht Metallkomplexe bilden, während einem Pyrrol-pyridylmethen VIII die Fähigkeit zur Komplexbildung fehlt, es jedoch wie auch V, VI, VII eine Molekelverbindung mit Zinkchlorid liefert.



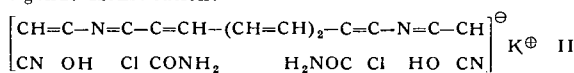
Durch Synthese konnte ein IV nahestehender Farbstoff erhalten werden, der nach Farbe und Spektrum mit I fast identisch ist. Das Kupplungsvermögen ist nicht nur auf Pyrrol-Farbstoffe beschränkt. Auch Trimethin-Farbstoffe der Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzselenazol-Reihe kuppeln.

M. STRELL und K. ROST, München: *Neue Polymethin-Farbstoffe*.

Bei der Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  und ähnlichen Verbindungen auf Cyanacetamid entsteht neben Malodinitril eine neue Verbindung, deren Konstitution aufgeklärt wurde:



Auch das UV- und IR-Spektrum sprechen für diese Konstitution. Die neue Verbindung kann auf Grund ihrer  $\text{CH}_2\text{CN}$ -Gruppe ähnlich wie Malodinitril reagieren. Mit geeigneten Mono- und Dialdehyden entstehen Farbstoffe. Im Falle des Glutacondialdehyds reagieren beide Formyl-Gruppen. Der entstehende Farbstoff besitzt folgende Konstitution:



Demnach handelt es sich um ein Kaliumsalz, dem der „Carboxyl-Ion“-Typ zugrunde liegt. Bei der Darstellung dieses Farbstoffes in alkalischem Milieu ist offenbar eine partielle Verseifung der Seitenketten von I eingetreten.

An einer Reihe von verschiedenen substituierten Glutacondialdehyd-Derivaten wurden die Gesetzmäßigkeiten der Absorptionsmaxima erörtert. II ist ähnlich gebaut wie die Cyanomethine<sup>14)</sup>, weist jedoch Aza-Brücken auf, daher wurde der Name „Aza-cyanomethin“ vorgeschlagen.

Es ist möglich eine vinyloge Reihe aufzubauen. Das nächst niedere vinyloge Derivat besitzt ein Absorptionsmaximum bei ca. 550 mμ, das nächst höhere ein Maximum bei 720 mμ.

K. BÜRGER, Gendorf (Obb.): *Moderne Arbeitsweisen zur Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe, mit Vorführung einer Apparatur*.

Nach einem kurzen Überblick über die physikalischen Grundlagen der Gas-Flüssig-Chromatographie wurde eine selbstgebaute, einfache Apparatur, die nach dem Prinzip von Janak arbeitet, vorgeführt. Dabei wurde die Trennung und gleichzeitige quantitative Bestimmung eines Gasgemisches von Isobuten, Buten(1), cis-Buten(2), trans-Buten(2), mit Hilfe einer Zweimetersäule Sterchamol-Acetonylacetone und mit einer Einmetersäule Sterchamol — aromatisches Amin gezeigt; Analysendauer 23 Minuten. [VB 984]

## GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

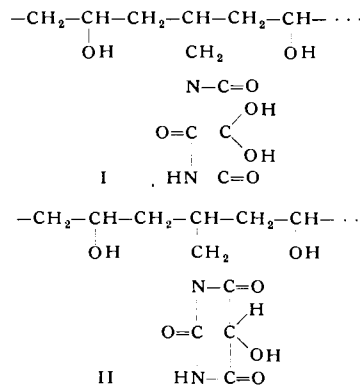
am 6. Dezember 1957

WERNER KUHN, Basel: *Umsetzung von Redox-Energie sowie Querstreifung von kontraktile, hochpolymeren Systemen*.

Ausgangspunkt für die Verwandlung von Redox-Energie in mechanische Energie sowie die Erzeugung von mechanischer aus chemischer Energie durch hochpolymere Systeme mit Querstreifung ist die Möglichkeit einer chemischen Gestaltänderung von Makromolekeln und deren Übertragung ins Makroskopische durch Verwendung von aus Fadenmolekeln gebildeten räumlichen Netzwerken. Zunächst wurde mechanische Energie aus chemischer Energie mit Hilfe von in Wasser gequollenen, aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehenden Gelfäden dadurch erzeugt, daß die unbelasteten Fäden durch Zusatz von Lauge gedehnt, dann mit einem Gewicht verbunden und durch Säure zur Kontraktion, d. h. zur Hebung des Gewichtes veranlaßt wurden<sup>1)</sup>.

Von Interesse war es aber, ein kontraktiles System zu finden, welches ähnlich wie der Muskel, bei praktisch konstantem  $p_H$  arbeitet und welches die benötigte Energie womöglich einem Verbrennungsvorgange entnimmt. Der Aufbau eines solchen Systems gelingt durch Copolymerisation von Vinylacetat mit N-Allylbarbitursäure, Oxydation der Barbitursäure zu Alloxan und nach-

folgende Verseifung des Acetates zu Polyvinylalkohol<sup>2)</sup>. Man erhält so eine Fadenmolekel, welche als Polyvinylalkohol-Polyallylalloxan zu bezeichnen wäre (I). Es gelingt, dieses Copolymere mit Polyvinylalkohol zu vernetzen und makroskopische Lamellen herzustellen, welche bei konstantem  $p_H$  (n/10 Acetat-Puffer;  $p_H = 5$ ) durch katalytische Oxydation und Reduktion mit  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{H}_2$  abwechselnd zur Streckung oder Verkürzung veranlaßt werden können.



Die bei der Einwirkung von Wasserstoff eintretende Verkürzung der Lamelle beruht auf der Wasserunlöslichkeit der bei der Reduktion des Alloxans entstehenden Dialursäure (II) bzw. des Na-Dialurats und die bei der Oxydation der Dialursäure zu Alloxan eintretende Dehnung auf der im Gegensatz dazu guten Wasserlöslichkeit des Alloxans. Damit ist ein System bekannt, mit dessen Hilfe es gelingt, Redoxenergie bei konstantem  $p_H$  muskelähnlich in mechanische Energie zu verwandeln.

Beide kontraktile Systeme (die Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure- und die Polyvinylalkohol-Polyallylalloxan-Lamelle) unterscheiden sich vom natürlichen Muskel offensichtlich darin, daß bei ihnen die Verlängerung stets mit einer entspr. Querschnittsvergrößerung, die Kontraktion mit einer Querschnittsverminderung verbunden ist.

Es gelingt indessen auch, Lamellen herzustellen, welche Dilatationen und Kontraktionen unter genauer Konstanthaltung des Querschnittes ausführen. Aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure erhält man solche Lamellen wie folgt: Es werden zunächst durch Ausgießen der Lösungen auf Glasplatten und anschließendes Eintrocknenlassen zweierlei Folien hergestellt: Eine erste Sorte Folien besteht aus reinem Polyvinylalkohol; sie werden durch Wärmebehandlung stark mit sich selbst vernetzt. Die zweite Sorte besteht aus etwa gleichen Teilen von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure; sie werden durch Wärmebehandlung zunächst nur wenig mit sich selbst vernetzt. Folienstücke jeder Sorte werden nun abwechselnd aufeinander geschichtet und durch Anfeuchten mit Polyvinylalkohol-Lösung und anschließendes Trocknen unter mäßigem Druck miteinander verbunden. Der Stapel wird anschließend durch kurze Wärmebehandlung nochmals mäßig vernetzt.

Dieses Aggregat vergrößert oder verringert bei Zusatz von Lauge oder Säure seine Höhe mit gleichbleibendem Querschnitt reversibel. Bei Zusatz von Lauge tritt eine Quellung nur bei den Schichten ein, welche Polyacrylsäure enthalten, und auch bei diesen kann die Quellung ausschließlich zu einer Vergrößerung der Dicke führen, weil die Grund- und Deckfläche jeder dieser Folien durch die Verkittung mit einer unveränderlichen Polyvinylalkohol-Folie in ihrer Querabmessung festgehalten ist. Mit der eindimensionalen Quellung der Polyacrylsäure-haltigen Schichten bei Zugabe von Lauge ist eine der Dehnung und der Dehnungs-Richtung entsprechende optische Doppelbrechung dieser Schichten verbunden. Sie verschwindet bei der durch Säure bewirkten Kontraktion, analog zum optischen Verhalten der die Dehnungen und Kontraktionen ausführenden A-Schichten des natürlichen quergestreiften Muskels.

Es ist bemerkenswert, daß das Bestreben, ein kontraktiles System aufzubauen, welches bei der Dehnung und Kontraktion nur die Länge und nicht auch den Querschnitt verändert, von selbst und offenbar zwangsläufig zu einem Bauprinzip geführt hat, welches dem im natürlichen quergestreiften Muskel verwirklichten weitgehend entspricht.

Man darf auf Grund der auffallenden Analogie der Bauprinzipien vermuten, daß die Vorteile, die der quergestreifte Muskel bietet, eben die Vorteile sind, welche am künstlichen System klargemacht werden können, und daß die Dilatation und Kontraktion des Muskels auf eine mit Hilfe der Querstreifung erzwungene eindimensionale Quellung und Entquellung hinausläuft. [VB 1003]

<sup>2)</sup> A. Ramel, Dissert. Basel 1957.

<sup>14)</sup> Liebigs Ann. Chem. 587, 177 [1954].

<sup>1)</sup> W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky u. H. Eisenberg, Nature [London] 165, 515 [1950]; W. Kuhn u. B. Hargitay, Experientia 7, 1 [1951]; Z. Elektrochem. 55, 490 [1951]; W. Kuhn, Z. angew. Physik 4, 108 [1952].

# Deutsche Gesellschaft für angewandte Entomologie

24. und 25. Oktober 1957 in Göttingen

R. WIESMANN, Basel: *Weitere Erkenntnisse über die Insektizidresistenz.*

Beim DDT bleibt die unabgebaute Menge der Wirksubstanz im *Musca*-Körper. Durch Zusatz eines Eindringungsbeschleunigers wird die unabgebaute DDT-Menge noch größer. Die Tarsendrüsen-substanz ist bei resistenten und normalen Fliegen verschieden. Auch die Lipoid-Substanz kann je nach Insektenart bei Resistenz um 20–50 % von der normalen abweichen, wobei die Vakuolen im Tarsenplasma die Hauptrolle spielen. Die Erhöhung des Lipoid-Spiegels in den Ganglien, Tarsen und im Gesamtkörper wird als verantwortlich für die DDT-Resistenz angesehen. Ein gesteigertes Blockierungsvermögen gehört nicht nur beim DDT, sondern auch bei Dieldrin® und Diazinon® zum Wesen der Resistenz. Wenn Phosphorsäureester-Resistenz einmal aufgetreten ist, scheiden auch chlorierte Kohlenwasserstoffe aus. Die Phosphorsäureester-Resistenz führt zu einer erweiterten Resistenz im Sinne einer polyvalenten Resistenz. In Europa ist außer gegen die bekannten Wirkstoffe Resistenz gegen Parathion, Diazinon und Malathion feststehend und je nach Art bereits eingetreten. Jedoch besteht die Möglichkeit, daß in einer Fliegenpopulation ein Stamm vorhanden ist, der überhaupt nicht resistent wird. Auch Raupen-Resistenz wurde festgestellt, die mit dem Abbau des DDT durch den Darmsaft in Verbindung steht.

W. PETERS, Berlin-Dahlem: *Zur Schmeißfliegenbekämpfung. Untersuchungen mit Lockstoffen.*

Die Bekämpfung der Schmeißfliegen ist recht schwierig. Es besteht aber die Möglichkeit, sie mit Hilfe von Lockstoffen an bestimmten Stellen zu konzentrieren, um sie dann mit geeigneten Insektiziden zu vernichten. Untersuchungen mit Aminen verliefen praktisch negativ. Äthylmercaptan lockte vor allem reife *Lucilia*-Weibchen. Die in natürlichen Substraten vorhandenen Lockstoffe konnten noch nicht isoliert werden. Bekämpfungsversuche, bei denen mit natürlichen Substraten angelockt und mit Dipterex abgetötet wurde, verliefen erfolgreich.

G. WELLENSTEIN, Wittental: *Einfluß von Waldameisen auf die Honigernte der Bienen.*

Seit fünf Jahren wurde an rd. 5000 Kontrollstellen der Einfluß der Waldameisen auf die Bevölkerungsdichte der Kerfe untersucht. Papptafeln mit Raupenleim halten nicht nur den Kot verschiedener Raupen und Blattwespenarten fest, sondern auch die aus den Baumkronen herabfallenden Läuse und ihre Häutungsrückstände. Dabei zeigte sich, daß in Umgebung der Ameisenhaufen (= 5 m Umkreis) 3–15 mal mehr Baumläuse (*Lachnidae*) vorkommen als im übrigen Bestand (= 30–80 m vom Nest entfernt). Verursacht wird diese Anreicherung durch den intensiven Schutz, den die Waldameisen bereits im ersten Frühjahr den überwinterten Eiern und frischgeschlüpften Stamm-Müttern (*Fundatrices*) honigtauerzeugender Baumläuse gewähren. Es wurde geprüft, ob die von den Waldameisen nur z.T. abgeschöpfte Überproduktion an Honigtau mit Hilfe der Bienen wirtschaftlich nutzbar gemacht werden kann. Hierzu wurden in den letzten beiden Sommern acht Versuchsvölker des Bieneninstituts Freiburg/Br. und fünf

Waagstockvölker interessierter Imker an fünf Waldorten Südwestdeutschlands aufgestellt. Überall brachten die Baumvölker in Ameisennähe mehr Honig ein, als die in ameisen-armen Revieren. Die Honiganalyse zeigte in der Umgebung von Ameisenkolonien ein starkes Überwiegen des *Lachniden*-Anteils gegenüber dem Blüten-Anteil. Damit ist die Vermutung, daß sich Waldameisen und Bienen als Honigtau-Sammler ausschließen, widerlegt. Durch Beobachtung wurde zwar bestätigt, daß die Waldameisen alle anderen Insekten von den Lauskolonien vertreiben, die Bienen aber sammeln den abgespritzten Honigtau von tiefer stehenden Zweigen ab, gehen also den die Läuse „melkenden“ Ameisen aus dem Weg.

U. SCHINDLER, Göttingen: *Zur chemischen Bekämpfung des Kiefernknospentriebwicklers (*Evetria buoliana* Schiff.).*

Gegen Triebwickler sind im Sommer nur starke Überdosierungen der kombinierten DDT-Lindan®-Präparate erfolgreich. Nach Aufgabe der Winterruhe wandern die Larven kurze Zeit in der Triebspitze umher und können durch eine prophylaktische DDT-Behandlung der Kiefernspitzen bekämpft werden. Systemische Insektizide blieben in normaler Menge gegen die in den harzigen Kiefernknospen gut geschützten Wicklerlarven erfolglos.

H. SCHMUTTERER, Gießen: *Versuche zur Fritfliegenbekämpfung durch Saatgutbehandlung mit Aldrin® und Dieldrin®.*

Der Fritfliegenbefall kann durch eine Saatgutbehandlung mit Aldrin, bis zu einem gewissen Grade auch mit Dieldrin stark vermindert werden. Von den geprüften Spritzmitteln hat sich Endrin am besten bewährt. Die Saatgutinkrustierung mit Aldrin-Streukonzentrat liefert bessere Ergebnisse als die Puderung mit dem gleichen Mittel. Ein Nachteil der Saatgutbehandlung ist die Aldrin-Empfindlichkeit des Hafers. Sie kommt vor allem bei langsamem Auflaufen, bedingt durch niedere Temperaturen und schwere Böden, zum Ausdruck. Gepudertes Saatgut reagiert empfindlicher als inkrustiertes. Roggen zeigt keine Aldrin-Empfindlichkeit.

M. LÜSCHER, Bern: *Ersatzgeschlechtstiere bei Termiten und die experimentelle Beeinflussung ihrer Entstehung.*

Bei den meisten Termitenarten entstehen bei Ausfall der Geschlechtstiere (König und Königin) Ersatzgeschlechtstiere. Dadurch ist die Lebensdauer der Termitenkolonien – wenigstens theoretisch – unbegrenzt. Sollte es gelingen, die Entstehung von Ersatzgeschlechtstieren ganz zu verhindern, so würde die Lebensdauer der Termitenkolonien stark verkürzt. Eine fördernde Wirkung auf die Entstehung von Ersatzgeschlechtstieren hat die Verfütterung von Kopfextrakten von Geschlechtstieren. Eine hemmende Wirkung haben besonders Weibchen und Larven, deren Kopf mit Geschlechtstieren in Berührung kommen kann. Diese Wirkung ist auf das Abdomen beschränkt. Es ist wahrscheinlich, daß der verantwortliche Hemmstoff in den Oocyten der funktionellen Weibchen produziert wird und daß seine Wirkung in einer Hemmung der *Corpora allata* umwandlungsfähiger Larven besteht. [VB 992]

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

20. bis 23. September 1957 in Münster

Die Vortragsfolge der vom 1. Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Prof. Dr. phil. habil. Max Hansen eröffneten Hauptversammlung umfaßte in der Hauptsache metallphysikalische Probleme.

Aus den Vorträgen:

A. MÜNSTER und K. SAGEL, Frankfurt/M.: *Röntgenographische Bestimmung der Nahordnung in Aluminium-Zink-Legierungen.*

Es wird beobachtet, daß bei ungeordneter Atomverteilung in binären Legierungen zusätzliche diffuse Röntgenstreuung im Gebiet kleiner Streuwinkel auftritt, die auf dem unterschiedlichen Streuvermögen der Atome beider Komponenten beruht. Umgeben sich z. B. Atome der Sorte 1 bevorzugt mit Atomen der Sorte 2 (Nahordnung), dann ist allgemein die diffuse Intensität in Primärstrahlhöhe kleiner als die der reinen *Laue*-Streuung. Umgeben sich aber umgekehrt Atome mit Nachbarn der gleichen Art (*cluster*-Bildung), so steigt die Streuintensität zum Primärstrahl hin an

und ist größer als die der reinen *Laue*-Streuung. Demnach erlaubt die Untersuchung der diffusen Röntgenstreuung Aussagen über die Nahordnung in binären Legierungen.

Die bisher übliche Methode unter Anwendung der Fourier-Transformation hatte zur Voraussetzung, daß die Atome auf den Gitterplätzen fixiert sind. Deshalb mußte für die thermische Bewegung der Atome, die ja auch zur diffusen Streuung beiträgt, eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Diese rohe Näherung wird durch die Einführung der molekularen Verteilungsfunktion umgangen. Die erhaltene Streuformel, die die Temperaturstreuung und den Atomgrößeneffekt einschließt, erlaubt die Berechnung von Streukurven und die Diskussion von Temperatur- und Atomgrößeneinfluß.

Es wurden die Streuintensitäten einiger Al-Zn-Legierungen in einer beschriebenen Guinier-Anordnung mit einem Zählrohr bei Temperaturen um 350 °C zur experimentellen Prüfung gemessen. Dabei ergab sich, daß bei Legierungen im System Al-Zn *cluster*-Bildung im Mischkristall zu beobachten ist.

A. WITTMOSER und M. VARNEY, Gelsenkirchen: *Beobachtungen zum Zementit-Zerfall im Vakuumheizmikroskop.*

Während über die Graphit-Bildung in grauerstarnten Gußeisensorten bereits für alle nach den heute bekannten metallurgischen Verfahren hergestellten Gußeisentypen Untersuchungsergebnisse vorliegen, ist das für die Graphit-Bildung aus dem Zementit nur für den Temperguß der Fall. Der Zementit-Zerfall konnte mit Hilfe des für den speziellen Zweck weiterentwickelten Vakuumheiztisches der Fa. Leitz, Wetzlar, direkt beobachtet und durch Aufnahmen belegt werden.

Die Beobachtungen zeigten eindeutig: 1. Bei allen untersuchten Legierungen setzte die Graphit-Ausscheidung an der Phasengrenze Zementit-Austenit, seltener im Austenit selbst, ein. Keinesfalls konnte Graphit-Bildung im Zementit beobachtet werden. 2. Auch verschieden metallurgisch behandelte weißerstarnte Legierungen (z. B. durch Mg-Zugabe) haben den gleichen Ausscheidungsmechanismus, so daß angenommen werden kann, daß die Bildung des Graphits über den Zementit-Zerfall in der gleichen Weise abläuft wie beim üblichen Temperroßguß.

R. ZETZSCHE, Jena: *Das elektrolytische Polieren und seine Anwendung, insbesondere in der Metallographie.*

Es wurde ein vom Vortr. entwickeltes Gerät beschrieben, welches erlaubt, die zu polierende Fläche während des elektrolytischen Polierens zu beobachten und im geeigneten Moment abzubauen. Man kann aber ebenso gut die Vorgänge an der Anodenoberfläche selbst studieren. Ergebnisse solcher schlierenoptischer Versuche unter gleichzeitiger Registrierung der Stromdichte-Spannungskurven wurden gezeigt. Offensichtlich ist die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten von großem Einfluß auf den Erfolg des Polierens. Bei den Versuchen wurde meist mit laminarer Strömung gearbeitet. Auch das Ultraschallfeld wirkt sich stark auf die anodischen Vorgänge aus und läßt besonders für Glänzzwecke Vorteile erwarten. Abschließend konnte belegt werden, daß sich das neue Gerät vorzüglich zur Anfertigung solcher Metallschliffe eignet, die weiter zur elektronenmikroskopischen Auswertung präpariert werden.

D. ALTENPOHL, Singen: *Subkörner in Aluminium.*

Im Aluminium und Aluminium-Legierungen sind Subkörner nachgewiesen worden, deren Durchmesser zwischen 0,1 und einigen  $\mu$  liegt. Einige Meßreihen an Aluminium verschiedenen Reinheitsgrades ließen eine geringe Zunahme der Subkorngröße (von 0,5 auf 1,5  $\mu$ ) von 99,3 zu 99,99 Proz. Aluminium erkennen. Wird der Reinheitsgrad weiter gesteigert, so tritt eine sehr markante Vergrößerung der Subkorngröße in Abhängigkeit von der kleinsten Restverunreinigung ein.

Bei Al-Legierungen wird allgemein die gleiche Subkorngröße wie beim Rein-Aluminium gefunden, doch können schon kleine Mengen Magnesium eine Verkleinerung auf 0,1–0,3  $\mu$  hervorrufen.

Sowohl im Guß- als auch im verformten Gefüge konnten Subkörner gefunden werden. Bei Rekristallisationsbehandlung werden die Umrisse der Subkörner zwar schärfer, jedoch tritt erst nach sehr langer Glühzeit und bei hohen Temperaturen ein recht undeutliches Wachstum der Subkörner ein. Hat sich z. B. das Makrokorn um den Faktor  $10^3$  vergrößert, so ist bei den Subkörnern eine kaum merkbare Größenänderung eingetreten. Als gesichert wird angesehen, daß die Subkorgrenzen durch Versetzungsansammlungen gebildet und durch die Wechselwirkung mit Fremdatomen beeinflusst werden. Z. B. sind die natürlichen Verunreinigungen wie Cu und Fe an den Subkorgrenzen angesammelt, wodurch diese Grenzen relativ leicht beim Ätzen sichtbar gemacht werden können.

Bemerkenswert ist weiter, daß trotz überaus langer Lösungs-glühbehandlung die Substruktur nicht verschwindet. Ein Gehalt von je 0,001–0,002 % Fe und Cu scheint im Aluminium eine Wabenstruktur (Substruktur) von etwa 1  $\mu$  Durchmesser voll zu belegen.

W. EICHENAUER, Darmstadt: *Messung der Diffusion und der Löslichkeit von Wasserstoff in Aluminium, Kupfer und Eisen.*

Da die Bestimmung der Diffusion und der Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen auf Grund der geringen Löslichkeit große Schwierigkeiten bereitet, wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet. Dieses beruht darauf, daß ein Metallkörper (Kugel; Zylinder) bei gegebener Temperatur mit einer Wasserstoff-Atmosphäre definierten Druckes im Lösungs-gleichgewicht steht. Wird dieses Gleichgewicht durch schnelles Abpumpen des Wasserstoffes verschoben, so kann der infolge Diffusion des Gases aus dem Metall einsetzende Druckanstieg

$$p = p(t) \text{ bzw. } \Delta p / \Delta t = f(t)$$

mit geeigneten Manometern gemessen werden. Die Meßergebnisse erlauben es, den Diffusionskoeffizienten D und auch den Löslichkeitskoeffizienten L zu errechnen. Es wurden Werte für D und L

für die Diffusion von Wasserstoff in Aluminium, Kupfer und Armco-Eisen bei verschiedenen Temperaturen an verschiedenen gestalteten Metallkörpern ermittelt.

Nach diesen Ergebnissen und der Tatsache, daß der Diffusionsvorgang unabhängig vom Beladungsdruck ist, kann man schließen, daß die Diffusion mit großer Sicherheit als zeitbestimmender Vorgang angesehen werden kann. Für Kupfer und Eisen konnte bei mehreren Temperaturen die strenge Gültigkeit des Sievertschen Quadratwurzelgesetzes für die Wasserstoff-Löslichkeit nachgewiesen werden.

W. DIENST, Berlin: *Einfluß oberflächlicher Oxydschichten auf den Sintervorgang.*

Quantitative Untersuchungen der thermischen Aktivierung des Sinterprozesses bei der Sinterung von Kupfer- und Eisenpulver ließen Schlüsse auf die wirksamen Sintermechanismen zu und gestatteten gleichzeitig, den Einfluß oberflächlicher Oxyd-Schichten auf die Sinterung von Metallpulvern zu erfassen.

Ein selbstregistrierendes, hochempfindliches Dilatometer fixierte die Zeitabhängigkeit der linearen Schrumpfung D von sinternden Metallpulverpreßlingen in Preßrichtung. Die Funktion D(t) ließ sich in gewissen Zeitabschnitten näherungsweise in Potenzfunktionen darstellen, die auch im einzelnen wiedergegeben wurden. Sie ließen die Bestimmung der charakteristischen Konstanten (z. B. Aktivierungsenergie) zu. Die Messungen bezogen sich auf Kupfer- und Eisenpulver-Preßlinge verschiedenen Oxydationsgrades (Sintertemperatur für Kupferpulver 500–950 °C; für Eisenpulver 650–900 °C). Es ergaben sich Aktivierungsenergien zwischen 40 und 20 kcal/Mol für Kupferpulver und zwischen 80 und 45 kcal/Mol für Eisenpulver (im  $\alpha$ -Gebiet). Auf Grund der Resultate wird für die frühe Sinterphase das plastische Fließen in Form des Hochtemperaturkriechens als wahrscheinlichster Sintermechanismus angesehen, während für die fortgeschrittene Sinterphase Korngrenzendiffusion angenommen wurde. Als Grund für die erhebliche Herabsetzung der thermischen Aktivierungsenergie des Sinterprozesses wird die erhöhte Beweglichkeit der Metallionen in einem beim Abbau der Oxydschichten entstehenden stark fehlgeordneten Metall-„Restkristallgitter“ angegeben.

## Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus

W. HEISTER, Essen: *Gefügestruktur und magnetische Eigenschaften von Mn-Zn-Ferriten.*

Mn-Zn-Ferrite besitzen wegen ihrer Anwendung in der Nachrichten- und Fernsteuertechnik von allen Ferriten die größte technische Bedeutung. Um gute magnetische Eigenschaften zu erzielen, sind Ausgangswerkstoffe hohen Reinheitsgrades und kontrollierte Herstellungsbedingungen erforderlich. Untersuchungen der Gefügestruktur an Hand von metallographischen Schliffbildern und Aufnahmen des Bruchgefüges mit dem Elektronenmikroskop beweisen, daß auch das Kristallgefüge die magnetischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst. Aus den Aufnahmen geht weiter hervor, daß die optimalen magnetischen Werte dann vorliegen, wenn die Ausbildung der einzelnen Kristalle am regelmäßigsten ist. Es muß also gelingen, ein Gefüge aus regelmäßigen Einkristallen bestimmter Größe und Form und gegenseitiger scharfer Abgrenzung zu erzeugen, so daß die Bruchflächen stets Kristallflächen sind. Als günstigste Kristallgrößen wurden Werte zwischen 5 und 10  $\mu$  angegeben. [VB 983]

## Kolloid-Gesellschaft

26. bis 27. September 1957 in Bad Oeynhausen

Aus den Vorträgen:

R. BARTUNEK, Oberbruch: *Quellung durch Zerfall kontrahierter Molekelgruppen im Quellungsmedium — ein Versuch zur einheitlichen Deutung der Quellungserscheinungen.*

Vortr. ließ Mineralsäure-, Alkalihydroxyd- und andere Elektrolytlösungen im gesamten Konzentrationsbereich in Abständen von 0,5 bis 1 Gew.% auf Cellulose in Form von Blättern, Einzel Fasern oder Faserpfropfen einwirken und bestimmte die jeweilige Quellung durch die Zunahme der Blattdicke, der Faserbreite (mikroskopisch) oder des Langerückhaltevermögens (Schleuder-Methode). Die erhaltenen Quellungskurven zeigten deutliche Maxima bei solchen Konzentrationen, bei denen die Molekeln des Elektrolyten zu denen des nicht-freien Wassers im gleichen Verhältnis stehen wie in bekannten Dipol-Hydraten oder in wahrscheinlich gewordenen Ionenpaarhydraten. Auch Woll- und Naturselbstfasern zeigen — soweit sie mit diesen Elektrolytlösungen unter Quellung reagieren — bei den gleichen Konzentrationen Quellungsmaxima wie Cellulose-Fasern. Ebenso ist bei der Quellung von nativen Cellulose-Fasern in Lösungen von Äthanol, also eines Nicht-Elektrolyten, ein Quellungsmaximum bei 70–75 Gew.% zu beobachten, wo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH- und H<sub>2</sub>O-Molekeln im Ver-



hältnis des Monohydrats stehen. Selbst bei Graphit kann man bei Behandlung mit NaOH-Lösungen des gesamten Konzentrationsbereiches (Abstand 0,5–1 %) Maxima der Micellsprengung bei den gleichen Konzentrationen finden, bei denen bei Fasern Quellungsmaxima auftreten; der Grad der Micellsprengung ist durch die mehr oder weniger gute Oxydierbarkeit des behandelten Graphit-Präparates mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure-Lösung titrimetrisch bestimmbar. Es wird deshalb angenommen, daß in wäßrigen Lösungen wohldefinierte Hydratkomplexe bereits vorliegen, und daß diese mit dem Substrat jeweils spezifisch reagieren, bevorzugt dann, wenn der reagierende Hydratkomplex sein Häufigkeitsmaximum erreicht. Dabei werden die Kontraktionskräfte frei, welche das Hydrat-Wasser unter Volumverminderung binden, und welche nun Bindungen im Substrat zersprengen, so daß es zur Aufweitung von makromolekularen organischen Gebilden („Quellung“) oder zur Aufweitung oder Sprengung von kolloiden anorganischen Gebilden kommt. Gleichzeitig anwesende Hydratkomplexe wirken auf das Substrat nicht additiv, sondern eher subtraktiv ein, wodurch Quellungsminima entstehen. Bei reinem Wasser dürften die kontrahierten Achter- und Zweier-Assoziate quellungsaktiv sein, bei organischen Flüssigkeiten oder deren Gemischen reaktionsfähige kontrahierte Assoziate bzw. Aggregate, und zwar maximal bei ihrem jeweiligen Häufigkeitsmaximum, welches von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis abhängig ist.

H. L. BOOIJ, Leiden (Holland): *Die Reaktion zwischen den biologischen Makromolekeln Diphtherietoxoid und Antitoxin.*

In der Serologie werden im Falle löslicher Antigene zwei Reaktionstypen mit Antikörpern unterschieden: a) Flockulations-Typus und b) Präzipitin-Typus. Da es möglich ist (Pope) den einen Typus in den anderen zu überführen, stellt sich die Frage, ob die beiden Typen wesentlich verschieden sind. Der erste Typus hat eine große Ähnlichkeit mit der Komplexkoazervation und es liegt nahe anzunehmen, daß hier Coulomb-Kräfte wesentlich sind. Werden aber die Coulomb-Kräfte mit bestimmten Salzen (z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$ ) größtenteils unterdrückt, dann kann die serologische Reaktion trotzdem erhalten bleiben, und zwar wird sie nach einer vorübergehenden Abschwächung stärker als sie ursprünglich war. Deshalb müssen auch andere Kräfte eine Rolle spielen.

Einige Experimente über den Einfluß von Salzen verschiedener aliphatischer und substituierter (Phenyl-, Indol-) Fettsäuren auf die serologische Reaktion zeigten, daß London-Van der Waals-Kräfte wohl kaum beteiligt sind. Formamid zeigt dagegen eine hemmende Wirkung und somit ist es wahrscheinlich, daß Kräfte vom Typus der Wasserstoff-Brücken oder Dipol-Wirkungen eine wichtige Rolle spielen. Die serologische Reaktion wird von Formamid auch abgeschwächt, wenn das Medium eine hohe Konzentration an  $\text{MgSO}_4$  enthält. Und zwar verschwindet die Flockung in diesem Falle schon bei niedrigeren Konzentrationen des Formamids. An der Oberfläche des Toxins befindet sich eine spezifische Konfiguration von Atomgruppen, die durch Coulomb-Kräfte und Wasserstoff-Brücken (oder Dipolkräfte) an das „Spiegelbild“ auf der Oberfläche des Antikörpers gebunden werden.

A. V. FEW, Cambridge (England): *Oberflächenchemie und biologische Aktivität cyclischer Polypeptide.*

Es wurde der Einfluß der Struktur cyclischer Dekapeptide auf ihre Oberflächenchemie und ihre bakterizide Wirkung untersucht. Tyrocidin A, Gramicidin SA und Polymyxin E, Dekapeptide, wurden aus Kulturfiltraten von Bakterien isoliert. Ihr Verhalten wird durch eine, zwei oder vier basische freie Amino-Gruppen charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß Oberflächenaktivität und Oberflächenspannung unlöslicher monomolekularer Schichten der Dekapeptide von ihrer Basizität abhängen. Die Änderungen der Grenzflächenpotentiale Luft/Wasser monomolekularer Schichten von Tyrocidin A und Gramicidin SA mit Elektrolyt-Konzentrationen sind in Übereinstimmung mit der Gouy-

Theorie. Die bakterizide Spezifität der Dekapeptide ist gleichfalls mit ihrer Basizität verknüpft und ferner mit dem Phosphatgehalt der lipoiden Komponente der Bakterienmembran.

O. FUCHS, Ffm.-Höchst: *Über die Fraktionierung chemisch uneinheitlicher Hochpolymerer.*

Bei der Fraktionierung von chemisch uneinheitlichen Hochpolymeren finden stets gleichzeitig eine Zerlegung nach der Molekelgrößenverteilung und nach der chemischen Zusammensetzung der Makromolekeln statt. Da beide Arten der Uneinheitlichkeit von dem bei der Fraktionierung verwendeten Lösungsmittel-Nichtlöser-Paar in verschiedener Weise erfaßt werden, hängt das Fraktionierungsergebnis sehr stark von der Art des Lösungsmittels und der des Nichtlösers ab. Nichtbeachtung dieser Tatsache kann zu groben Fehlschlüssen hinsichtlich der tatsächlich vorliegenden chemischen Uneinheitlichkeit führen. Die hier möglichen Erscheinungen wurden an der Fraktionierung eines Mischpolymerisates aus Vinylacetat und Vinylchlorid und eines partiell chlorierten Polyäthylens unter Verwendung mehrerer Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemische bei der Fraktionierung dargestellt. Die so für das gleiche Polymere erhaltene chemische Uneinheitlichkeit kann je nach der Wahl der Fraktionierungsbedingungen in weiten Grenzen variieren. Die unterschiedlichen Ergebnisse lassen sich molekularphysikalisch einfach deuten. [VB 991]

## GDCh-Ortsverband Köln

am 22. November 1957

A. SCHÖBERL, Hannover: *Maleinimide und Vinylsulfone als thiophile Substanzen in der Keratinchemie.*

Eine Reihe, teilweise neu hergestellter N-Aryl- und N-Alkylmaleinimide, Äthyl-vinylsulfon, Divinylsulfon und einige verwandte Substanzen wurden auf ihre Eignung als SH-Blocker untersucht. Als Modellschubstanzen dienten die Additionsverbindungen mit Cystein. Diese mitunter sehr schnellen Additionsreaktionen konnten auch bei sehr kleiner Substratkonzentration polarographisch verfolgt werden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung der Maleinimide mit Cystein steigt mit zunehmendem  $p_H$  erheblich, was für eine primäre nucleophile Addition des Mercaptid-Ions spricht. Andererseits bietet ein schwach alkalisches Milieu günstige Voraussetzungen für die Reaktion von Cystein mit Vinylsulfonen.

Mit N-Äthylmaleinimid als SH-Blocker ließ sich auch einwandfrei die Bildung des sog. „Rhodan-glutathion“ bei der KCN-Spaltung von SS-Glutathion nachweisen. Ferner ermöglichte dieses Reagenz eine einwandfreie papierchromatographische Trennung von Cystin und Lanthionin.

Äthylvinylsulfon und Divinylsulfon sind in besonderem Maße geeignet, SH-Gruppen in reduziertem Wolle- oder Haarkeratin schnell zu veräthern. Auf diesen Reaktionen wurde ein Verfahren zur Ermittlung des Reduktionsgrades von Wolle und Haaren aufgebaut. Hierbei ergeben sich auch Beziehungen zur Festlegung von aktiven SH-Gruppen in Enzymproteinen oder zum Primärschritt des sog. Kaltwellverfahrens zur Dauerwellung von Haaren. Durch in der Textilchemie übliche Verfahren ließ sich zeigen, daß reduzierte und mit Divinylsulfon behandelte Wolle erheblich stabilisiert ist. Dies wird durch eine weitgehende Quervernetzung des Wollekeratins interpretiert.

Die KCN- bzw. Alkali-Einwirkung auf Wolle in Gegenwart von Äthylvinylsulfon oder von Divinylsulfon führte zu fast völligem Abbau des Keratins. Dies beweist, daß die Gegenwart dieser SH-Blocker die Bildung des zu einer Faserstabilisierung führenden Lanthionins aus Dehydroalanin- und Cystein-Resten<sup>1)</sup> verhindert. Unterbleibt aber diese Lanthionin-Bildung, dann bauen die stark alkalischen Lösungen die Fasern rasch ab. [VB 994]

<sup>1)</sup> A. Schöberl, Biochem. Z. 313, 214 [1942]; A. Schöberl u. A. Wagner, Chem. Ber. 80, 379 [1947].

## Rundschau

**Der Reaktorunfall in Windscale** (Groß-Britannien). Der Plutonium-erzeugende Reaktor Nr. 1 der Anlage in Windscale erlitt am 10. Okt. 1957 einen ernstlichen Schaden. Während des normalen Betriebes sammelt sich infolge des Neutronenbeschusses im Graphit, der als Moderator dient, Wigner-Energie. Diese Energie kann sich spontan freisetzen oder kann durch Ausglühen freigesetzt werden. Nachdem im September 1952 erstmals eine spontane Freisetzung von Wigner-Energie beobachtet worden war, hatte man ein Verfahren zur kontrollierten Freisetzung dieser Energie ausgearbeitet und bis 1956 das Verfahren achtmal am Reaktor 1 angewandt. Hierzu wird der Reaktor zunächst ausgeschaltet, dann entsprechend instrumentiert und anschließend läßt man ihn kri-

tisch werden ohne Kühlluft durchfließen zu lassen. Die Uran- und Graphit-Temperaturen steigen an und die Wigner-Energie wird im Graphit frei. Da es schwierig ist, die angesammelte Energie im ganzen Graphitblock gleichmäßig freizusetzen, ist es häufig erforderlich, eine zweite Überhitzung vorzunehmen. Auch in diesem Falle wurde entsprechend verfahren und bald nach der ersten Erhitzung hatte man den Eindruck, die Graphit-Temperaturen sanken, weshalb man beschloß, eine zweite Erhitzung anzuschließen. In Wahrheit jedoch waren große Graphitgebiete, wie man hinterher feststellte, noch am ausreagieren. Die falsche Beurteilung der Situation führte endlich zur Oxydation des Urans, zur Verbrennung weiterer Uran-Hülsen und zur Verbrennung von Graphit.