

Internationales Polarographisches Kolloquium - Bonn 1958

Die Tagung fand vom 22. bis 24. Oktober 1958 im Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn unter Leitung von Prof. M. v. Stackelberg statt.

Methodik und Apparatives

Im Mittelpunkt des 1. Abschnittes standen die modernen apparativen Verfahren: Oscillographische, Tast-, Wechselstrom-, Square-Wave- und Pulse-polarographie, die neben den hochgezüchteten Gleichstrompolarographen eine immer größere Bedeutung gewinnen. Der apparative und elektronische Aufwand ist erheblich. Dafür bieten diese Geräte aber eine bedeutende Ausweitung des Meßbereiches in Bezug auf Senkung der Nachweisbarkeitsgrenze zu kleineren Konzentrationen, Erhöhung des Auflösungsvermögens sowie die Untersuchung schneller Reaktionen und kurzlebiger Produkte.

G. F. Reynolds berichtete über die Entwicklung der oscillographischen Polarographie. Während man in der Gleichstrompolarographie eine sich langsam steigernde Gleichspannung an die Tropfelektrode legt, so daß man quasi-stationär arbeitet, wird bei der oscillographischen Methode die gesamte zur Aufnahme des Polarogrammes erforderliche Spannung an den gleichen Tropfen innerhalb eines Zeitraumes von 10^{-2} bis 2 sec gelegt, bei einer Gesamtlebensdauer des Tropfens von 5 bis 7 sec. Der zur schnellen Registrierung des Polarogrammes erforderliche Oscillograph gab dem Verfahren den Namen. Man unterscheidet drei Möglichkeiten: „single-sweep“, „multisweep“ und Überlagerung von Wechselspannung. Beim „multi-sweep“ wird die Spannung mehrmals während der Tropfzeit an die Elektrode gelegt, beim „single-sweep“ nur einmal. Das „single-sweep“-Verfahren hat sich in der Praxis als verlässlicher gezeigt. Nach diesem Prinzip arbeitet der Kathodenstrahlpolarograph nach Davies und Reynolds (Southern Instruments). Eine praktische Bedeutung hat aber auch die von Heyrovsky und Forjeit entwickelte Technik mit überlagerter Wechselspannung (V-t-Kurven).

Einer der wichtigsten Parameter in der oscillographischen Polarographie ist die Geschwindigkeit der Spannungsänderung, wie E. Vianello unterstrich ($i = \text{const. } vx$). Aus der Größe des Exponenten x folgt, ob der Strom diffusionsbedingt ($x = 0,5$), mit Adsorption verbunden ($x \rightarrow 1$) oder durch die Kinetik einer vorgelagerten Reaktion bestimmt ist ($x = 0$). Da bei der Reduktion vieler anorganischer Ionen $x < 0,5$ festgestellt wurde, muß hier mit einer bisher gar nicht beachteten Zerfallskinetik von Aquo- und anderen Komplexen gerechnet werden.

Anwendungen in der industriellen Praxis schilderte M. Hermann. Man erreicht eine bessere Auflösung nahe zusammen liegender Stufen als in der Gleichstrompolarographie. $\Delta E_{1/2} = 50 \text{ mV}$ genügt statt $\Delta E_{1/2} = 100 \text{ mV}$ beim Gleichstrompolarographen. Die schnelle Registrierzeit gestattet die Analyse bisher unzugänglicher kurzlebiger Produkte.

F. G. Will und C. A. Knorr entwickelten unter Verwendung einer Dreieckspannung eine spezielle oscillographisch-polarographische Methode, die quantitative Bestimmung auf der Elektrodenoberfläche adsorbiertcr Depolarisatoren erlaubt. Wasserstoff- und erstmalig Sauerstoff-Belegungen auf glatten Pt-Elektroden in 8 n H_2SO_4 wurden ermittelt.

Bei der Tastpolarographie handelt es sich um eine Variante der Gleichstrompolarographie (W. Ebel). Man mißt die Stromstärke nur gegen Ende des Tropfenlebens. Hier ist die Oberflächenänderung des Tropfens nur noch geringfügig. Das Tastintervall ist variabel. Man erreicht eine Erhöhung des Auflösungsvermögens auf $\Delta E_{1/2} = 70 \text{ mV}$. Auch die Bestimmung von zwei oder mehr Komponenten, von denen eine in großem Überschuß vorliegt, ist mit größerer Genauigkeit möglich.

Einen ordnenden Überblick über das sich rasch entwickelnde Gebiet der Wechselstrompolarographie mit ihren Varianten gab H. Schmidt. Der an der Zelle anliegenden Gleichspannung wird eine niederfrequente Wechselspannung kleiner, konstanter Amplitude überlagert und der Wechselstrom in Abhängigkeit von der Gleichspannung gemessen. Dabei erscheinen charakteristische Strommaxima an Stelle der bei der Gleichstrompolarographie beobachteten Stufen. Vorteile gegenüber dieser sind: 1. Reversibel reduzierbare Stoffe sind meßbar. Irreversible geben wesentlich kleinere Spitzen, stören daher nicht, wenn sie im Überschuß neben einer im gleichen Potentialgebiet reversibel reduzierbaren Komponente vorliegen. 2. Adsorption und Desorption bedingen tensammetrische Wellen. 3. Entlüftung der Lösung ist nicht er-

forderlich. 4. Das Auflösungsvermögen ist wesentlich gesteigert, die Empfindlichkeit jedoch etwas geringer als bei der Gleichstrompolarographie.

Der Square-Wave-Polarograph (nach Barker und Jenkins) ist ein mit rechteckförmiger Wechselspannung arbeitender Polarograph. Der Kapazitätsstrom wird aus dem gemessenen Strom eliminiert, indem man 1. nur am Ende des Tropfenwachstums mißt (vgl. Tastpolarographie) und 2. nur am Ende jedes Rechteckimpulses zu einem Zeitpunkt, an dem der Kapazitätsstrom bereits auf Null abgesunken ist, während der allein interessierende konzentrationsabhängige Durchtrittsstrom noch einen endlichen Wert hat. Dadurch sind Konzentrationen bis 10^{-8} m erfassbar. Der elektronische Aufwand ist sehr groß.

Besondere Vorteile bietet auch die ebenfalls von G. C. Barker entwickelte und vorgetragene Pulse-Polarographie. Zu einem vorgegebenen Zeitpunkt des Tropfenlebens wird das Potential der Elektrode durch Spannungsimpulse langsam steigender Amplitude von $1/25 \text{ sec}$ Dauer geändert. Elektronisch wird der entsprechende Diffusionsstrom während der 2. Hälfte der Impulsdauer gemessen und so der schneller abklingende Kapazitätsstrom ausgeschaltet. Reversibel und irreversibel reduzierbare Stoffe sind bis zu 10^{-7} m bestimmbar. Mittels einer Derivativschaltung erreicht man bei reversiblen Ionen sogar 10^{-8} m .

Ganz neue Möglichkeiten eröffnet die von W. Vielstich erörterte rotierende Scheibenelektrode (meist das in Glas gefäßte Ende eines Metalldrahtes). Die herrschende konvektive Diffusion läßt sich quantitativ berechnen. Die Diffusionschichtdicke ist über die ganze Oberfläche konstant. Diffusionskoeffizienten, Konzentrationen und die Geschwindigkeit vorgelagerter homogener Reaktionen sind nach den Ansätzen von Levich und Koutecky direkt aus den Grenzströmen berechenbar. Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten schneller vorgelagerter Reaktionen ist die rotierende Scheibe um eine Größenordnung empfindlicher als die Tropfelektrode. Viele proteolytische Reaktionen liegen gerade in dem ihr noch zugänglichen Bereich. Durch Auftragung von i/ω ($\omega = \text{Rotationsgeschwindigkeit}$) gegen i ($i = \text{Grenzstromdichte}$) in Analogie zur galvanostatischen Methode erreicht man eine Erhöhung der Genauigkeit. Die Variation der Rotationsgeschwindigkeit entspricht der Änderung der Transitionszeit in der Chronopotentiometrie.

Analytische Probleme

G. Schöber und V. Gutmann behandelten die Polarographie in wasserfreien Lösungsmitteln, besonders in Äthylendiamin. Eine spezielle Versuchsanordnung erlaubt die Potentialmessung gegen die wäßrige Kalomelbezugselektrode. 40 Ionen wurden im Solvens Äthylendiamin untersucht und eine im Vergleich zum wäßrigen System unterschiedliche Reihenfolge der Halbstufenpotentiale festgestellt. Auch das durch Eigendissociation entstehende Solvenskation ist polarographisch erfassbar. Das Solvens hat besondere Bedeutung für die Bestimmung von Alkali- und Erdalkali-Ionen, die im wäßrigen System vielfach nicht möglich ist.

Bei der Polarographie in Salzsämhälzen (G. J. Hills und J. E. Oxley) arbeitet man unter Luftauschluß mit festen gasbespülten Mikroelektroden in Schliffapparaturen aus Glas oder Quarz. KCl-LiCl- oder KCl-NaCl-Eutektika dienen als Leitelektrolyt. (Temp. 500 bis 1000 °C). Der oscillographischen Methode mit ihren kurzen Belastungs- und Registrierzeiten bietet sich hier ein zukunftsreiches Gebiet. Durch die besonderen Aktivitätsverhältnisse scheidet sich immer Leitsalzkation gleichzeitig mit dem Depolarisator ab, im Gegensatz zur weitgehenden Indifferenz des Leitelektrolyten in Lösungen. Daher ist zur Ausweitung des Meßbereiches eine Vorelektrolyse der leeren Schmelze erforderlich. Man erhält mit empirischen Beziehungen ausgezeichnete quantitative Ergebnisse mit $\pm 1\%$ Genauigkeit.

F. v. Sturm behandelte die Anwendbarkeitsgrenzen der Polarographie. Für die qualitative Identifizierung sind Halbstufen- bzw. Peakpotentiale die charakteristischen Größen. Unter Anwendung der 3-Elektrodenmethode (von Gegenelektrode getrennte Bezugs-elektrode) und Vornahme der notwendigen Korrekturen beträgt die erreichbare Reproduzierbarkeit ± 1 bzw. $\pm 2 \text{ mV}$.

Die Empfindlichkeit der Square-Wave-Polarographie ist also etwa für die gleiche Reproduzierbarkeit um 2 Zehnerpotenzen größer. Unter $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ werden die Verhältnisse für die Gleichstrompolarographie aber rapide schlechter ($\pm 17,6\%$), während man mit Square-Wave bei $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ noch auf $\pm 10\%$ kommt. Entscheidend ist die Auswahl der Kapillaren. Ihr Y soll etwa 1 betragen ($Y = \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Die Erfassbarkeitsgrenzen liegen zwischen

Konz.	Reproduzierbark.	Methode	Beding.
10^{-3} m	$\pm 0,7\%$	Gleichstrom	reversibel
10^{-5} m	$\pm 0,5\%$	Square-Wave	reversibel
10^{-3} m	$\pm 1,2\%$	Gleichstrom	irreversibel
10^{-5} m	$\pm 3,5\%$	Square-Wave	irreversibel

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit der Grenzströme

10^{-8} und 10^{-8} Gramm in der Gleichstrom- und 10^{-7} bis 10^{-9} Gramm in der Square-Wave-Polarographie. Enthält die Lösung mehrere reduzierbare Ionensorten, so ist eine Bestimmung bis zu einem Verhältnis von 1:100 möglich, wenn die Überschusskomponente positiver reduziert wird. Bei negativer Reduktion spielt ihre Menge keine Rolle.

Zur polarographischen Bestimmung des Aluminiums benutzt man einen Komplex mit Azofarbstoffen (Methode von *Williard* und *Dean*). *G. F. Reynolds* zeigte, daß die Komplexstruktur vom p_{H} abhängt und klärte die des bei $p_{\text{H}} = 4,5$ bestehenden Komplexes auf.

H. Hahn und *K. Grashoff* schufen eine Möglichkeit zur polarographischen Analyse des Siliciums mittels der Molybdatkieseläure ($\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$). Sie wird reversibel unter Aufnahme von 4 Elektronen reduziert. Zur sicheren Abtrennung von der infolge Hydrolyse auftretenden Molybdat-Stufe arbeitet man in Natriumcitrat-Puffer bei $p_{\text{H}} = 2,4$ unter Zusatz von Methyläthylketon. Als Maximadämpfer bewährte sich 0,05 % Pril. Noch $5 \cdot 10^{-8}$ g/l Si sind mit $\pm 3\%$ Fehler bestimmbar. Es empfiehlt sich weitgehend in Kunststoffgefäßern zu arbeiten.

Zur Spurenbestimmung von Kupfer und Zink in biologischem Material und Bodenproben (*K. O. Räker*) wird naß in $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Gemisch verascht und das Cu mit Dithizon bei $p_{\text{H}} = 1$ extrahiert. Bei $p_{\text{H}} = 5,5$ –6,0 (Acetat-Puffer) wird Zn ebenfalls mit Dithizon extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nach erneuter Veraschung bei $p_{\text{H}} = 5$ in 0,1 m Kaliumbiphenol-Lösung (Leitsalz) + 0,01 % Gelatine polarographiert. Noch 1–20 γ sind mit $\pm 3\%$ Fehler bestimmbar.

Das polarographische Verhalten aliphatischer, aryl-aliphatischer phenoxy-aliphatischer und aromatischer Amidine untersuchte *P. O. Kane*. Aliphatische und arylaliphatische Amidine sind zwischen 0 und –1,8 V gegen die gesättigte Kalomelektrode nicht reduzierbar. Phenoxyacetamidine werden zu Phenol und Acetamid reduziert, aromatische Amidine zu Benzylamin und Ammoniak. Die Halbstufenpotentiale der beiden reduzierbaren Amidin-Gruppen sind im p_{H} -Bereich 7 bis 9 p_{H} -unabhängig.

H. Berg behandelte die polarographische Konstitutionsaufklärung in Amin-Gemischen. Nach Zusatz von Benzochinon erkennt man am Auftreten einer Doppelstufe sek. β-Äthanolamine, prim. geben nur eine einfache Stufe in positiverer Lage, tert. geben keine Stufe. Auch *E. Laviron* und *J. Tiroffet* gaben Beispiele für die Möglichkeiten der polarographischen Konstitutionsaufklärung. Thiophen-Derivate unterscheiden sich meist nicht von ihren isosteren Benzol-Homologen. Genügend groß ist hingegen $\Delta E_{1/2}$ für Pyrrol-, Pyridin- und Thiazol-Derivate gegen ihre Benzol-Isosteren. Die oscillographische Polarographie ist hier der Gleichstrompolarographie überlegen, weil sie zur getrennten Registrierung zweier Stufen nur ein $\Delta E_{1/2} = 40$ mV statt $\Delta E_{1/2} = 100$ mV fordert. Bei Isomeren zeigen Disubstitutionsprodukte ein größeres $\Delta E_{1/2}$ als monosubstituierte. In der Pyridin-Reihe unterscheidet sich 3-Stellung gut von 2- und 4-Stellung. Isomere in 2- oder 4-Position sind nicht trennbar. Erstmalig gelang polarographisch eine quantitative Trennung der durch Nitrierung 2-substituierter Thiophene entstandenen 2,5- und 2,4-Isomeren.

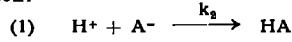
Zur Theorie

M. v. Stackelberg eröffnete den 3. Teil der Tagung mit grundlegenden Ausführungen zur Theorie der diffusionsbedingten polarographischen Kurve. Mit Nachdruck wurde unterstrichen, daß die Theorie lückenlos und verlässlich mit $\pm 1\%$ Genauigkeit die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, wenn man die verbesserte *Ikovic*-Gleichung benutzt, bei der die Krümmung der Tropfenoberfläche mit berücksichtigt ist. Die auf $\pm 1\%$ genaue Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Grenzströmen setzt eine ebenso genaue Kenntnis der Diffusionskoeffizienten voraus (Bestimmung nach *v. Stackelberg*, *Pilgram* und *Toome* mit Cortrell-Röhrchenmethodik oder nach *Levich* mit rotierender Scheibenelektrode ergab völlig übereinstimmung). Außerdem müssen Störungen wie Verarmungseffekt (daher Messung am 1. Tropfen), Strömungen (Gelatinezusatz) und nennenswerte Rückdruck (genügende Höhe des Hg-Niveaugefäßes) ausgeschaltet sein. Alle sonstigen Fehlerquellen wie Tränenform des Tropfens, Abschirmung durch Kapillarenbasis u. a. liegen innerhalb dieser Fehlergrenze.

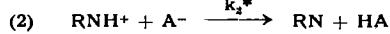
Eine Fülle wichtiger Erkenntnisse ergab sich aus den Untersuchungen des positiven Quecksilber-Maximums durch *R. Doppel-*

feld. Die Verhältnisse in den ersten 10^{-5} bis 10^{-3} sec des Tropfenzwecks sind für den Maximumszustand entscheidend. Ein Anspringen zum Maximum aus dem Diffusionszustand während der Lebensdauer eines Tropfens erklärt sich aus dem durch die Widerstände der Meßanordnung bedingten Spannungsabfall. Mit modernsten elektronischen Geräten sind aber diese Einflüsse unterdrückbar. Der Größe der Maximumstromstärke setzt die Turbulenz im Quecksilber-Tropfen eine obere Grenze.

Die für die Kinetik proteolytischer Reaktionen polarographisch ermittelten Daten behandeln kritisch *M. Becker* und *H. Strehlow*. In der Literatur findet man oft Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten, die weit über dem aus der Theorie diffusionsbedingter Reaktionen (*v. Smulochowski*, *Debye*, *Onsager*, *Eigen*) folgenden Grenzwert liegen. ($k_2 = 3 \cdot 10^{11}$ 1/Mol sec). Dabei ist z. B. aus dem Grenzstrom an der Keto-Gruppe reduzierbarer α-Oxocarbonäure-Molekülen (Brenztraubensäure) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion:



bestimmt worden. *Becker* und *Strehlow* zeigten aber, daß z. B. mit einem Imidazolium/Imidazol-Puffer ($p_{\text{H}} = 6,2$) vorwiegend die Reaktion:



abläuft. Besonders in Puffern mit Kationensäuren ist mit einer Mitwirkung der undissozierten Puffersäuremolekeln zu rechnen. Die Nichtberücksichtigung von (2) führt zu falschen Geschwindigkeitskonstanten.

Ein offenes Problem stellte bisher der Mechanismus der durch organische Stickstoff-Basen (Pyridin, Alkaloide, Oxychinolin u. a.) katalysierten Wasserstoff-Abscheidung an Hg-Elektroden dar, die einer effektiven Herabsetzung der hohen Wasserstoff-Überspannung gleichkommt. *H. W. Nürnberg* hat den Mechanismus quantitativ aufgeklärt. Die Katalysatormolekeln RN wirken nur im adsorbierten Zustand und bilden mit den H^+ -Ionen in einer vorgelagerten Reaktion ammonium-analoge Kationen RNH^+ , die infolge spezifischer Adsorption bei relativ positiven Potentialen reduziert werden. Dabei entsteht Wasserstoff und die Katalysatormolekel RN wird zurückgebildet. Die Gleichung für die katalytischen Grenzströme wurde abgeleitet und gestattet somit jetzt auch eine quantitative Behandlung derartiger Polarogramme.

Einzelheiten der katalytischen Wasserstoff-Stufe des pharmakologisch bedeutsamen Chinon-Derivates „Bayer E 39“ teilten *H. Wagner* und *H. Berg* mit. Es setzt die Wasserstoff-Überspannung auf nur noch 300 mV gegen die Normalwasserstoff-Elektrode herab. In Übereinstimmung mit der Theorie von *Nürnberg* wird bei $p_{\text{H}} > 10$ kein katalytischer Effekt mehr beobachtet.

Biochemie und Medizin

Zur Ascorbinsäure-Bestimmung ist nach *K. O. Räker* die Polarographie eindeutig allen biologischen und chemischen Analysenverfahren überlegen. Unter gleichzeitiger Homogenisierung des Pflanzenmaterials wird mit Oxalsäure-Metaphosphorsäure bei $p_{\text{H}} = 1$ extrahiert, abzentrifugiert und polarographiert. Die besten Ergebnisse erhält man im Acetat-Puffer von $p_{\text{H}} = 3,65$, weil in diesem p_{H} -Bereich die Ascorbinsäure stabil ist. Der als Dehydroascorbinsäure in den Pflanze enthaltene Anteil wird nach Reduktion mit H_2S zu Ascorbinsäure bestimmt. Die polarographische Ascorbinsäure-Bestimmung ist spezifisch, da sämtliche möglicherweise störenden reduzierbaren Stoffe, wie Zucker, Cystein, Gerbstoffe, Thiosulfat, Fe(II) u. a., im biologischen Material in unwirksamen Konzentrationen vorliegen. 10 bis 100 γ sind noch gut bestimmbar.

Diselen-diglykolsäure und Selenglykolsäure bilden ein reversibles Redox-System, wie *B. Nygård* fand. Selenglykolsäure ist aber nicht isolierbar. Die Reduktion der Se-Se-Brücke der Diselen-diglykolsäure verläuft über eine Radikalspaltung dieser Brücke unter Bildung eines 1-wertigen Hg-Komplexes, der reversibel reduziert wird. Er ist auch durch Schütteln der Diselen-diglykolsäure mit Hg erhältlich. Aus der p_{H} -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ergibt sich die Dissoziationskonstante der SeH -Gruppe der nur in Lösung erhältlichen Selenglykolsäure zu $K_c = 1,0 \cdot 10^{-7}$ (SH in Thioglykolsäure hat $K_c = 2,95 \cdot 10^{-11}$). Die Diselen-diglykolsäure dient als Modellsubstanz für die S-S-Brückensetabilität in cyclischen 5-, 6- und 7-gliedrigen Dithiocarbonsäuren. 5-Ringe verhalten sich wie die Diselen-diglykolsäure, während 6- und 7-Ringe den aliphatischen S-S-Verbindungen gleichen.

Die Verknüpfung von Polarographie und Chromatographie benutzte *S. Mann* zu einer DPN-Bestimmung. Säurelöslicher Kärlinsenextrakt wurde am Anionenaustauscher (Typ Dowex 2×10, Chlorid-System) fraktioniert und polarographiert. Die Auftragung der polarographischen Grenzströme gegen die Gläserzahl des Fraktionssammlers ergibt ein polarographisches Chromatogramm. Die Fraktionen 22 bis 26 enthielten DPN ($-0,98$ V); gefunden 13,2 mg % DPN gegen 11,8 mg % enzymatisch nach *Euler*.

Polarographisch kann die Konzentration verschiedener Augentropfen im Kammerwasser menschlicher und tierischer Augen ermittelt werden (*O. Hockwin*). Die im Auge gefundene Konzentration von Pilocarpin bzw. Mintacol hemmt die polarographisch gemessene Sauerstoff-Aufnahme von Linsen bei *in vitro*-Versuchen. Röntgenstrahlen verändern die Sauerstoff-Aufnahme. Diese Veränderung ist abhängig vom Lebensalter der Versuchstiere.

Im Kammerwasser menschlicher Augen und in Kaninchenaugen bestimmte *H. G. Neumann* polarographisch den Sauerstoff- und Ascorbinsäure-Gehalt.

Nach einer neuen Analysenmethode von *S. Mann* wird Methionin bei $p_{\text{H}} = 7$ im *Sörensen*-Puffer mit Jod oder an der Platin-elektrode vollständig zu Dehydromethionin oxydiert. Diese erhaltenen Sulfonium-Struktur ist polarographisch reduzierbar ($E_{1/2} = -1,1$ V geg. NCE); 0,1 bis 1,0 mg % sind gut bestimmbar.

[VB 141]

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ Arbeitskreis Südwestdeutschland

Aus den Vorträgen der 15. Arbeitstagung am 31. Oktober und 1. November 1958 in Bad Homburg.

H. POPP, Frankfurt/M.: Zur Altersbestimmung in Tintenschriften.

Zur Beurteilung von Tinten und Schriften wird die Auswanderungsgeschwindigkeit der Chlor- und Sulfat-Ionen herangezogen. Während die Chlor-Ionen schon in den ersten Tagen auszuwandern beginnen und nach ein bis zwei Jahren die Auswanderung beenden, kann man eine Verbreitung des Sulfationen-Bildes infolge des wesentlich langsameren Auswanderns der Sulfat-Ionen erst etwa nach 3 Jahren wahrnehmen. Der Nachweis der Chlor-Ionen geschieht durch Ausfällung mit Silbernitrat und dessen Reduktion zu metallischem Silber. Zum Nachweis der Sulfat-Ionen wird das Sulfat der Tinte in Bleisulfat übergeführt und anschließend zu tiefbraunem Bleisulfit reduziert. Der Tintenfarbstoff wird bei beiden Reaktionen gleichzeitig ausgebleicht bzw. zerstört.

Aus der Aussprache: Vortr.: Altersbestimmungen an Schriften mit Kugelschreibern, die für Dokumente verwandt werden dürfen, sind noch nicht vorgenommen worden; es wird allerdings im Bundeskriminalamt in Wiesbaden an einer entsprechenden Methode gearbeitet.

R. PREUSS, Freiburg i. Brsg.: Zur Analytik des Valamins und des Dolcentsals.

Das System propylenglykol-präpariertes Papier und Ligroin-Dioxan-Gemisch erlaubt es die renalen Ausscheidungsprodukte von Valamin® und Dolcental® zu finden und zu charakterisieren¹⁾. Valamin wird im Körper sehr rasch abgebaut. Es finden sich im Harn nach Gaben von 1,5 bis 3 g 6 Metaboliten (Valamin 1 bis 6). Bei Dolcental lassen sich 3 bzw. 4 Metaboliten – der 4. Metabolit noch fraglich – im Harn feststellen.

Es konnte papierchromatographisch durch Mischchromatographie der Harnextrakte nachgewiesen werden, daß Valamin 1 mit Dolcental 2 und Valamin 2 mit Dolcental 3 identisch sind. Man kann sich somit beim Nachweis von Valamin-Gaben auf das Vorhandensein der Metaboliten Valamin 1 und 2 im Harn stützen. Mit Hilfe von Säure- und β -Glukuronidase-Behandlung metabolithaltiger Härne konnte erwiesen werden, daß Valamin 1 und Dolcental 1 Ester der Carbamin- bzw. Allophansäure sein müssen und in der Alkohol-Komponente eine 2. Hydroxyl-Gruppe enthalten. Valamin 1 (und damit Dolcental 2), sowie Dolcental 1 sind mit Hydroxy-Valamin bzw. Hydroxy-Dolcental identisch²⁾. Die Hydroxyl-Gruppe wurde im Cyclohexan-Ring lokalisiert.

H. SPERLICH, Stuttgart: Zum Nachweis aromatischer Nitro-Verbindungen.

Aromatische Nitro-Verbindungen kann man nach Isolierung durch Wasserdampfdestillation papierchromatographisch identifizieren: Chromatographie auf ölimprägiertem Papier mit 70 proz. Methanol, Sichtbarmachen durch Besprühen mit verd. Titantrichlorid-Lösung (1:10), Diazotieren nach *Burmisatrow* mit Äthylnitrit (bzw. einfacher Amylnitrit) und anschließendes Besprühen mit 0,2 proz. Naphthyl-äthylendiamin-hydrochlorid-Lösung. Bei schwer diazotierbaren Aminen eignet sich eine 1 proz. Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd besser als Reagens; es entstehen gelbe, im UV-Licht fluoreszierende Flecken. Substanzen mit gleichen oder ähnlichen R_f -Werten kann man differenzieren, indem man auf einfachem Chromatographiepapier chromatographiert und dabei gleich auf dem Startpunkt durch Tüpfeln mit der verd. Titantrichlorid-Lösung reduziert. Als Fließmittel verwendet man Butanol-4-n-Salzsäure-Wasser (10:2:8);

¹⁾ Arzneimittelforschung 8, 412 [1958].

²⁾ *R. E. McMahon*, J. Amer. chem. Soc. 80, 411 [1958].

die Amine werden wie oben beschrieben sichtbar gemacht. Als Tüpfelreaktion mit den gleichen Reagentien kann eine Vorprobe auf organische Nitro-Verbindungen ausgeführt werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe und andere aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Diphenyl, o-Phenylphenol usw. lassen sich mit dieser Methode nach Nitrierung als Nitro-Verbindungen nachweisen.

M. NEY, Metz, und *M. RAISCH*, Saarbrücke: Fluor in Wein.

In elsässischen und französischen Winzergenossenschaften werden vielfach große Mengen Wein in Betonkammern aufgehoben. Diese Behälter geben unter dem Einfluß der Säuren des Weines u. U. erhebliche Anteile der basischen Kalk- und Magnesium-Verbindungen, daneben aber auch Eisen- und Mangan-Verbindungen und Sulfide an den Wein ab, wodurch erhebliche Weinfehler – Schwarz- und Braunwerden und Böckser – hervorgerufen werden können. Erst die im Laufe der Zeit sich absetzenden Weinstein-krusten und Tannin-Körper verhindern diese Reaktionen. Man ist daher dazu übergegangen, die Zementwandungen wiederholt mit einer konzentrierten Magnesiumsilicofluorid-Lösung zu bestreichen. Das überschüssige Magnesiumfluat sollte durch gründliches Spülen entfernt werden. Es ergab sich jedoch, daß Weine mit erheblichen Fluor-Gehalten festgestellt wurden. Fluor ist ein Gift, so daß fluor-haltige Weine als gesundheitsschädlich beanstandet werden müssen. *Ney* fand Fluor-Gehalte von 8,3 bis 42,5 mg/l, *Raisch* von 3,2 bis 29 mg/l in solchen in Betonbehältern aufbewahrten Weinen. In mit Sicherheit auf andere Weise gelagerten Weinen stellte *Raisch* 0,18 bis 0,36 mg/l fest. Einzelne Weinsorten enthalten nach *Ney* auch höhere Fluor-Gehalte wie z. B. Portwein 5 mg/l und Lacrimae Christi 18 mg/l. Bei Lebensmitteln findet man u. a. Fluor-Gehalte von 7 mg/kg (Walnüsse) bis 11 mg/kg (Kopfsalat) und 16 mg/kg (Ölsardinen) und 84 mg/kg in trockenen Makrelen. Erhöhte Fluor-Gehalte im Trinkwasser führen bekanntlich zu Fluorose; die Toxizität von Fluor wird jedoch durch die gleichzeitige Anwesenheit von Phosphaten stark herabgesetzt, z. B. im Wein und verschiedenen Lebensmitteln.

Die Vortragenden bestimmten Fluor nach der Methode von *Willard* und *Winter*, wobei *Ney* die Ausarbeitung dieser Methode von *Jaulmes* und *Pons*, *Raisch* die nach *Rempel* modifizierte Methode verwendete. Im Prinzip beruht die quantitative Bestimmung auf der Titration mit Thoriumnitrat mit alizarin-sulfosaurem Natrium als Indikator als Thoriumfluorid nach alkalischer Veraschung des Weines und Destillation des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsaure mit Hilfe von Perchlorsäure. *Ney* dampft mit Kalkmilch ein, destilliert bei 135 °C und verlangt für die Titration einen p_{H} -Wert von 3,2 bis 3,6. Im oberen Teil der beschriebenen Destillationsapparatur darf sich kein fluor-haltiger Wasserdampf niederschlagen können. Die von *Raisch* zugrunde gelegte Apparatur beruht auf dem Prinzip des Claisen-Kolbens. Es wird in soda-alkalischer Lösung eingedampft und nach der Destillation bei einem p_{H} -Wert von 5 unter Alkohol-Zusatz titriert.

Aus der Aussprache: *J. Eisenbrand*, Saarbrücken: Wie liegt die für Weine vertretbare Grenze des Fluor-Gehaltes? *M. Ney*, Metz: Nach *Blurez*, *Fabre* und *Bremont* darf 5 mg/l Fluor als Maximum betrachtet werden. *R. Strohecker*, Gelsenkirchen: Die 5 mg/l Grenze bei Weinen scheint reichlich hoch. Für Wasser gelten die Grenzen 0,5 bis 1 mg/l.

GEORG SCHMIDT, Erlangen: Fraktionierte Vakuum-Sublimation zur Isolierung kleiner Substanzmengen.

Man benutzt ein an den Sublimationskolben angeschlossenes 3 bis 4 mm weites Sublimationsrohr, das sich in einem 8 bis 9 mm weiten Führungsrohr befindet, welches selbst wiederum in einer mit Widerstandsdrähten elektrisch geheizten 45 cm langen Glashöhre von etwa 2,5 cm Weite zentral gelagert ist. Es ist wesentlich ein lineares Temperaturgefälle zwischen 100 und 300 °C einzuhalten. Eine Kühlfläche beliebiger Konstruktion ist am Ende des Sublimationsrohrs angeschlossen. Die Trennung des Sublimationsgutes gelingt mit Hilfe einer in das Sublimationsrohr hülseförmig eingezogenen Hostaphan-Kunststoff-Folie, auf der sich die Kristalle entwickeln. Die Sublimation wird am besten bei 0,1 bis 1 mm Hg-Druck ausgeführt. Die Folie wird mit dem je nach Dampfdruck und Sublimationsgeschwindigkeit in einzelnen Zonen niedergeschlagenen Sublimationsgut nach Beendigung der Sublimation aus der Röhre herausgenommen und entsprechend den Fraktionen aufgeteilt.

Bei entsprechend feiner Sublimationsführung lassen sich Ausbeuten zwischen 70 und 90% bei Sublimationszeiten zwischen 5 min und 2 h bei Spitzentemperaturen zwischen 120 °C und 180 °C erzielen. Gelingt es, die Sublimation so zu leiten, daß die Kristalle einzeln liegen, was bei Mengen zwischen 10 γ und 10 mg meist der Fall ist, dann sind kristalloptische Untersuchungen bereits im Sublimationsrohr mikroskopisch möglich. Die Ausbildung der Kristalle läßt sich schon während der Sublimation beobachten. Die Methode ist im Prinzip auf alle sublimierbaren Substanzen an-

wendbar, bewährt sich aber besonders bei Arzneimitteln, auch wenn sie sich nur geringfügig im Dampfdruck unterscheiden. Sie eignet sich auch besonders für die Aufarbeitung von Organextrakten oder die kristalline Reingewinnung von chromatographischen Eluaten und den Nachweis von Fremdzusätzen zu Lebensmitteln u. ä. Sind neben dem gesuchten Stoff gleichzeitig sublimierbare thermische Zersetzungspprodukte vorhanden, so kann dies u. U. analytisch ausgewertet werden. (Folie: Fa. Kalle, Wiesbaden, Fp 245 °C; das Gerät: Fa. Willi Günther, Nürnberg, Humboldtstr. 37).

E. RENTSCHLER, Gießen: Blutalkohol und Medikamente.

Bei der gerichtlichen Beurteilung von Verkehrsunfällen wird oft diskutiert, ob die Fahrtüchtigkeit neben Alkoholgenuss auch durch Medikamente beeinflußt wurde.

Das als Vulkanisationsbeschleuniger verwendete Tetraäthyl-thiuramdisulfid hat bei den damit umgehenden Personen eine Sensibilisierung gegenüber Alkohol hervorgerufen. Die ausgeprägten Folgeerscheinungen hat man therapeutisch ausgenutzt und Tetraäthyl-thiuramdisulfid (I) unter vielen Bezeichnungen als Mittel gegen chronischen Alkoholismus verwendet. Ein ärztlich unkontrollierter Gebrauch von Antabus kann jedoch zu schweren Erkrankungen mit u. U. tödlichem Ausgang führen.

Beim normalen Abbau des Alkohols wird das erste Reaktionsprodukt, der Acetaldehyd, rasch durch Acetaldehyd-dehydrase abgebaut. Es wird angenommen, daß die Erhöhung der Acetaldehyd-Konzentration im Blut nach der kombinierten Einnahme von Alkohol und I darauf beruht, daß I den Abbau durch Acetaldehyddehydrase erheblich verlangsamt.

Die ersten Stufen des Alkoholabbaus sind also normal, so daß die Blutalkohol-Werte mit und ohne I vor Gericht in gleicher Weise beurteilt werden können. Die I-Wirkung, d. h. evtl. Acetaldehyd-Vergiftung an sich muß aber als solche in Rechnung gestellt werden.

Ein klinisch fast gleiches Bild – (Kopfschmerzen, Unlustgefühl gegen Alkohol, Mattigkeit, Apathie usw.) – ergab sich beim gleichzeitigen Genuss von Alkohol und der Behandlung mit dem bei rheumatischen Erkrankungen viel benutzten Irgapyrin®. Auch bei dieser Kombination konnte eine Erhöhung des Acetaldehyd-Gehaltes der Atemluft nachgewiesen werden. Auch bei anderen Pyrazolon-Präparaten sind ähnliche Reaktionen beobachtet worden.

Eine sehr wesentliche Bedeutung hat die Kombination von Alkohol mit Barbitursäure-Derivaten, da hier eine Verstärkung der narkotischen Wirkung eintrat. Die Kombination Alkohol + Barbiturate ist nicht unbedenklich: bewußte Steigerung des Alkohol-Rausches in Unkenntnis der Gefährlichkeit; Todes- und Selbstmordfälle sowie Verkehrsdelikte sind die Begleiterscheinungen.

Bei therapeutischen Schlafmitteldosen konnten trotz der erheblichen Wirkung keine wesentlichen Änderungen der Blutalkoholkurve festgestellt werden, nach erhöhten Barbiturat-Gaben ist jedoch mit Resorptionsverzögerung und Herabsetzung des Alkohol-Umsatzes zu rechnen. Auf die Narkotisierung Unfallverletzter mit Evipan®, Pentothal®, Inactin® u. a. – u. U. vor der Blutprobenentnahme – sei daher verwiesen.

K. GROSSKOPF, Lübeck: Anwendung der Prüfröhrchen-Technik in der toxikologischen Chemie – ein Systox-Nachweis.

Der Nachweis des Insektizids Systox® mit Hilfe der Prüfröhrchen kann sowohl in Luft wie in mit Systox besprühtem Material geführt werden. Die Reaktion beruht auf der Anlagerung des Thionophosphorsäureesters Systox am Goldchlorid. Das Reaktionsprodukt ist nur schwach gefärbt; liegen jedoch bestimmte Substitutionsmerkmale vor, dann können durch Einwirkung von Alkalinalzen von Chloramiden wie Natrium-p-toluol-sulfochloramid stark farbige Reaktionsprodukte „entwickelt“ werden. Systox läßt sich nun auf diese Art in spezifischer Weise nachweisen. Der Nachweis wird durch andere Insektizide und auch durch die Löse- und Emulgiermittel der Handelspräparate nicht gestört.

Die zu prüfende Luft wird mit einer Gasflasche durch das mit goldchlorid-imprägniertem Trägergel beschickte, an beiden Enden durch Entfernen der Spitzen geöffnete Prüfröhrchen gesaugt. Anschließend wird das Entwicklungsmittel zugegeben; dieses befindet sich in einer Ampulle im Prüfröhrchen, die gleichzeitig durch Zerbrechen des Röhrchens an einer vorbezeichneten Stelle geöffnet wird, wobei die Röhrchenteile durch ein durchsichtiges Schlauchstück zusammengehalten werden, so daß die Einheit erhalten bleibt.

Aus organischem Material wird Systox mit n-Pentan ausgeschüttelt und die gewonnene Lösung durch das Prüfröhrchen gesaugt. Bei entsprechend sorgsam ausgeführten Untersuchungen läßt sich eine absolute Systox-Menge von 1 mg qualitativ nachweisen und eine halbquantitative Bestimmung an Hand von Vergleichsbildern bekannter Systox-Mengen ist möglich. [VB 136]

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen

am 7. November 1958, Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

A. SEHER, Münster: Fettnanalytik.

Für die Beurteilung und Begutachtung eines Fettes, auch im Rahmen routinemässiger Untersuchungen, haben sich die Anforderungen in den letzten Jahren wesentlich gesteigert. Umfangreiche und moderne Prüfungs-Methoden sind notwendig geworden. Die Bestimmung essentieller Säuren sowie die qualitative und quantitative Aufklärung der Fettsäure-Zusammensetzung sind mit Hilfe der Kennzahlen-Analyse, der UV-Spektrographie und der quantitativen Papierchromatographie befriedigend möglich. Darüber hinaus sind geringste, die Haltbarkeit entscheidend beeinflussende Beimengungen zu ermitteln. Hierher gehören der Nachweis unerlaubter Zusätze von Antioxydantien und die Erfassung kleinsten Mengen an Veränderungsprodukten aus der Autoxydation. Die letzteren sind vorwiegend über Peroxyd-Stufen bestandene Carbonyl-Verbindungen. Mit Hilfe der Papierchromatographie und der Spektralphotometrie gelang es, Oxo-Säuren, Ketone und Aldehyde zu bestimmen und eine Differenzierung der verschiedenen, nebeneinander gebildeten Verbindungen herzuführen. Der künstliche Zusatz der nach den vorstehenden Methoden ermittelten Carbonyl-Verbindungen bewies eine prooxydative Wirkung von Mono- und Dialdehyden.

C. H. BRIESKORN, Münster: Zur Reaktion des Diphenyls mit Formaldehyd-Schwefelsäure.

Die Farbreaktion des Diphenyls mit Formaldehyd-Schwefelsäure läßt sich quantitativ auswerten, wenn an Stelle von Formaldehyd Hexamethylen-tetramin oder besser noch Glyoxalsäure verwandt wird. Je nach der Menge der Formaldehyd abgebenden Substanz ergibt sich ein blaues oder ein rotviolette Farbprodukt. Das erstere ist analytisch brauchbar. Bei einer Wellenlänge von 600 m μ ausgemessen, gestattet es, vorgelegte Diphenyl-Mengen zwischen 20 bis 60 μ g mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ wiederzufinden.

Der Grund für den engen Geltungsbereich des Gesetzes von Beer-Lambert ist in dem Mechanismus der Reaktion zu suchen: Es tritt zunächst eine Kondensation unter Bildung von Bis-(p-diphenyl)-methan ein. Dieses Produkt wird unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure zum Bis-(p-diphenyl)-carbinol oxydiert. Das Carbinol gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung, die in der Wärme in ein Rotviolett übergeht. Neben diesen Verbindungen, die isoliert werden könnten, entsteht noch ein amorphes Poly-(diphenyl)-methan. Seine Gegenwart verursacht die starken Schwankungen in der Intensität der Farbprodukte, namentlich dann, wenn von grösseren Diphenyl-Mengen ausgegangen wird.

E. HANSSEN, Hannover: Buttersäurezahlen.

Von Dezember 1954 bis Oktober 1958 wurden von 597 frischen Butterproben die Buttersäurezahlen ermittelt, und zwar in den Jahren 1954 bis 1956 nach der Makro-Methode von Kuhlmann und Großfeld, 1957 und 1958 nach der Großfeldschen Halbmikro-Methode, standardisiert nach Hadorn und Suter. Die nach dem letzten Verfahren gefundenen Werte liegen um etwa eine Einheit höher als die nach der Makro-Methode ermittelten.

Die Buttersäurezahl kann im Verlauf des Jahres erheblich schwanken. Nach einem Minimum im Sommer und Herbst (unter 20; niedrigster gefundener Wert 15,4) steigen die Werte im Winter und Frühjahr zu einem Maximum an (über 20; höchster Wert 26,0). Auf diese Tatsache hat bislang nur Schloemer hingewiesen, während andere Untersucher sich darauf beschränkten, nur die Schwankungen als solche zu registrieren.

W. STURM, Hannover: „Synthetisches“ Butterfett.

In der Schweiz wird aus Rindertalg ein in einer Fachzeitschrift „synthetisches“ Butterfett genanntes Erzeugnis, „Bolzella“, hergestellt. Dieses unterscheidet sich in seinen sinnesphysiologischen Eigenschaften von Butterschmalz deutlich, ist jedoch in chemischer Hinsicht dem echten Butterfett sehr ähnlich: Fast alle für Butterfett charakteristischen Kennzahlen des Bolzella-Fettes stimmen mit denen des echten Butterfettes überein.

Folgende Charakteristika unterschieden sich von Butterfett und geben einen Hinweis auf Rindertalg:

1. Lumineszenz-Analyse: Butterfett = gelb, Bolzella-Fett = weiß-bläulich, Rindertalg = weiß-bläulich.
2. Isoölsäure-Gehalt (nach O. Baur): Butterfett = 1,3 %, Bolzella-Fett = 1,8 %, Rindertalg = 2,3 %.
3. Sterin-Gehalt (bezogen auf das Unverseifbare): Butterfett = 51 %, Bolzella-Fett = 22 %, Rindertalg = 13 %.
4. Höchstschmelzende Glyceride: Butterfett = 56 °C, Bolzella-Fett = 59 °C, Rindertalg = 63 °C.

5. Farbreaktion des Unverseifbaren mit Antimontrichlorid:
Butterfett = Blaufärbung (Vitamin A), Bolzella-Fett = Rosa-Färbung (Cholesterin), Rindertalg = Rosa-Färbung (Cholesterin).
6. Phosphatid-Gehalt: Butterfett = 0,2–0,6 %, Bolzella-Fett = 0,004 %, Rindertalg = 0,015 %.

H. FINCKE, Köln: Milchschokolade eine verfälschte Schokolade?

Es wird bestritten, Milchschokolade sei eine objektiv verfälschte Schokolade. Einer der Gründe, die zu dieser Ansicht geführt zu haben scheinen, liegt darin, daß die Kakaoverordnung den Begriff Schokolade in zweifachem Sinne benutzt, nämlich einerseits als Benennung der einfachsten Schokoladenart und andererseits als mehrere oder alle Schokoladensorten zusammenfassenden Begriff. Wengleich § 4 des Lebensmittelgesetzes verfälschte Lebensmittel bei ausreichender Kenntlichmachung unter bestimmten Voraussetzungen im Verkehr zuläßt, so bedeutet doch die Forderung einer Kenntlichmachung nicht das Zugeständnis, daß es sich dabei um ein verfälschtes Lebensmittel handele. Die Käufererwartung, kann auch bei unverfälschten Lebensmitteln sich dahin erstrecken, daß sie kennlich gemacht werden.

H. Holthöfer erklärte in einem Schreiben an den Verband der Deutschen Süßwarenindustrie: „In § 3 der Kakaoverordnung ist – ebenso wie Schokolade schlechthin und andere Schokoladensorten – auch Milchschokolade durch Vorschriften über ihre Beschaffenheit und ihre Bezeichnung als selbständige Schokoladenzubereitung eigener Art festgelegt. Daraus erklärt sich zwangsläufig, daß § 6 der Kakaoverordnung unter Ziffer 18c Milchschokolade aus dem Begriff eines nachgemachten oder verfälschten Erzeugnisses ausgeschieden und nicht als solches diskreditiert wissen will. Wer Milchschokolade der Schokolade schlechthin vorzieht, verlangt und bekommt, erhält keine Schokoladensorte minderen Werts, sondern anderer Art.“

R. WERNER, Düsseldorf-Mettmann: Zur Verwendung süßstoff-haltigen Essigs.

Vortr. steht auf dem Standpunkt, daß „Rote Beete in Essig“, die Süßstoff enthalten, als verfälschte Lebensmittel anzusehen sind. § 7 (1) der Süßstoff-Verordnung besagt wohl, daß die Aufschrift „mit künstlichem Süßstoff zubereitet“ nicht erforderlich sei bei Lebensmitteln, deren Süßstoffgehalt von mit Süßstoff gesüßtem Essig oder von mit Süßstoff gesüßter Essigsäure herrührt. Das heißt aber nicht, daß jedem Lebensmittel bedenkenlos süßstoff-haltiger Essig zugefügt werden darf. Andernfalls hätte man die strittige Ausnahmebestimmung den „Qualitätsnormen und Deklarationsvorschriften für Obst und Gemüse“ des Jahres 1957 gar nicht anzufügen brauchen. Es ist nicht einzusehen, warum der Gesetzgeber kriegsbedingte Ausnahmegenehmigungen für künstlichen Süßstoff aufhebt, wenn dieser nunmehr als Bestandteil des Essigs, gleichsam durch die Hintertüre, beim Süßen von Lebensmitteln wieder zugelassen wird.

F. LAMPRECHT, Ingelheim: Geschmacksbeeinflussung durch färbende Getreide-Unkrautsamen¹⁾.

Sowohl beim Verbacken von Weizenmehl Type 550 in direkter Führung mit Hefe, als auch mit Roggenmehl Type 1150 in 22-stündiger Sauerführung geben 0,05 % fein zerkleinerte Samen der Bunten Kronwicke (*Coronilla varia*) im Mehl einen ziemlich bitteren Geschmack, insbes. Nachgeschmack, 0,02 % beeinträchtigen den Geschmack nicht mehr, 0,2 % dagegen machen das Gebäck ungenießbar bitter (Versuche mit Brötchen aus 50 g Mehl).

Die Doldenzwiebelchen des Weinberglauchs, auch Hundslurch, Ackerlurch oder Müller-Zwiebelchen bzw. Müller-, Knoblauch genannt, geben Gebäcken aus Weizenmehl Type 550 in direkter Führung mit Hefe noch bei einem Gehalt des Mehles von 0,05 % einen zwar schwachen, aber doch noch charakteristischen Zwiebelgeruch und -geschmack. 0,02 % konnten nicht mehr wahrgenommen werden. Bei Gebäcken aus Roggenmehl Type 1150 in Sauerführung tritt der Zwiebelgeschmack gegenüber dem Geruch etwas zurück, weil er vom sauren Geschmack übertönt wird (Säuregrad der Versuchsbrötchen = 8,5). Zu den Versuchen dienten nach dem Ernten 4 Monate in einer offenen Schale im Labor aufbewahrte Doldenzwiebelchen nach Entfernen der äußeren dunkelvioletten, trockenen Schuppen. [VB 135]

Deutsche Pharmakologische Gesellschaft

Aus den Vorträgen der 24. Tagung vom 23. bis 27. September 1958 in Berlin:

M. KIESE, Tübingen: Oxydation von Anilin zu Nitrosobenzol *in vivo*.

Durch Untersuchung verschiedener Anilin-Derivate ist wahrscheinlich gemacht worden, daß die Hämoglobin-Bildung nach Aufnahme von Anilin in den Warmblüter durch Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol bewirkt wird. Bisher sind diese Oxyda-

¹⁾ Vgl. Brot u. Gebäck 72, 197 [1958].

tionsprodukte des Anilins jedoch im Organismus nicht nachgewiesen worden. Mit einer Methode, welche die Bestimmung kleiner Mengen Nitrosobenzol neben großen Mengen Anilin im Blut ermöglicht, wurde im Blut von Hunden und Katzen nach der Injektion von Anilin Nitrosobenzol gefunden. Die Konzentration des Nitrosobenzols im Blut stieg nach der intravenösen Injektion von Anilin schnell an und erreichte nach 20 bis 30 min ihren Höchstwert (nach i.v.-Injektion von 72 mg Anilin/kg im Blut von Hunden im Mittel 0,7 γ Nitrosobenzol/ml). Die Geschwindigkeit der Hämoglobin-Bildung war zur Zeit der höchsten Nitrosobenzol-Konzentration am größten und nahm danach mit der Konzentration des Nitrosobenzols ab. Die Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol verläuft schneller als die geringe Konzentration des Nitrosobenzols im Blute vermuten läßt, denn im Gewebe und – weniger schnell – in Erythrocyten wird Nitrosobenzol zu Anilin reduziert. Über den Mechanismus der N-Oxydation des Anilins wurde bisher ermittelt, daß Peroxydasen Anilin zu Nitrosobenzol oxydieren können.

WALTER SCHMID und W. KUNZ, Marburg-L.: Über einen Zuckereffekt.

Werden überlebende isolierte Organe (Darm, Herzvorhof) von Warmblütern, deren Tätigkeit in üblicher Weise registriert wird, durch länger dauernden Aufenthalt in glucose-freier Salzlösung glykogenarm gemacht, so führt Zugabe von rasch assimilierbaren Zuckern, wie Glucose und Fructose, als Sofortreaktion zu einer mehrere Minuten dauernden Abnahme der Spannung und der spontanen Kontraktionsfähigkeit. Besonders lang anhaltend ist dieser Zuckereffekt am isolierten Herz von hungrigen Fröschen. Hier konnte Acetylcholin-Bildung als Ursache des Effektes ausgeschlossen werden. Dagegen wurde er durch ATP (0,01–0,1 g/l) aufgehoben. Erste Analysen am Darm ergaben bei dem energiereichen Adeninnucleotiden während der negativen Aktionsphase eine vorübergehende Verschiebung zu den energiearmen Stufen. Die Abnahme der Kontraktionsfähigkeit ist durch die infolge der Zuckerzugabe in Gang kommende ATP-verbrauchende Hexokinase-Reaktion und damit durch einen Energieabzug von der Kontraktionsfunktion zu erklären.

K. GREEFF, Frankfurt-M.: Über die antidiuretische Wirkung von Dextran bei Ratten.

Dextran (20–160 mg/kg i. p.) verursacht bei Ratten eine dosis-abhängige Hemmung der renalen Wasserausscheidung über mehrere Stunden. Diese Wirkung (anaphylaktoid Reaktion) läßt sich durch Vorbehandlung der Tiere mit Antihistaminica, z. B. Pyribenzamin, Luvistin, Sandosten oder Andantol, verhindern. Auch nach mehrtägiger Vorbehandlung mit dem Histamin-Liberator (Comp. 48/80), die zu einer 96 proz. Histamin-Verarmung der Haut führte, tritt die antidiuretische Wirkung nicht auf. Im Gegensatz hierzu wird das nach i.p.-Injektion von Dextran auftretende Pfortoedem nur durch solche Antihistaminica verhindert, die gleichzeitig Antiserotonin-Wirkung besitzen (Andantol, Chlorpromacin). Es wird angenommen, daß die Hemmung der renalen Wasserausscheidung durch die Freisetzung von Histamin oder histamin-ähnlichen Stoffen bedingt ist, während die Pfortoedeme durch ein Zusammenwirken von Histamin und Serotonin zustandekommen, deren Oedemwirkung sich bei lokaler Injektion eines Gemisches überadditiv verstärkt. [VB 139]

Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik

Vom 4. bis 8. Oktober 1958 fand in Goslar und Wolfenbüttel die Jahresversammlung der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik statt, gemeinsam mit der Hauptgruppe Technikgeschichte im Verein Deutscher Ingenieure. Fast 50 Vorträge behandelten die Wissenschaftsgeschichte des Berg- und Hüttenwesens, die Wissenschaftsgeschichte der Zeit des Absolutismus und wissenschaftshistorische Topographie. E. Schürmann, Clausthal-Zellerfeld, berichtete über Analysen historischer Eisengeräte.

Eine Erörterung der Analysen alter Schweißeisenproben muß in einer bloßen Aufzählung von Werten über die Gehalte der verschiedenen Begleitelemente des Eisens stecken bleiben, wenn nicht zum Verständnis der Analysenergebnisse auf die Art der Schweißeisengewinnung, d. h. also auf die Eisenreduktion im Rennfeuer zurückgegriffen wird. Bei dieser Reduktion werden nur Kohlenstoff und Phosphor mit größerem, wenn auch in weiten Grenzen variierenden Gehalten in das Eisen eingebracht. Die metallisch gelösten Phosphor- und Kohlenstoff-Gehalte des Schweißeisens variieren gegenläufig, weil sie sich gegenseitig in der Löslichkeit im Eisen stark beeinträchtigen. So verhindert der bevorzugt im α-Eisen lösliche Phosphor-Gehalt eine weitgehende Aufkohlung des Eisens und umgekehrt der durch Aufkohlung einge-

brachte, das γ -Eisen stabilisierende Kohlenstoff-Gehalt eine weitgehende Phosphor-Reduktion. Dies erklärt die immer wieder bei metallkundlichen Untersuchungen durch geätzte Schritte sichtbar gemachte Inhomogenität des Schweißeisens. Die unterschiedlichen Phosphor- und Kohlenstoff-Gehalte sind darüber hinaus bestimmt für das Härtungsverhalten der Schweißeisenproben, da nur das γ -Eisen, d. h. der Austenit durch Abschrecken gehärtet werden kann, während das z. B. durch Phosphor stabilisierte α -Eisen von dieser Wärmebehandlung unberührt bleibt. Ob unsere Vorfahren bewußt verstanden haben, aus dem gewachsenen Erz sowohl ein kohlenstoff-armes als auch ein kohlenstoff-reiches Eisen zu gewinnen, kann vorläufig nicht entschieden werden. Wohl aber wußten sie das jeweilige Eisen zu unterscheiden und seine Eigenschaften wie beispielsweise seine Härtbarkeit zu nutzen, wie die geschweißten und gehärteten Nydam-Schwerter beweisen.

[VB 138]

Konferenz über Monoaminoxidase-Hemmer

Die New York Academy of Sciences hat vom 20. bis 22. November 1958 in New York eine Konferenz über Monoaminoxidase-Inhibitoren abgehalten. An der Tagung, welche dank der Initiative von Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J.; Lakeside Laboratories Inc., Milwaukee, Wis. und dem Warner-Lambert Research Institute, Morris Plains, N.J. zustande gekommen war, nahmen über 200 Personen teil. Wiederum zeigte sich, daß heutzutage neue Gebiete der Forschung im Laufe von zwei, drei Jahren dermaßen in die Breite und Tiefe wachsen, daß es selbst für den aktiven Bebeiter nahezu unmöglich wird, alle Aspekte und Möglichkeiten zu überblicken.

In Publikationen aus dem Arbeitskreis von E. A. Zeller wurde schon seit Jahren auf die Bedeutung der Monoaminoxidase (MAO) hingewiesen, welche selektiv durch Marsilid® (Iproniazid, N¹-Isocitonoyl-N²-isopropylhydrazin) gehemmt wird. Aber erst die klinischen Erfolge, welche in den letzten Jahren bei psychischen Depressionen und bei Angina pectoris mit Marsilid erzielt worden sind, haben Untersuchungen über Monoaminoxidase-Hemmer auf breiter Basis angeregt.

Unter dem Vorsitz von D. Wayne Wooley wurden in über vierzig Kurzvorträgen und ebenso vielen Diskussionsbeiträgen von Referenten aus Nord- und Südamerika, Kanada und Europa die mannigfachen theoretischen, tierexperimentellen und klinischen Ergebnisse der jüngsten Forschungen dargestellt. Es wurde ausschließlich über Resultate mit Substanzen, die sich von Marsilid ableiten bzw. verwandten Hydrazin-Verbindungen gesprochen. Klinische Erfahrungen mit Monoaminoxidase-Hemmern aus anderen Stoffklassen liegen zur Zeit noch nicht vor. Diese Tatsache erlaubt es daher, die beschriebenen Effekte mehr oder weniger streng miteinander zu vergleichen. Dies zeigt sich besonders darin, daß die Wirkungen und Nebenwirkungen der besprochenen Präparate qualitativ dieselben sind und daß eine Differenzierung meist nur auf Grund des schnelleren oder langsameren Wirkungseintrittes, der Wirkungsdauer, der Intensität oder des Ortes des Wirkungseintrittes möglich ist. Ein schlüssiger Beweis, daß die therapeutische Wirkung auf der Hemmung der Monoaminoxidase beruht, läßt sich zur Zeit noch nicht erbringen. Die vielen aufgezeigten Parallelen zwischen der Monoaminoxidase-Hemmung und der erzielten Wirkung machen dies aber sehr wahrscheinlich; doch sind gerade im Hinblick auf die Vielfalt der beobachteten Wirkungen die Beteiligung von sekundären Prozessen und eventuell Wirkungen auf andere Enzyme nicht auszuschließen. Während ausgedehnte Erfahrungen mit Marsilid bei Depressionen und Angina pectoris vorliegen, welche von den Klinikern teils mit großer Begeisterung und Optimismus, teils mit berechtigter Vorsicht kommentiert wurden, sind die Resultate mit neuen Präparaten naturgemäß noch spärlich, da sich Letztere ja erst im Versuchsstadium befinden.

Eine Linie der Weiterentwicklung von Iproniazid besteht darin, durch Variation des Moleküls zu Verbindungen zu kommen, welche eine größere Organspezifität besitzen und daher eine selektive Wirkung in bestimmten Organen, wie z. B. Gehirn oder Herz, entfalten können. Auf diese Weise hofft man, die Allgemeintoxizität zu vermindern. Abkömmlinge von natürlichen Aminosäuren sowie von Fettsäuren zeigten im Experiment Effekte in der gewünschten Richtung, doch sind die Erfahrungen noch zu klein, um eindeutige Schlüsse ziehen zu können.

Eine andere Forschungsrichtung bevorzugt die Entwicklung von Substanzen mit stärkerer Wirkung als Iproniazid, wobei man hofft, durch Verminderung der wirksamen Dosis die unspezifische Allgemeintoxizität herabsetzen zu können. Auch auf diesem Sektor sind zur Zeit mit Verbindungen aus der Gruppe der Aralkylhydrazine Teilerfolge erzielt worden, doch werden erst die weiteren klinischen Befunde über die Brauchbarkeit dieser Präparate Auskunft geben.

Es ist bisher nicht gelungen, die hypotensive Wirkung von der therapeutischen Wirkung bei Depressionen zu trennen. Ob dies eine allgemeine Eigenschaft der Hydrazin-Verbindungen ist, welche erst durch Auffinden neuer Monoaminoxidase-Hemmstoffe aus anderen Stoffklassen überwunden werden kann, muß die Zukunft zeigen.

Zur Vorsicht mahnt auch die mögliche Lebertoxizität von Hydrazin-Derivaten. So treten unter Marsilid-Therapie, wenn auch selten, Fälle von parenchymatösen Leberschäden auf, die klinisch im allgemeinen schwerer verlaufen als die infektiöse Hepatitis. Der Mechanismus dieser Lebertoxizität ist nicht klar. Möglicherweise handelt es sich um Aktivierung eines latenten Hepatitis-Virus oder um Verschlimmerung des Verlaufes einer manifesten Hepatitis.

In der Behandlung der Angina pectoris stellen die hypotensiven Eigenschaften der bisher geprüften Monoaminoxidase-Hemmer eine viel diskutierte Nebenwirkung dar, und zwar im Hinblick auf die Gefahr eines Kollapses. Manche Ärzte lehnen die Verwendung von Iproniazid bei Angina pectoris ab, weil nur eine symptomatische Besserung, aber keine Beeinflussung der Grundkrankheit erzielt wird. Wieder andere aber glauben, daß die Befreiung von den Schmerzen und das Wegfallen der Angst vor den Anfällen, wenigstens für den Leidenden, als wesentlicher therapeutischer Erfolg betrachtet werden muß. „Nur die Schmerzen, die ein anderer hat, sind leicht zu ertragen“, wurde von einem Diskussionsredner denjenigen zugeufen, die mit der Therapie zuwarten wollen, bis ein wirksameres Präparat mit weniger Nebenwirkungen gefunden ist. Die Teilnehmer der Konferenz waren jedenfalls in einem Punkt völlig einig: Das Gebiet der Monoaminoxidase-Hemmstoffe wurde erst geöffnet und doch zeigt sich schon jetzt eine außerordentliche Vielfalt von theoretischen und praktischen Möglichkeiten, in einem Wissensgebiet, das bisher dem exakten Experimentalforscher als unzugänglich erschien.

[VB 150]

Symposium über Brenzcatechin-amine

16. bis 18. Oktober 1958, National Institutes of Health, Bethesda, Maryland (USA)

Veranstalter dieser Tagung war die Studienkommission für Pharmakologie und experimentelle Therapie, Division of Research Grants, National Institutes of Health. Der erste Tag war den analytischen Methoden zur Bestimmung der Brenzcatechamine gewidmet. J. H. Gaddum, Cambridge, und M. Vogt, Edinburgh, stimmten darin überein, daß die Kombination von papierchromatographischem und physiologischem Nachweis die sichersten Resultate gäbe. Andererseits wies S. Udenfriend, Bethesda, darauf hin, daß das in Bethesda entwickelte Ultraviolet-Spektrofluorometer den empfindlichsten und selektivsten Nachweis erlaube. Allerdings gälte es auch hier noch die Versuchstechnik zu verfeinern. Bei einfachen Situationen, wie der Diagnose von Phaeochromocytom (Paragangliom)-Geschwülsten, habe sich die fluorometrische Methode ausgezeichnet bewährt. Übersichtsreferate über die Adrenolutin-Methode und die Verwendung von Äthylendiamin zum Nachweis von Adrenalin und Noradrenalin gaben U. S. von Euler, Stockholm, und H. Weil-Malherbe, Bethesda. A. Carlsson, Lund, berichtete über einen Dopamin-Nachweis, mit dem er das Vorkommen dieses Amins hauptsächlich in kaudalen Hirnabschnitten feststellte.

Die Anschauungen über die Biogenese der Brenzcatechamine faßte H. Blaschko, Oxford, zusammen. Neue Erkenntnisse hierüber vermittelten Studien an Gewebsschnitten und zellfreien Extraktten. Neue Einblicke verspricht die Trennung der beteiligten Enzymsysteme und ihre spezifische Hemmung durch selektive Inhibitoren, wie dies P. Holtz, Frankfurt, am Beispiel der L-Dopa-decarboxylase zeigte. Die Tatsache, daß ein solcher Inhibitor, wie das am α -Kohlenstoff der Alanin-Seitenkette methylierte α -Methyl-dopa sowohl Dopa- wie auch 5-Hydroxy-tryptophan-Decarboxylase hemmen, wirft das Problem auf, inwieweit diese beiden Enzyme einander verwandt sind. Erstaunlich ist nach Holtz die hohe Konzentration von Dopamin in Darm- und Nervengewebe, wo es bis zu 100 % der gesamten „Catecholamin“-Fraktion ausmachen kann. Dies gibt zur Vermutung Anlaß, daß Dopamin ein neues Gewebshormon ist. Interessante Verhältnisse existieren nach A. Sjoerdsma, Bethesda, bei Patienten mit Phaeochromocytoma-Geschwülsten. Solche mit kleinen, nur mehrere Gramm schweren Geschwülsten produzieren und sezernieren nur Noradrenalin, dessen physiologische Halbwertszeit weniger als einen halben Tag beträgt. Fälle mit großen Tumoren produzieren darin sowohl Noradrenalin wie auch Adrenalin, das aber nur zu einem kleinen Prozentsatz aus dem Tumor austritt. Nach Blaschko und P. Hagen, Harvard Universität, findet man im Nebennierenmark das Adrenalin und Noradrenalin in Gewebspartikeln lokalisiert, die spezifisch dichter als Mitochondrien und

besonders reich an ATP sind. Vergleichbare Partikeln dieser Art kommen auch im sympathischen Nervengewebe vor. Es erhebt sich die Frage, ob ATP den Mechanismus der Bindung und Freisetzung der Brenzkatechin-amine steuert.

Zum Schicksal dieser Amine im Stoffwechsel führte G. B. Koelle, University of Pennsylvania, aus, daß physiologische Inaktivierung und enzymatischer Abbau nicht synonyme Begriffe sind. Mehr und mehr beobachtet man die starke, oft irreversible Bindung, welche biogene Amine mit spezifischen Eiweißfraktionen eingehen. Eine solche Inaktivierung durch Adsorption spielt im Körper sicherlich eine wichtige Rolle. Die Lokalisierung der Monoaminoxidase mit histochemischen Methoden zeigt für das sympathische Nervensystem keine Besonderheit an, woraus man schließen darf, daß dieses Enzym an der physiologischen Wirkung von Noradrenalin nicht wesentlich beteiligt sein kann. Unterstützt wurde diese Ansicht von J. Axelrod, Bethesda, der zeigen konnte, daß bis zu 100 % des parenteralen Adrenalin im Organismus in das von Senoh und Witkop synthetisierte und weiter abgewandelte Metanephrin (m-O-Methyl-epinephrin) übergeht. E. A. Zeller, Chicago, möchte andererseits der Monoaminoxidase nicht eine wichtige Bedeutung im Körperschehen absprechen, da endogene Catechol-Amine sich als Substrat sicher verschieden verhalten wie z. B. in der Blutbahn befindliches Adrenalin. Auch dürfe man nicht von Monoaminoxidase schlechthin sprechen; es gibt sicher eine ganze Reihe Monoaminoxidasen mit verschiedener Substratspezifität. Es ließ sich zeigen, daß nach Gabe von Monoaminoxidase-Hemmstoffen die Konzentration von Noradrenalin im Herzen anstieg. Merkwürdig ist die von einer Reihe von starken Monoaminoxidase-Inhibitoren verschiedenster chemischer Struktur in Patienten hervorgerufene lageabhängige Hypotonie und der noch ungeklärte mögliche Zusammenhang mit dem Catecholamin-Geschehen.

Übersichtsreferate von R. Furchtgott, New York, und M. Nickerson, Universität of Manitoba, betrafen die Rezeptoren und Aktionsstellen dieser Amine auf dem Niveau der Zelle. Adrenergische Blockermittel, wie z. B. das Dichlor-Analoge des Noradrenalin, helfen, neue Einblicke hierin zu gewinnen. Präziser und aufschlußreicher sind enzym-chemische Studien, wie sie E. W. Sutherland und T. Rall, Cleveland, vortrugen. Zur Reaktivierung von Leber-Phosphorylase bedarf es eines neuen Co-Enzyms, für dessen Bildung Adrenalin benötigt wird.

Übergehend zu den zentralen Wirkungen der Catechol-Amine berichtete M. Vogt, daß Monoaminoxidase-Hemmstoffe bei Katzen den Serotonin-Spiegel im Gehirn nicht beeinflussen und gab eine Übersicht über die Konzentration der biogenen Amine in den verschiedenen Hirnregionen. Aus einer Fülle von Beobachtungen schloß B. B. Brodie, Bethesda, daß man Noradrenalin als zentrales Hormon des sympathischen Nervensystems bezeichnen darf, während dem Serotonin die gleiche Rolle im parasympathischen System zukomme. Bei gleicher Betrachtungsweise könnte man Lysergsäure-diäthylamid eher als zentrales sympathomimetisches als ein Antiserotonin-Agens bezeichnen. Chlorpromazin wäre dann ein zentrales adrenergisches Blockermittel.

[VB 128]

Dr. Albert-Wander-Gedenkvorlesung an der Universität Bern

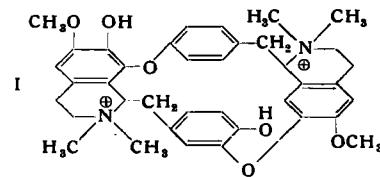
am 15. November 1958

Zum Gedächtnis an Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. sc. nat. h. c. Albert Wander wird von der Universität Bern alle zwei Jahre eine Gedenkvorlesung abgehalten, zu der jeweils ein hervorragender Gelehrter aus den Gebieten der Medizin oder der Naturwissenschaften gebeten wird. Zur IV. Gedenkvorlesung sprach der letzjährige Nobelpreisträger für Physiologie und Medizin, Professor Dr. Daniel Bovet-Nitti, Direktor des Laboratoriums für therapeutische Chemie vom Istituto Superiore di Sanità, Rom, über „Gegenwärtiger Stand des Curare-Problems – von den Indianern des Amazonas zur modernen Anästhesiologie“.

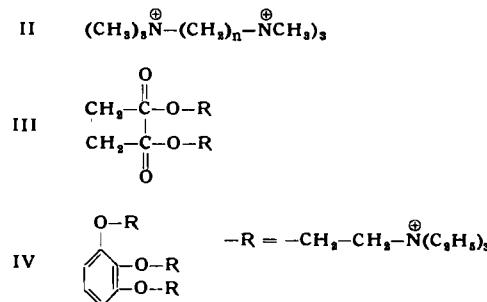
Seit mehr als vier Jahrhunderten hat Curare, das Pfeilgift der Indianer von Äquatorialamerika, die Phantasie der Forschungsreisenden und Schriftsteller, sowie das Interesse der Wissenschaftler angeregt. Im 18. Jahrhundert beschäftigte sich der italienische Physiologe Felix Fontana als erster mit der Pharmakologie des Curare und öffnete damit den Weg zu den hervorragenden Untersuchungen von Claude Bernard, der in seinem Buch „Etudes physiologiques sur quelques poisons américains“ die ethnographischen, botanischen, physiologisch-chemischen, therapeutischen und klinischen Aspekte des Problems in außerordentlich klarer und noch heute gültiger Form darstellte.

Die Forschungen über den Ursprung des Curare und seine Zusammensetzung haben seither dazu geführt, daß die botanische Provenienz und weitgehend auch die Herstellung des Curaregiftes

bekannt geworden sind. Als Ausgangsmaterial dienen einerseits *Chondodendron*-Arten, die zur Familie der Menispermaceen gehören (*Tubocurare*), andererseits *Strychnos*-Arten, die zu Familien der Loganiaceen zählen (*Calebassencurare*). Die *Strychnos*-Arten können bis zu 25–30 verschiedene Alkaloide enthalten (Marini-Bettolo und Mitarb.). – Während die *Chondodendron*-Arten als Hauptwirkstoff das Bis-benzylisochinolin-alkaloid α -Tubocurarin (I) enthalten, gehören die Alkaloide der *Strychnos*-Arten zur großen Gruppe der Indol-Alkaloide. Durch die grundlegenden Arbeiten von Wieland, Karrer und Schmid ist eine große Zahl von Calebassen-Alkaloiden gefunden und z. T. in ihrer Konstitution aufgeklärt worden¹⁾.



Die Konstitutionsaufklärung von α -Tubocurarin (I) (King, 1935) und dessen Einführung in die Anästhesie (Griffith, Johnson, 1942) regte die Chemiker an, curare-ähnliche Substanzen zu synthetisieren. Die chemischen Arbeiten nahmen, dem natürlichen Vorbilde entsprechend, ihren Anfang bei relativ komplizierten Molekülen und führten schließlich zur Synthese von wesentlich einfacheren Verbindungen. Bovet und Mitarbeiter synthetisierten 1946 erstmals eine Substanz, deren biologische Wirksamkeit mit der der natürlichen Curare-Alkaloide vergleichbar war. In der Folge wurden weitere Stoffe mit curare-ähnlicher Wirkung entwickelt, wie das Decamethonium (II; n = 10), das Succinylcholin (III) und das Flaxedil (IV); letztere beiden haben in der modernen Anästhesie ein breites Anwendungsbereich gefunden.



Heute ist das Tatsachenmaterial genügend groß, um Aussagen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Wirkung machen zu können. Curare-wirksame Substanzen (auch die biomolekularen Calebassen-Alkaloide mit 40 C-Atomen) besitzen zwei oder mehrere quaternäre N-Atome. Der Abstand der quaternären Zentren ist für die Wirkung entscheidend. So wird z. B. in der Reihe des Decamethonium die optimale Wirkung bei einem Abstand von 10-C-Atomen erreicht, was einer Kettenlänge von 14 Å entspricht.

Die curare-wirksamen Substanzen können pharmakologisch zur Gruppe der Cholinergica gezählt werden. Mit der Hypothese der kompetitiven Hemmung von Cholinesterase an der neuromuskulären Synapse kann man die Wirkung der natürlichen Curare-Alkaloide und teilweise der synthetischen curare-artigen Substanzen zufriedenstellend erklären. Für einige Synthetica muß diese Hypothese aber modifiziert werden.

Die curare-wirksamen Substanzen werden auf Grund ihrer Molekülform in Pachycurare (ringförmige Molekülform, z. B. natürliche Curare-Alkaloide und Flaxedil (IV)) und Leptocurare (gestreckte Moleküle, z. B. Decamethonium (II) und Succinylcholin (III)) eingeteilt. Die Pachycurare sind kompetitive Hemmer der Cholinesterase, die Leptocurare dagegen verhalten sich je nach Tierspezies und Versuchsbedingungen oft als blockierende Acetyl-cholinomimetica. Unter Curare versteht man also Substanzen, die die Übertragung des Nervenreizes auf den Muskel blockieren, ohne die Funktionen des Muskels oder des Nerven selbst zu beeinträchtigen. Ebenso bleiben das cardiovasculäre System und das Zentralnervensystem unbeeinflußt.

Im Gegensatz zu den natürlichen Alkaloiden ist die Wirkung von Succinylcholin (III) nur kurzdauernd, da es im Körper durch Esterasen rasch zum Mono-succinylcholin abgebaut werden kann, das ungefähr 25 mal weniger wirksam ist.

[VB 134]

¹⁾ P. Karrer u. Mitarb., diese Ztschr. 70, 644 [1958].

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden
am 12. Dezember 1958

H. ZOLLINGER, Basel: *Nucleophile Substitution aromatischer Heterocyclen (besonders Cyanurchlorid)*.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Austausches der Chlor-Atome von Cyanurchlorid sowie chlorierter Pyrimidin- und Pyridazin-Derivate gegen aromatische Amine wurden in unpolaren Lösungsmitteln gemessen. Die Wirkung von Carbonsäuren als Katalysator¹⁾ und die Beobachtung, daß mit deuterierten Aminen (ArND_2) und Deutero-essigsäure (CH_3COOD) kein kinetischer Isotopeneffekt gefunden wird, läßt auf eine vorgelagerte Komplexbildung schließen, bei der die Carbonsäure die Rolle eines bifunktionalen Katalysators hat. Die Unterschiede in der Substitutionsgeschwindigkeit der drei Chlor-Atome von Cyanurchlorid zeigen eine charakteristische Abhängigkeit von der Basizität der verwendeten Amine.

In den 1956 eingeführten Reaktivfarbstoffen (Procione® der I. C. I.; Cibacron® der Ciba; Remazole® von Hoechst) liegen z. T. Farbstoffe vor, bei denen Mono- oder Dichlor-triazin-Gruppen als reaktionsfähiges Zentrum wirken. Diese Farbstoffe zeigen die überraschende Eigenschaft, aus wässriger Lösung bevorzugt mit Cellulosehydroxyl-Gruppen und nicht mit Wasser zu reagieren. Auf Grund eines Zweistufenmechanismus des Färbevorganges und der sterischen Verhältnisse im Zwischenprodukt der aromatischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution läßt sich dieses Phänomen deuten.

**Chemisch-technologisches Seminar
der Universität Freiburg i. Br.**

am 18. Dezember 1958

H. ZOLLINGER, Basel: *Physikalisch-organische Methoden in der Technologie der Azofarbstoffe*.

Die Zusammenhänge zwischen der Ausbeute von Azokupplungen mit den kinetischen Grundlagen²⁾ wurden diskutiert: Ausbeuteerhöhungen sind möglich, wenn das Verhältnis von Kupplungs- zu Diazo-Zersetzungsgeschwindigkeit zugunsten der ersteren verschoben wird. Das läßt sich durch pH -, Salz- und Basenkatalysator-Einflüsse erreichen. Technisch interessant sind auch die Einwirkungen von Basen auf das o/p-Kupplungsverhältnis bei Kupplungen von α -Naphthol-Derivaten.

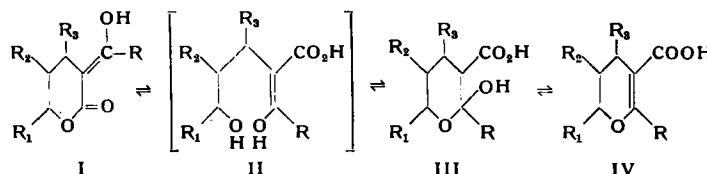
Physikalisch-organische Methoden lassen sich auch zur Deutung von koloristischen Echtheitseigenschaften von Azofarbstoffen heranziehen. Dies wurde am Beispiel des Verhaltens einfacher saurer Monoazofarbstoffe in Alkali- und Waschproben gezeigt. Diese Echtheiten stehen im Zusammenhang mit der Aciditätskonstante der Hydroxyl-Gruppe von Arylazo-naphthol-sulfosäuren. Die Bedeutung benachbarter Substituenten für die Stärke der Wasserstoff-Brücke zwischen OH- und Azogruppe und die damit zusammenhängende Alkaliechtheit sowie der Einfluß von Substituenten am Arylkern auf diese Gleichgewichtskonstanten wurde diskutiert³⁾. [VB 147]

GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 11. Dezember 1958

F. KORTE, Bonn: *Die Hydroxy-alkylen-Umlagerung, ein allgemein anwendbares Reaktionsprinzip*.

Die Hydroxy-alkylen-Umlagerung von α -Acyl-, γ - und δ -lactonen läßt sich wie folgt darstellen:



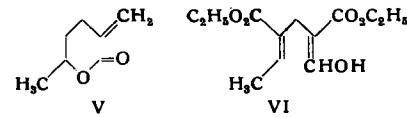
Die Gleichgewichtsreaktion I bis IV kann durch Abfangen einzelner Komponenten einsinnig geleitet werden. So entsteht aus IV mit Dinitrophenylhydrazin das Hydrazon von I und aus I unter esterifizierenden Bedingungen IV. Da Dihydro-pyrancarbonsäuren in H_2O schwer löslich sind, gelingt in diesem Falle auch die Umlagerung von I zu IV in wäßrigem Medium. Die Reaktion ist auf γ - und δ -Thialactone sowie auf entspr. bicyclische Lactone übertragbar. Umlagerungsversuche bei Lactamen wurden besprochen. Voraussetzung der Umlagerung sind eine Hydroxyl-, [SH- bzw.

¹⁾ B. Bitter u. Hch. Zollinger, diese Ztschr. 70, 246 [1958].

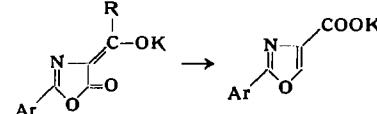
²⁾ Vgl. Hch. Zollinger: Chimia 10, 33 [1956]; diese Ztschr. 70, 204 [1958].

³⁾ Vgl. dazu Hch. Zollinger: Chemie d. Azofarbstoffe, Birkhäuser-Verlag, Basel 1958, S. 218–220.

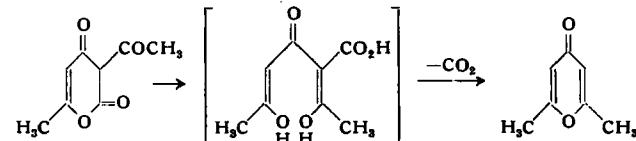
–N(R)–H], Carbonyl- und eine Carboxyl-Gruppe in geeigneter Anordnung zueinander. Die Umlagerung gelingt daher nicht bei V und VI.



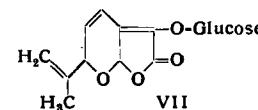
Dagegen lassen sich die CH₂-Gruppen des Lacton-Ringes durch Heteroatome ersetzen:



Treten bei der Reaktion in II Verbindungen vom Typ der Methantricarbonsäure auf, so folgt auch unter esterifizierenden Bedingungen Decarboxylierung; z. B.:



Die Bildung unterschiedlicher Umlagerungsprodukte in Abhängigkeit von der Substitution an C₆ bei δ -Lactonen erlaubt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Lactonspaltung. Tert. Acyl-lactone öffnen sich unter Alkyl-Spaltung, sek. und prim. Acyl-lactone unter Acyl-Spaltung.



Zum Konstitutionsbeweis des Gentiopikrins VII wurde dessen Grundgerüst mit Hilfe der Umlagerung aufgebaut. Dabei zeigte sich, daß in dem Bitterstoff kein γ -Lacton-Ring, sondern ein höher gliedriger Lacton-Ring vorliegt. [VB 146]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 25. November 1958

J. GOERDELER, Bonn: *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet organischer Sulfenyl-Verbindungen*.

Der Rest RS- weist mit elektronegativen Elementen kombiniert eine hohe Beweglichkeit auf. Neuerdings wurde von J. Witt eine Disproportionierung von Monosulfenylamidinen in Trisulfenylamidine, und von Monosulfenyl-isoharnstoffen und -isothioharnstoffen in Disulfenyl-isoharnstoffe beobachtet. Daneben entstehen die freien Amidine. Die Reaktionen verlaufen bei kurzem Erhitzen in Eisessig praktisch quantitativ.

Der verhältnismäßig geringe induktive Effekt der Sulfenyl-Gruppe erlaubt im Bereich der Amidine und verwandter Verbindungen einen Ersatz aller Wasserstoff-Atome durch solche Reste.

Die oxydative Verknüpfung von Mercapto-Gruppe und Amino-Gruppe zu Sulfenylaminen wurde von J. Kandler an Aminomercaptanen studiert. p-Methyl-o-aminomethyl-thiophenol (I) wird mit Jod im alkalischen Bereich zum 5-Methyl-1,2-benzisothiazol (II) oxydiert. Im Säuren führt die Oxydation zum Di-(o-aminomethyl-p-methylphenyl)-disulfid-dihydrohalogenid. Dieses disproportioniert beim Alkalisieren irreversibel in I und II. Reversible ist dagegen die Disproportionierung des Di-(o-methylaminomethyl-p-methylphenyl)-disulfides in p-Methyl-o-aminomethyl-thiophenol und 2,5-Dimethyl-1,2-benzisothiazolin (III); die Lage des Gleichgewichts hängt vom pH ab.

Bei der Oxydation von o-Amino-benzylmercaptan entstehen in weitem pH -Bereich Di-(o-aminobenzyl)-disulfid (IV) und 2,1-Benzisothiazol (V) nebeneinander in wechselndem Mengenverhältnis.

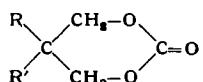
Sulfenylamine und bes. Sulfenylamidine können mit einigen N-Halogenamiden unter Austritt von Halogenwasserstoff bzw. entsprechenden Salzen kondensieren (Untersuchungen von B. Wedekind, B. Redies und K. Doerk). Geeignet sind z. B. Chloramin T, N-Bromamidine und -guanidine, N-Chlorcarbonamide. Hierbei bilden sich Verbindungen, die als Sulfinsäure-amid-imide aufgefaßt werden. Einige von ihnen gehen bei geeigneter Behandlung in die cyclischen Sulfin-triazine über¹⁾. [VB 143]

¹⁾ Chem. Ber. 87, 1079 [1954].

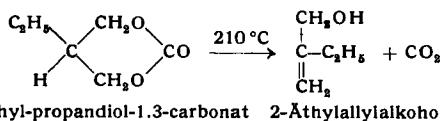
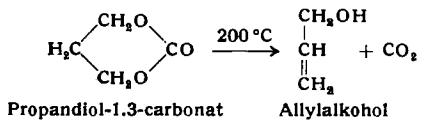
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden
am 7. November 1958 in Freiburg/Br.

H. SCHNELL, Krefeld-Uerdingen: *Chemie der Trimethylenoxyd-Verbindungen*.

Cyclische Carbonate vom Typ



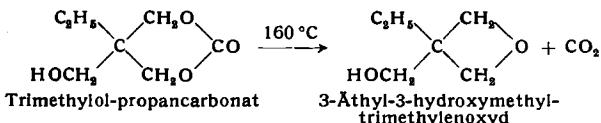
ergeben bei der thermischen Zersetzung in Anwesenheit basischer Katalysatoren unter Abspaltung von CO_2 Produkte, deren Natur im wesentlichen von der Art der Substituenten R und R' abhängt. Ist R und / oder R' = H, so entstehen ungesättigte Alkohole, z. B.:



Durch diese Reaktion ist eine Reihe ungesättigter Alkohole in hoher Reinheit leicht zugänglich geworden.

Die Carbonate von 1,3-Propylenglykol-Derivaten, deren C-Atom 2 keinen Wasserstoff und keine Hydroxymethyl- oder Hydroxyl-Gruppen trägt, sind bis zu hohen Temperaturen stabil. Untersucht wurden u. a. die cyclischen Carbonate des 2-Äthyl-2-chlormethyl-propandiols-1,3 und des Monoacetonkets des Pentaerythrits.

Ganz anders verhalten sich cyclische Carbonate von 1,3-Propylenglykol-Derivaten, die am C-Atom 2 ein oder zwei Hydroxymethyl-Gruppen tragen. Diese Carbonate zersetzen sich bereits bei 160°C unter dem Einfluß geringer Mengen alkalischer Katalysatoren und liefern in ausgezeichneten Ausbeuten die entsprechenden Trimethylenoxyd-Derivate, z. B.:



Da solche cyclischen Carbonate aus einer großen Zahl leicht zugänglicher polyfunktioneller Alkohole vom Typ des Trimethylopropans und Pentaerythrits durch Umsatz mit Kohlensäureestern, Chlorkohlensäureestern oder Phosgen in guter Ausbeute hergestellt werden können, ist mit dieser Reaktion ein neuer Weg in die bisher nur sehr wenig untersuchte Reihe der 4-gliedrigen cyclischen Äther erschlossen.

Durch Umsetzung dieser Trimethylenoxyd-Derivate an der freien Hydroxyl-Gruppe und anschließende Ringöffnung können z. B. definierte Monoester trifunktioneller Alkohole und Diester tetrafunktioneller Alkohole in hoher Reinheit hergestellt werden.

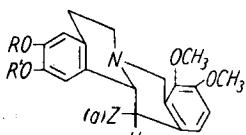
Die Polymerisation mit Friedel-Crafts-Katalysatoren führt über einen Polyadditionsmechanismus zu Polyäthern, die an der Kette freie Hydroxyl-Gruppen und als Endgruppe einen Trimethylenoxyd-Ring tragen. [VB 129]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 1. Dezember 1958

H. W. BERSCH, Braunschweig: *Stereochemie 4-substituierter Tetrahydro-berberine*.

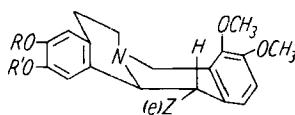
F. Bohmann fand bei zahlreichen Chinolizinen bzw. Chinolizidinen, daß bei trans-Ringverknüpfung im IR-Spektrum eine Bande bei $2700-2800\text{ cm}^{-1}$ auftritt, die bei cis-Ringverknüpfung fehlt. Damit lassen sich bei Annahme von Sesselformen in Verbindung



I R=R'=CH₃; Z=CH₃

III R+R'=CH₂; Z=CH₃

V R+R'=CH₂; Z=CH₂COOC₂H₅



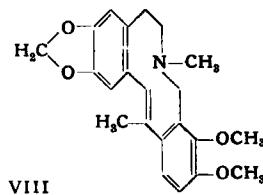
II R=R'=CH₃; Z=CH₃

IV R+R'=CH₂; Z=CH₃

VI R+R'=CH₂; Z=CH₂COOC₂H₅

VII R+R'=CH₂; Z=CH₂COOCH₃

mit Ergebnissen des Hofmann-Abbaus die Konfigurationen bzw. Konstellationen der Diastereomerenpaare Corydalin/Mesocorydalin und rac. 4-Methyl-tetrahydroberberin (Fp 212 °C)/rac. 4-Methyl-tetrahydroberberin (Fp 112 °C) erschließen. Corydalin besitzt Formel I, rac. 4-Methyl-tetrahydroberberin (Fp 212 °C) III, Mesocorydalin II und 4-Methyl-tetrahydroberberin (Fp 112 °C) IV.



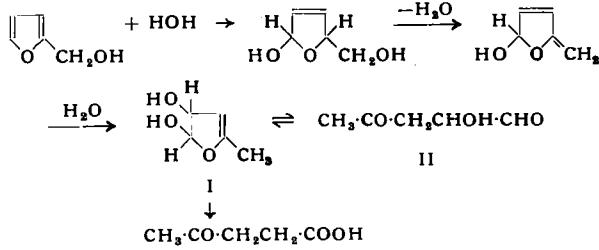
Es wurden die III und IV entsprechenden 4-Carbäthoxymethyl-tetrahydroberberine V und VI aufgebaut. Bei Chromatographie an Al_2O_3 läuft V schneller als VI und unter gleichen Bedingungen wird V zu 16 %, dagegen VI zu 96 % verseift, was mit der Regel übereinstimmt, daß Carbonsäureester in axialer Stellung schneller laufen und schlechter verseifen als in äquatorialer Anordnung. V ergab beim Hofmann-Abbau durch thermische Zersetzung der quartären Base unter Decarboxylierung zu ~ 25 % eine Base, die bei gleicher Summenformel wie VIII, das aus II beim Hofmann-Abbau entsteht, nicht mit VIII identisch war, doch stimmten die Hydrierungsprodukte beider Desbasen nach jeweiliger Aufnahme von 1 Mol H_2 überein. Aus Ester VI entstand über sein Jodmethylester bei thermischer Zersetzung der quartären Base zu ~ 25 % der Ester VII. Demnach verseift zunächst der Äthylester und die gebildete Säure wird durch die methylierende Wirkung der quartären Base in den Methylester verwandelt. [VB 144]

MPI für Medizinische Forschung Heidelberg
am 15. Dezember 1958

L. BIRKOFER, Köln: *Neue Untersuchungen über die Aufspaltung des Furanringes. Studien zur Lävulinsäurebildung aus Hexosen*.

In früheren Untersuchungen¹⁾ wurde die Spaltung von Furfurylalkohol zu Lävulinsäure mit methanolischer Salzsäure untersucht und der Mechanismus dieser Reaktion geklärt. Im Hinblick auf die Umwandlung von Hexosen in Lävulinsäure durch wäßrige Mineralsäure studierte Vortr.²⁾ die Hydrolyse des Furfurylalkohols auch mit wäßriger Mineralsäure.

Im Gegensatz zu früheren Bearbeitern³⁾, die bei dieser Reaktion nur Harze erhielten, gelang es, definierte Verbindungen zu gewinnen. So konnte Vortr. 2,2'-Difurylmethan, Difurfurylather, 2-Hydroxymethyl-5-furfurylfuran, 2-Hydroxymethyl-5-(5'-furfurylfuryl)-furan und das bisher noch unbekannte 4,5-Dihydroxy-4,5-dihydrosilvan (I) isolieren. I wurde hydriert zu 1,2,4-Pantantriol gespalten. Durch Einwirkung von Mineralsäure kann I in Lävulinsäure übergeführt werden. Aus I entsteht mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin das Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des ebenfalls noch nicht beschriebenen α -Hydroxy-lävulinaldehyds (II). In methanolischer Säure wurde I in α -Methoxy-lävulinaldehyd umgewandelt.



Die Isolierung von I als Zwischenprodukt der wäßrig-sauren Hydrolyse des Furfurylalkohols beweist, daß diese Reaktion im selben Sinne verläuft wie die Furfurylalkohol-Spaltung mit methanolischer Salzsäure, bei der 4,5-Dimethoxy-4,5-dihydrosilvan¹⁾ als Zwischenverbindung entsteht. I nimmt bei der Überführung von Furfurylalkohol in Lävulinsäure eine zentrale Stellung ein. Das von A. P. Dunlop und F. N. Peters⁴⁾, sowie von K. G. Lewis⁵⁾ diskutierte 2,5-Dihydroxy-2,5-dihydrosilvan spielt als Zwischenprodukt der Furfurylalkohol-Hydrolyse keine Rolle. [VB 148]

¹⁾ L. Birkof er u. R. Dutz, Liebigs Ann. Chem. 608, 7 [1957].

²⁾ L. Birkof er u. F. Beckmann, ebenda, im Druck.

³⁾ E. Erdmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1856 [1902].

⁴⁾ A. P. Dunlop u. F. N. Peters: The Furans, Reinhold Publ. Co., New York 1953, S. 646.

⁵⁾ K. G. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1957, 531.

GDCh-Ortsverband Marl

am 29. Oktober 1958

G. V. SCHULZ, Mainz: *Verzweigungsreaktionen und Molekulargewichtsverteilungen bei Polymerisationsreaktionen.*

Dem klassischen Mechanismus der Radikalpolymerisation (Start, Wachstum und Abbruch der Ketten) entsprechen ein streng linear gebautes Polymermolekül und eine bestimmte Verteilung der Molekulargewichte, die man als Normalverteilung bezeichnen kann. Es wurden Vorgänge besprochen, die zu Veränderungen dieser Faktoren führen. Ionenpolymerisationen die ohne Abbruch- und Übertragungsreaktion ablaufen, können zu außerordentlich engen Verteilungen führen. Geringe Mengen abbrechender und übertragender Stoffe setzen die Einheitlichkeit herab und führen zu sehr verschiedenartigen Verteilungen (z. B. mit mehreren Maxima). Bei Radikalpolymerisationen spielen Kettenübertragungen mit Übergang eines Wasserstoff-Atoms eine erhebliche Rolle. Auf Grund von Überlegungen über die Resonanzstabilisierung der hierbei verschwindenden und entstehenden Radikale lassen sich die Stellen im Makromolekül angeben, an welchen zu Verzweigungen führende Übertragungsschritte stattfinden. Bei größerer Häufigkeit dieser Schritte kann die Verteilung so breit werden, daß verschiedene Methoden der Molekulargewichtsbestimmung überhaupt nicht mehr vergleichbare Molekulargewichte geben, da sie auf ganz verschiedene Bereiche der Verteilungsfunktion ansprechen. [VB 140]

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg

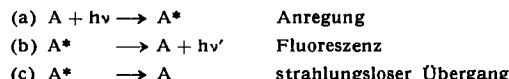
Tübingen, am 14. November 1958

E. J. BOWEN, Oxford: *Viscositäts- und Temperatureffekte bei der Fluoreszenz von Lösungen.*

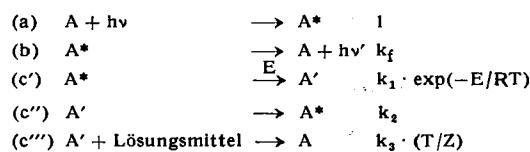
Die Fluoreszenz-Quantenausbeute $F = \frac{\text{emittierte Quantenzahl}}{\text{absorbierte Quantenzahl}}$ nimmt allgemein bei Temperaturniedrigung zu¹⁾. Mit den Hg-Linien bei 3650 Å wurde F an ca. 10⁻⁴-molaren Lösungen substituierter Anthracene in zahlreichen organischen Solventien im Gebiet von -70 °C bis +70 °C bestimmt, in dem weder Konzentrationslöschung noch Dimerisierung auftritt. Änderungen von Extinktionskoeffizienten, Bandenform, Konzentration und Brechzahl wurden bei der Auswertung berücksichtigt, (Standard: Benzol, F = 0,28). Bei 9- und 9,10-substituierten Anthracenen können die F-Werte als Funktion der absoluten Temperatur T angenähert durch

$$1/F - 1 = k \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

dargestellt werden. Diese Formel erhält man aus der Annahme, daß ein strahlungloser Übergang (Aktivierungsenergie E) mit dem temperaturunabhängigen Fluoreszenzübergang konkurriert nach:



Die so erhaltenen Werte von E und k, die Stoffkonstanten sein sollten, steigen mit der Zähigkeit des Lösungsmittels merklich an. Eine mögliche Deutung dafür gibt das erweiterte Schema:



k_i = Geschwindigkeitskonstanten. Z = Zähigkeit

A' ist hierbei das Berührungsgebiet der Potentialflächen von A* und A, dessen Erreichen Voraussetzung für den strahlunglosen Singulett-Singulett-Übergang ist²⁾. Hieraus erhält man die Formel

$$1/F - 1 = \frac{k_1}{k_f} \cdot \exp(-E/RT) \cdot \frac{T}{Z} \cdot (k_2/k_3 + T/Z) \quad (2)$$

mit gegen das Lösungsmittel fast invariantem T und k₁/k_f.

Die angegebenen Formeln liefern F → 1 für T → 0, was bei den 9,10-substituierten Anthracenen auch aus der Extrapolation der Meßwerte erhalten wurde. In den Seitenringen substituierte Anthracene zeigen dagegen fast temperaturunabhängiges F um 0,2. Dies läßt sich durch die zusätzliche Annahme einer zweiten, ohne merkliche Aktivierungsenergie verlaufenden Art der Ver-

¹⁾ E. J. Bowen u. F. Wokes: *Fluorescence of Solutions*, Longmans, London 1953.

²⁾ Th. Förster: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 88.

nichtung von A* erklären, wobei an einen Singulett-Triplett-Übergang zu denken ist. Statt (1) erhält man dann

$$1/F - 1 = k \cdot \exp(-E/RT) \text{ mit } K > 1 \quad (3)$$

Für Acridin in Wasser-Äthanol-Mischungen z. B. wächst K stark mit dem Molenbruch des Äthanols an. In absolutem Äthanol fluoresziert Acridin entgegen der weitverbreiteten Ansicht nur sehr schwach. Hier ist also ein starker Anteil von Singulett-Triplett-Übergängen anzunehmen. [VB 133]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 8. Dezember 1958

B. REUTER, Berlin: *Über das System Blei/Sauerstoff.*

Die zwischen Pb₃O₄ und PbO₂ liegende nichtstöchiometrische Phase PbO_x mit den Phasengrenzen PbO_{1,42} und PbO_{1,58} ist zu gänglich durch thermischen Abbau von PbO₂ im Vakuum oder — noch bequemer — durch Oxydation von rotem PbO mit Sauerstoff. Nach Reuter und Töpfer muß man bei beiden Methoden unterhalb 320 °C arbeiten und die Gegenwart von Pb₃O₄-Kristallkeimen sorgfältig vermeiden, da andernfalls Pb₃O₄ gebildet wird, das offenbar auch bei niedrigen Temperaturen die stabile Phase ist. Das metastabile PbO_x entsteht nur deshalb, weil die Keimbildungsgeschwindigkeit des Pb₃O₄ im Vergleich zu der des PbO_x zu gering ist.

Während beim Behandeln von Pb₃O₄ mit Säuren normales tetragonales PbO₂(β-PbO₂) zurückbleibt, zerfällt PbO_x mit Essigsäure unter bestimmten Voraussetzungen in Blei(II)-acetat und das rhombische α-PbO₂¹⁾.

Die genetischen Beziehungen zwischen α-PbO₂, PbO_x und rotem PbO haben offenbar kristallchemische Gründe: α-PbO₂ kristallisiert in einem verzerrten Fluorit-Gitter²⁾. Die Struktur des PbO_x hat nach Byström³⁾ Ähnlichkeit mit der des kubischen Sb₂O₃ (Senarmontit) und Bi₂O₃, die sich gleichfalls von einem Fluorit-Gitter ableiten läßt, in dem ein Viertel aller Anionenplätze unbesetzt ist. Schließlich läßt sich auch die Struktur des roten PbO auf ein Fluorit-Gitter zurückführen, in dem die Hälfte der Anionenplätze vakant ist²⁾.

Nach Byström³⁾ bestehen beim PbO_x geringfügige Strukturunterschiede zwischen einem monoklinen α-PbO_x ($x > 1,50$) und einem rhombischen β-PbO_x ($x < 1,50$). Andererseits beschreibt Katz⁴⁾ die Struktur des PbO_x durch eine lückenlose Reihe pseudo-kubischer Mischkristalle, deren Abweichungen von der kubischen Symmetrie bei der Zusammensetzung PbO_{1,50} ein Minimum haben.

Es ist daher anzunehmen, daß PbO_{1,50} die „Idealzusammensetzung“ des PbO_x ist. Dann lassen sich α-PbO_x und β-PbO_x als Bereiche begrenzter Mischbarkeit dieses PbO_{1,50} einerseits mit α-PbO₂ (PbO_{1,50}–PbO_{1,58}) und andererseits mit rotem PbO (PbO_{1,50}–PbO_{1,42}) deuten⁵⁾. Die geringen strukturellen Unterschiede zwischen α-PbO_x und β-PbO_x sind auf Grund der sehr verschiedenen Zusammensetzung der Partner dieser beiden Mischkristallbereiche des PbO_{1,50} verständlich. [VB 149]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 7. November 1958

G. HILGETAG, Berlin-Adlershof: *Über alkylierende und acylierende Eigenschaften von Thiophosphaten.*

Thionophosphorsäure-ester mit mindestens einer Alkoxygruppe sind gute Alkylierungsmittel für nucleophile Substanzen. Eine einfache alkylierende Ester-Spaltung (Gl. 1) mit z. B. Dimethylsulfid, Thioharnstoff und tert. Aminen (= \bar{B} in Gl. 1) erfahren allerdings in der Regel nur die Alkyl-di-arylhionophosphate, wobei sich ein Anion bildet, das erst unter energischen Bedingungen gemäß Gl. 2 durch das eigene komplexe Onium-Kation zum Thiolester rückalkyliert wird. Trialkyl- und Dialkylarylhionophosphate setzen sich demgegenüber speziell mit Dimethylsulfid und Thioharnstoff auch unter relativ milden Bedingungen sofort über Gl. 1 und 2 hinaus nach Gl. 3 zu Salzen mit eindeutiger Thiol-Struktur im Anion um. Das dabei intermedial gebildete Thionophosphat entsteht in einzelnen Fällen nach einem von Gl. 2 abweichenden Mechanismus, nämlich dadurch, daß als Alkyl-Donator für das Thionophosphat-Anion der Gl. 1 der vorgelegte Thionoester fungiert (Gl. 4), wobei das zum Thiolester alkylierte Anion reproduziert wird. Diese Reaktionsfolge kann sich im Sinne einer Kettenreaktion so oft wiederholen, bis der sich anreichernde

¹⁾ A. I. Saslawski, J. D. Kondraschow u. S. S. Tolkatschew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 75, 559 [1950].

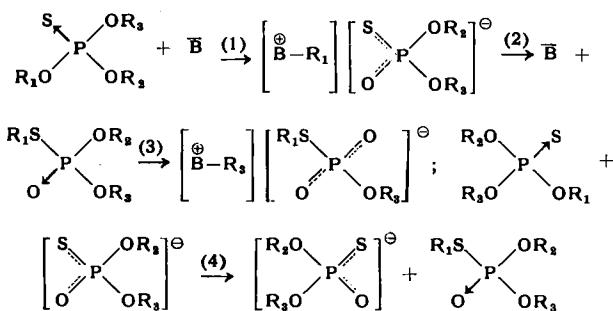
²⁾ H. Bode u. E. Voss, Z. Elektrochem. 60, 1053 [1956].

³⁾ A. Byström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 20, No. 11 [1945].

⁴⁾ T. Katz, Ann. Chimie [12], 5, 5 [1950].

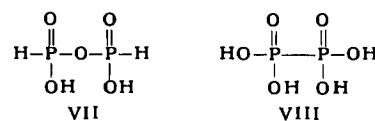
⁵⁾ B. Reuter, unveröffentl.

Thiolester, der ein noch besseres Alkylierungsmittel als das Thionophosphat ist, – in Konkurrenz mit seiner alkylierenden Spaltung durch B^- gemäß Gl. 3 – das Thionophosphat-Anion zum Thiophosphat alkyliert.



Die Umlagerung von Thionophosphaten in die isomeren Thiophosphate bei höheren Temperaturen ist als eine intramolekulare verlaufende alkylierende Ester-Spaltung aufzufassen. Komplikationen entstehen dabei in der Reihe der Trialkyl- und Dialkylaryl-thionophosphate dadurch, daß die primär entstehenden Thiolester quasi bifunktionell sind. Sie können mit ihren mindestens einmal im Molekül vorhandenen Alkoxy-Gruppen als Alkyl-Donatoren, ebenso aber auch mit ihrer Alkylmercapto-Gruppe als Acceptor fungieren. Sie unterliegen deshalb mit elektrophilen Reaktionspartnern, also auch mit sich selbst, einer acylierenden Esterspaltung, so daß das dabei auftretende Phosphoryl-Kation die Bildung kondensierter Phosphate¹⁾ verursacht. [VB 137]

Durch das Bestehen von P-P- und P-O-P-Säuren sind zahlreiche Isomeriemöglichkeiten gegeben; beispielsweise ist die Säure I mit ihrer Bruttoformel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ der Säure VII isomer. Die



Säure II mit ihrer Bruttoformel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ist der von Salzer gefundenen Unterphosphorsäure VIII isomer. Die isomeren Säuren sind durch ihre Eigenschaften stark unterschieden. [VB 125]

Steine- und Erden-Tag 1958

Die Tagung vom 27. bis 28. Oktober 1958 in Clausthal wurde vom Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal in Verbindung mit dem Institut für Gesteinshüttenkunde der T. H. Aachen veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

P. SCHROTH, Aachen: Untersuchungen über särefeste Steine.

Verschiedene särefeste Steine (saure, halbsaure und solche mit SiC-Zusatz) wurden chemisch und röntgenographisch auf ihre Kristall- und Glasphase untersucht und ihre Widerstandsfähigkeit gegen 70 proz. Schwefelsäure, 20 proz. Salzsäure, 80 proz. Essigsäure, 80 proz. Phosphorsäure und 10 proz. Ammoniumhydroxulf-Lösung bestimmt. Dabei wurden die nach DIN 4092 geforderte Temperatur und Versuchsduer eingehalten, die Korngröße jedoch variiert. Nach jeder Säurebehandlung wurde die Menge des Gelösten und die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmt. Gefunden wurde eine Sonderstellung des Schwefelsäureangriffs; durch ihn wird eine teilweise Auflösung des Mullits bewirkt. Saure Steine mit geringen Mullitgehalten, sowie solche, bei denen ein Teil der Schamotte durch SiC ersetzt wurde, verhalten sich günstiger. Die Unterschiede in der Resistenz der verschiedenen Steinarten gegen die anderen Säuren, vor allem der Ammoniumhydroxulf-Lösung, sind dagegen gering, da bei diesen der Mullit nicht angegriffen wird.

M. BUNTBACH, Aachen: Reaktionen im System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Dolomit (99,6 proz.) wurde zwischen 1000 °–1450 °C mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (Quarz) und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verschieden lange gebrannt und die Reaktionsprodukte röntgenographisch bestimmt. – Zunächst entstehen kalkärmerre Ca-Aluminat ($\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) sowie Dicalciumferrit, aus diesen bilden sich sekundär Tricalciumaluminat und $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (je nach dem Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ in der Ausgangsmischung) bzw. Tetracalcium-aluminatferrit. Ca-Silicate bilden sich nur dann, wenn bereits alles Al_2O_3 und Fe_2O_3 gebunden ist und noch überschüssiges CaO vorliegt. Das MgO aus dem Dolomit liegt bis 1100 °C vorwiegend als Periklas vor; zwischen 1000 ° und 1200 °C entstehen Melilit-Mischkristalle, die sich bei höheren Temperaturen in Spinell und Tricalciumaluminat zersetzen; außerdem entsteht bei hohen Temperaturen Magnesioferrit.

L. ZAGAR, Aachen: Über den Einfluß der Textur auf die Verschlackungsvorgänge an feuerfesten Baustoffen.

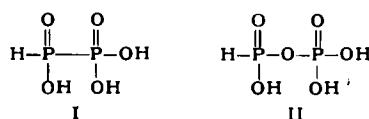
Es wurden das Ausmaß und die Geschwindigkeit studiert, mit der ein feuerfestes Material von einer Schmelze infiltriert wird. Ausgehend von theoretischen Überlegungen wurde eine Formel abgeleitet, in der alle Faktoren, die den Tränkungsvorgang beeinflussen, in einem funktionellen Zusammenhang erscheinen. Die Tränkungsgeschwindigkeit entspricht einem $1/t$ -Gesetz ($t = \text{Zeit}$). Der dabei auftretende Proportionalitätsfaktor setzt sich aus drei Teilen zusammen: Der Texturanteil enthält den Einfluß der Kapillarenform und -gestalt, der durchströmmbaren Porosität, des Kapillarendurchmessers und der Größenverteilung der Kapillaren. Der Beweglichkeitsanteil des Koeffizienten setzt sich aus der Oberflächenergie und der Viscosität der Schmelze zusammen. Der dritte Teil des Tränkungskoeffizienten berücksichtigt die Adhäsionsintensität zwischen der festen und der flüssigen Phase. Da alle einzelnen Faktoren in getrennten Versuchen für sich ermittelt werden können, ist es möglich, den gesamten Tränkungskoeffizienten für ein bestimmtes Phasenpaar und bei einer bestimmten Temperatur vorauszuberechnen. Die auf diese Art ermittelten Werte wurden den experimentell gefundenen gegenübergestellt, wobei eine gute Übereinstimmung festzustellen ist. Die Gesetzmäßigkeit zeigt, daß die Textur des porösen Körpers den größten Einfluß auf den Tränkungsvorgang hat.

GDCh-Ortsverband Heidelberg

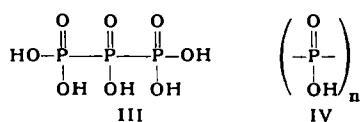
am 25. November 1958

B. BLASER, Düsseldorf: Phosphorsäuren niederer Oxydationszahl.

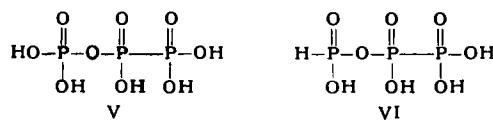
Gemeinsam mit K.-H. Worms wurden die Reaktionen der diphosphorigen Säure (I)²⁾ und der Iso-unterphosphorsäure (II)³⁾ bearbeitet. Konz. Alkalilaugen ergeben bei erhöhter Temperatur mit I unter Wasserstoff-Entwicklung in hoher Ausbeute



Unterphosphorsäure. Oxydation des roten Phosphors in alkalischer Suspension mit Hypochlorit oder Hypobromit führt zu den Alkalisanalen der Säuren III und IV⁴⁾.



III kann auch durch Oxydation des farblosen Phosphors, durch Oxydation des roten Phosphors in saurer Lösung und aus Hydrolysaten des Phosphortribromids gewonnen werden. IV hat Ringstruktur. Die Säure V wird durch Oxydation von III und IV, ferner durch Oxydation der Säure VI und durch Phosphorylierung



von Unterphosphorsäure mit Phosphoroxychlorid oder Monoamido-phosphorsäure gewonnen. VI bildet wohlkristallisierte Salze.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Phosphor auch in den Säuren niederer Oxydationszahl stets in der Gruppe $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ vorkommt, und daß die Koordinationszahl des Phosphors 4 ist, sind 6 Säuren mit 2 Phosphor-Atomen in der Moleköl, von denen nunmehr 5 bekannt sind, und 10 Säuren mit 3 Phosphor-Atomen in der Moleköl, von denen nunmehr 4 bekannt sind, möglich.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 205 [1957].

²⁾ Chem. Ber. 86, 563 [1953].

³⁾ Diese Ztschr. 67, 409 [1955].

⁴⁾ Ebenda 68, 583 [1956].

H. D. BARTHOLOMÄ, Aachen: *Veränderung der Struktur und der Eigenschaften von Tonmineralien bei Mahleinwirkungen.*

Vortr. berichtet über den Einfluß des Mahlvorganges auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Kaolinit und Montmorillonit. Es überlagern sich dabei die Kornzer teilung, eine Gitterverzerrung bzw. -zerstörung. Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß das Gitter des untersuchten Montmorillonits nach etwa 750 h Mahldauer, das des Kaolinites nach etwa 650 h praktisch vollständig zerstört war. Als Maß für den Fortschritt der Mahlung wurde die Salzsäurelöslichkeit eingeführt. Mit zunehmender Mahlung wächst die Löslichkeit von Al_2O_5 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 und MgO ständig; am Ende bleibt fast nur amorphe Kieselsäure als Salzsäurerückstand. Für CaO bleibt die Säurelöslichkeit konstant. Mit zunehmender Mahlung war für beide Tonmineralien die Austauschfähigkeit für Ca^{2+} abnehmend, für Na^+ gleichbleibend und für Mg^{2+} und K^+ (letzteres nur für den untersuchten Kaolinit) steigend. Für die Austauschbarkeit des NH_4^+ war die Tendenz beim Montmorillonit fallend, beim Kaolinit zunächst steigend, dann wieder fallend. Für die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Mahldauer (nach der BET-Methode bestimmt) wurde für Kaolinit ein dem Basenaustausch analoger Verlauf festgestellt.

H. LEHMANN, Clausthal: *Untersuchungen über das Fließverhalten tonmineralhaltiger Suspensionen.*

Ein Strukturviscosimeter vom Couette-Typ wurde zur Messung der „Viscosität“ tonmineralhaltiger Suspensionen insbesondere im Bereich kleiner Geschwindigkeitsgefälle weiterentwickelt. Rohstoffe mit verschiedenen Tonmineralen und mehrere Gießmassen aus der keramischen Industrie wurden untersucht. Soda und Wasserglas dienten als Peptisationsmittel und Quebracho-Extrakt als organisches Schutzkolloid.

Die Messungen ergaben Werte, die in einer tonmineral-haltigen Suspension wirkenden Kräfte erkennen lassen und zur Aufstellung einer Arbeitshypothese über den Mechanismus der „Tonverflüssigung“ führten. Es wird die Ausbildung von mehreren Potentialmaxima und -minima als Resultierenden zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften um ein Tonmineralteilchen in der Suspension angenommen. Da Gitterstörungen, die zu Ionenanlagerung Anlaß geben können, an den Rändern der plättchenförmigen Tonmineralpartikeln häufiger auftreten als auf den Plättchenoberflächen, ergibt sich für die Äquipotentialflächen in der Umgebung eines Tonmineralteilchens konkav Gestalt. Diese konkav Form der Äquipotentialflächen ist einerseits bei Dreischichtmineralen ausgeprägter als bei Zweischichtmineralen und tritt andererseits um so stärker auf, je dünner das Plättchen im Vergleich zur Größe der Basisfläche ist.

Diese Vorstellung vermag das unterschiedliche Fließverhalten der einzelnen Tonminerale zu deuten und die „Kartenhausstruktur“ thixotroper Gerüste sowie deren Stabilität auch bei fortgeschreitendem Entzug des Dispersionsmittels. An Stelle des Begriffes „Strukturviscosität“ wird „bildsames Fließen“ vorgeschlagen.

Für die Tonminerale und die Wirkungsweise der Peptisationsmittel zeigten sich charakteristische Unterschiede. Der optimale Elektrolytgehalt einer tonmineral-haltigen Suspension ist nicht nur von den verschiedenen Mineralkomponenten und deren Korngrößen, sondern auch vom Wassergehalt der Suspension abhängig.

Die ermittelten Fließkurven ergaben: Durch die Bestimmung des Anfangsmaximums und -minimums kann der Grad der Thixotropie und dessen zeitabhängige Veränderung erfaßt werden. Die mittlere Schubspannung kann als Maß für alle das bildsame Fließen bedingenden Kräfte angesehen werden. Die Differenz $\Delta \tau$ zwischen der bei steigendem und fallendem Geschwindigkeitsgefalle (D) gemessenen Schubspannung zeigt an, ob in der Suspension anziehende oder abstoßende Kräfte vorherrschen, d. h., ob die Suspension zu Sedimentation und Koagulation neigt oder ob sie stabil und optimal verflüssigt ist. Die Steigung der Kurven und die Regelmäßigkeit ihres Verlaufs lassen Rückschlüsse auf die Stabilität der Suspensionen und die Tendenz zur zeitabhängigen Veränderung des bildsamen Fließens zu. Der Anlaßwert kann für das ruhende und das bewegte System bestimmt werden.

S. KIENOW, Dortmund: *Über das Verhalten des Eisenoxyds in Schmelzen des Systems SiO_2 – Al_2O_3 – Fe_2O_4 .*

Es wird eine neuartige Kristallisierungsform des Mullits beschrieben, die bei langsamem Abkühlen von Schmelzen durch orientierte Verwachsungen von Mullit mit Magnetit entsteht. Sie bildet sich nur aus Schmelzen mit dem Gewichtsverhältnis SiO_2 : Al_2O_3 = 2:1 bis 1,4:1, also bei starkem SiO_2 -Überschuß. Die kieselsäurereiche Teilschmelze erstarrt meist glasig, aus der eisenoxyd-reichen scheiden sich Normalmullit und Magnetit getrennt aus. Bei niedrigem Eisenoxydgehalt (~ 10 %) scheidet sich auf den Mullitnadeln ein dünner Saum von Magnetit ab. Bei 20 bis 40 % Eisenoxyd-Gehalt tritt an die Stelle des wirren Filzes von Mullitnadeln eine Kristalli-

sation von einem Zentrum oder mehreren Zentren aus in radialer Richtung, die zur Bildung ungewöhnlich großer, fächerförmiger Kristalle, ähnlich den Turmalinsonnen, führt. Zwischen den einzelnen Mullit-Nadeln scheiden sich dabei mit nach außen zunehmender Breite Magnetikkristalle, meist in charakteristischer Skelettstruktur, aus.

Die Ursache ist darin zu suchen, daß durch die Eisenoxyd-Beimengung die Keimbildungsarbeit des Mullits und die Viscosität der Schmelze stark vergrößert werden. Die hohe Keimbildungsarbeit hat zur Folge, daß bei Übersättigung der Schmelze nur sehr wenig Keime entstehen, die dann zu großen Kristallindividuen anwachsen. Die hohe Viscosität bewirkt, daß sich die zunächst einheitlichen Kristalle an den Enden aufzweigen und getrennt weiterwachsen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze gering ist. Die Mullit-Kristalle sind gewöhnlich dunkel gefärbt, weil sie die Höchstmenge Eisenoxyd aufgenommen haben.

G. TRÖMEL und **O. KRIESENT**, Düsseldorf: *Zur Kenntnis der α - \rightarrow β -Umwandlung des Cristobalits (mit Vorführung eines Films).*

Die α - β -Umwandlung wurde an reinstem und gut kristallisiertem Cristobalit mikrokalorimetrisch und optisch im Heizmikroskop untersucht. Die Mengenkurve der Umwandlung ist ein *Gaußsches Fehlerintegral* gleicher Breite für Hin- und Rückumwandlung. Das erlaubt eine genaue Festlegung der Hysterese. Teilweise Umwandlung beim Abkühlen ergab für die Rückumwandlung die gleiche Mengenkurve wie nach vollständiger Umwandlung. Dies läßt sich mit allen integral messenden Verfahren nicht deuten. Deshalb wurde das Umwandlungsverhalten von einer großen Anzahl einzelner Kristalle unter dem Heizmikroskop untersucht. Die statistische Auswertung stimmt mit der kalorimetrischen Messung überein. Zwischen den oberen und unteren Umwandlungstemperaturen T_o und T_u der Gesamtheit von einzelnen Kristallen besteht keine Korrelation.

H. URBAN, Clausthal und **SIGRID URBAN**, Münster: *Porenraumbestimmung im sublichtmikroskopischen Bereich.*

1956 ist es gelungen, die Ultramikrotomtechnik auch auf mineralische Objekte anzuwenden¹⁾. Das Objekt wird in ein Gemisch von Methacrylsäure-butylester und Methacrylsäure-methylester eingebettet und nach Erhärtung so mit einem Ultramikrotom geschnitten, daß es elektronenmikroskopisch untersuchbar ist.

Eine Porenraumbestimmung ist möglich, weil das bei der Einfüllung in die Poren eingedrungene Estergemisch Elektronenstrahlen wesentlich geringer absorbiert als das Probematerial selbst. Um den Porenraum quantitativ zu erfassen, muß eine größere Anzahl von Schnitten in verschiedenen Richtungen durch das Präparat gelegt werden. Die Aufnahmen werden mittelbar über die Schnittphotographien ausgewertet.

R. OPPITZ, Clausthal: *Über den Einfluß von Humus auf die quantitative röntgenographische Mineralanalyse.*

Röntgenographische Untersuchungen an humosen Tonen hatten ergeben, daß die Kaolinitgehalte im Vergleich zu den aus der chemischen Analyse umgerechneten Werten zu niedrig bestimmt wurden. Versuche an Mischungen von Tonmineralen mit Torfmehl zeigten eine deutliche von der Torfmehlkomponente hervorgerufene selektive Schwächung der Kaolinit-Basisinterferenzen. Der Humusgehalt eines Tones muß daher bei quantitativen Röntgenanalysen in Rechnung gestellt werden.

R. GÜNTHER, Clausthal: *Versuch der Herstellung von Barium-Sonderzementen.*

Es wurde versucht, das Calciumoxyd des Portlandzementes gänzlich durch BaO zu ersetzen. Als Rohstoffe wurden chemisch reines Bariumcarbonat (BaCO_3), ein eisenarmer Bauxit, Quarzmehl (Dörentrup) und Kiesabbrand verwendet, die in bestimmten, gut homogenisierten Mischungsverhältnissen in einem Kohlegrillwiderstandsofen EV 16 zwischen 1610 ° und 1620 °C gebrannt wurden. Eine längere Haltedauer der Temperaturen war für die Bildung der Klinkerminerale günstig.

[VB 131]

¹⁾ G. Pfefferkorn, H. Themann u. H. Urban: Anwend. d. Mikrotom-schnitt-Technik auf elektronenmikroskop. Mineraluntersuchungen. Proc. Stockholm Conference on Electron Microscopy; vgl. diese Ztschr. 68, 757 [1956].

Berichtigung

In dem Vortragsreferat von P. Pino und Mitarbeitern, Angew. Chem. 70, 599–600 [1958], ist die absolute Linkskonfiguration des optisch aktiven Kohlenstoffatoms durch (S) auszudrücken. Es sollte also heißen: Tri-(S)-2-methyl-butyl-aluminium, (S)-2-Methyl-butanol-1, (S)-1-Chlor-2-methylbutan, Tri-(S)-2-methyl-butyl-aluminium.

G. Dall'Asta