

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H.,  
Dortmund-Eving.

Vortragssitzung am 16. Oktober 1941.

Prof. Dr. H. Kraut, KWI. f. Arbeitsphysiologie, Dortmund:  
Die Aussichten der Synthese von Nahrungsmitteln.

Zuerst ist die Frage zu beantworten, welche chemischen Verbindungen überhaupt als Nährstoffe verwendbar sind. Vor 50 Jahren mögen noch manche Leute geglaubt haben, man könne auch auf dem Ernährungsgebiet die von der Natur produzierten Verbindungen übertreffen und wirksamere, z. B. energiereichere Nährstoffe herstellen. Diese Anschaunung hat sich als völlig irrig erwiesen, wenn man von solchen Mitteln absieht, die das bloße Hunger- und Durstgefühl stillen. Jedes Abrücken vom natürlichen Ernährungssystem ist unmöglich, weil nur diejenigen Verbindungen als Nährstoffe verwendbar sind, die in den Stoffwechsel der Zellen eingehen, zu deren Aufbau, Erhaltung und Energieumsatz beitragen und sie in geeigneter Ausscheidungsform wieder verlassen. Im Gegensatz zu Bakterien und Pflanzen können höhere Lebewesen nur die von der Pflanze stammenden drei Nährstoffgruppen, Kohlenhydrate, Fette und Eiweißkörper oder deren Vorstufen in den Stoffwechsel aufnehmen, wozu noch die Vitamine kommen.

Die zweite Frage ist, in welcher Form die synthetisch hergestellten Nährstoffe gegeben werden müssen. Da der Körper bei der Verdauung Polysaccharide zu einfachen Zuckern, Fett zu Fettsäuren und Glycerin, Eiweiß zu Aminosäuren abbaut, können, wenigstens soweit es sich um Zulagen zu einer sonst aus den üblichen Nahrungsmitteln bestehenden Kost handelt, unbedenklich die einfachen Bausteine gegeben werden, was für jede der drei Gruppen durch besondere Untersuchungen nachgewiesen wurde. Es ist sogar möglich, Vorstufen der natürlich vorkommenden einfachen Bausteine darzurichten, wenn diese dann im Zellstoffwechsel in die eigentlichen Baustoffe übergehen können.

Die eigentliche Frage nach den Aussichten der Nahrungsmittelsynthese ist dahin zu präzisieren: An welcher Stelle im gesamten Aufbau unserer Ernährung ist das Einschalten künstlich hergestellter Verbindungen möglich und zweckmäßig?

Bei den Kohlehydraten sind dadurch Grenzen gesetzt, daß nur vier Zucker: d-Glucose, d-Mannose, d-Galaktose und d-Fructose verwendbar sind, weil der enzymatische Abbau zu Milchsäure, die allein erst oxydierbar ist, an eine bestimmte Konfiguration des Zuckers geknüpft ist. Vom technischen Gesichtspunkt aus gesehen, ist es aber sinnlos, solche Stoffe aufzubauen zu wollen, welche uns die Natur billigt zur Verfügung stellt. Deren Vorstufen, etwa Milchsäure oder Brenztraubensäure, wären zwar an sich geeignet, sind aber schwer in großen Mengen unterzubringen, weil sie starke Säuren sind, vielleicht über den Zusatz zum Silofutter.

Die Fettsynthese durch Paraffinoxydation ist grundsätzlich gelöst. Problematisch ist die Frage, ob man abweichend von den natürlichen Gegebenheiten statt Glycerinester auch andere Fettsäureester, wie z. B. Äthylester, verwenden soll, was möglich, aber im Hinblick darauf, daß die Bekömmlichkeit der Fettsäuren im Tierversuch durch Zusatz von Glycerin gesteigert wurde, unzweckmäßig erscheint.

In Tierversuchen, die von unserem Institut gemeinsam mit dem Treibstoffwerk der Zeche Rheinpreußen durchgeführt worden sind, wurde festgestellt, daß auch die aus niederen Fettsäuren — mit geradzähligen und ungeradzähligen Ketten von 6 bis 12 C-Atomen — hergestellten Fette vollkommen resorbiert und ausgenutzt werden. Nur schmecken die daraus hergestellten Fette bisher stark nach Hammelfett, weshalb sich Ratten und Hunde erst an das damit versetzte Futter gewöhnen mußten, wohingegen es von Schweinen ohne weiteres angenommen wurde. Da in der Butter Fettsäuren von  $C_4$ — $C_{12}$  bis zu 10% vorkommen, ließen sich möglicherweise durch deren Zusatz zu den synthetischen Fetten mit längeren Fettsäureketten diese in bezug auf Bekömmlichkeit butterähnlicher machen.

Seit längerem ist versucht worden, das Futtereiweiß zum Teil durch andere Stickstoffquellen zu ersetzen. Dies gelang bei Wiederkäuern sowohl in den Versuchen der I. G. Farbenindustrie A.-G. mit Harnstoff, als auch in denen der Gesellschaft f. Kohlentechnik mit Glykokoll, aber vermutlich deshalb, weil die Bakterien des Wiederkäuermagens die gebotene Stickstoffquelle zur Eiweißherstellung ausnutzen konnten. Nach den Versuchen von K. Thomas ist bekanntlich für die Säugetiere die Natur des gebotenen Nahrungseiweißes nicht gleichgültig. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es entbehrliche und lebensnotwendige Aminosäuren gibt. Vermutlich bilden letztere den begrenzenden Faktor bei der Ausnutzung der Eiweißnahrung. Aussichten auf praktische Verwirklichung hat nur die Synthese derjenigen Aminosäuren, von denen geringe Mengen das übrige Nahrungseiweiß besser ausnutzbar machen.

Die Synthese von Vitaminen ist das aussichtsreichste Gebiet der Nahrungsmittelsynthese. Während man sonst die Vitamine meist als Heilmittel verwendet, ist die Abgabe von C-Vitamin an Bergleute und Arbeiter der Eisenindustrie in den C-armen Wintermonaten

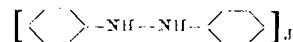
nicht als Heilmittelnahme, sondern als Verwendung eines synthetisch hergestellten Nahrungsmittels aufzufassen.

Dr. W. Klempt, Dortmund-Eving: Die Gewinnung von Thioharnstoff aus Rhodanammonium<sup>1)</sup>.

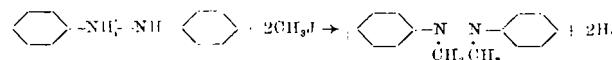
KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
Berlin-Dahlem. Colloquium am 4. November 1941.

A. Pongratz und K. Scholtis: Die Theorie der Benzidinumlagerung. (Vorgetragen von K. Scholtis.)

Das seinerzeit begonnene Studium der Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazobenzol<sup>2)</sup> wurde fortgesetzt und auf Dimethylhydrazobenzol und N-Monoacetyl- bzw. N,N'-Diacetyl-hydrazobenzol ausgedehnt, wobei neue Ergebnisse gewonnen wurden. Unter veränderten Reaktionsbedingungen ( $\frac{1}{2}$  h bei 100°, oder 45 min bei der Siedetemperatur des Methyljodids oder 1 h bei Raumtemperatur) konnte ein in Methyljodid unlösliches, in Wasser unter Zersetzung leicht lösliches kristallisiertes Zwischenprodukt isoliert werden, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



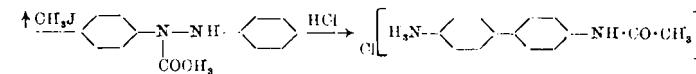
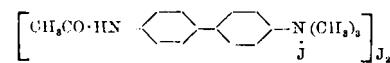
Es entsteht offenbar infolge des bei der Methylierung anderer Hydrazobenzolmoleküle abgespaltenen Jodwasserstoffs durch Anlagerung desselben an noch unveränderte Hydrazobenzolmoleküle, gemäß dem Schema:



wobei sich je zwei Moleküle Jodwasserstoff an ein Hydrazobenzolmolekül anlagern unter Bildung von Hydrazobenzoldihydrojodid. Bei der weiteren Einwirkung von Jodmethyl in der Hitze auf das isolierte Hydrazobenzoldihydrojodid entsteht Tetramethylbenzidindijodmethylat-tetrajodid, während das primär entstehende N,N'-Dimethyl-hydrazobenzol in weiterer Folge zur Bildung von Tetramethylbenzidindijodmethylat Anlaß gibt.

In trockenen Zustande ist das Hydrazobenzoldihydrojodid beständig, die wässrige Lösung hingegen erleidet Umwandlung zu Benzidin. Wie schon früher gezeigt wurde, gibt auch Dimethylhydrazobenzol bei länger dauernder Einwirkung von Methyljodid in der Hitze Tetramethylbenzidindijodmethylat-tetrajodid (neben einem entsprechenden Anteil von Tetraethylbenzidindijodmethylat); bei Zinnumtemperatur hingegen scheidet die methyljodidische Lösung bei längerem Stehen einen Körper ab, der in struktureller Hinsicht nicht einheitlich ist, dessen Analysenwerte aber sowohl auf ein Additionsprodukt aus 2 Molekülen Methyljodid und Dimethylhydrazobenzol als auch auf Tetraethylbenzidindihydrojodid hindeuten. Beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Säure und Ammoniak ließ sich aus dem Mischprodukt Tetramethylbenzidin isolieren.

Wir konnten schließlich noch zeigen, daß Benzidinumlagerung auch dann unter dem Einfluß von Methyljodid oder Mineralsäure bewirkt werden kann, wenn eine der Iminogruppen im Hydrazobenzol durch eine Acetylgruppe blockiert ist. So läßt sich N-Monoacetyl-hydrazobenzol mit Hilfe von Methyljodid in der Wärme zu Acetyl-dimethylbenzidindijodmethylat-dijodid umwandeln, mit konz. Salzsäure in der Kälte gewinnt man hierbei Monoacetylbenzidin



N,N'-Diacetyl-hydrazobenzol wird weder durch Methyljodid, noch durch konz. Säuren in der Kälte angegriffen; sowohl daraus als auch aus der Tatsache der Existenz von Salzen des Hydrazobenzols mit starken Säuren, folgern wir, daß die Benzidinumlagerung, wenn sie im sauren Medium vorgenommen wird, eine Ionenreaktion ist, wobei festzuhalten ist, daß die Umlagerung innerhalb des Kations erfolgt; wird sie durch Methyljodid bewirkt, so liegt offenbar eine Kryptionenreaktion vor.

Als eines der treibenden Momente wird die erhebliche Differenz der Energieinhalte beider Systeme angesehen ( $\Delta \cong 30$  kcal)

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Berliner Bezirksgruppe,

Berlin, den 28. November 1941.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Dir. Dr. F. Schütz, Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke: Aufschluß von Holz mit organischen Lösungsmitteln.

Organische Lösungsmittel schließen im allgemeinen ohne Zusatz von Mineralsäuren Holz nur langsam und unvollständig auf. Bei Verwendung von Essigsäure, Propionsäure oder Phenyllessigsäure ist der Einfluß der Dissoziationskonstante größer als derjenige des Siedepunktes; Glykolsäure, Milchsäure und Oxalsäure sind nur

<sup>1)</sup> Erscheint als Aufsatz Chem. Techn. 15, 1 [1942].

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 54, 286 [1941].

wenig geeignet. Der glatte Aufschluß mit 80%iger Monochloressigsäure oder mit Chlorhydrinen beruht nicht auf der Bildung von HCl bei der Reaktion, wie aus systematischen Untersuchungen über den Aufschluß von Fichten- und Buchenholz-Hackspänen mit Essigsäure verschiedener Konzentration unter Zusatz wechselnder Mengen HCl hervorging. Bei gleicher Temperatur (106—107°) wird hier trotz 6—8facher Kochzeit nicht die Reinheit der Caloressigsäurezellstoffe erreicht, und die Zuckerausbeute ist, besonders bei höheren HCl-Konzentrationen (über 1% vom Holzgewicht) wegen weiteren Zuckerzerfalls unbefriedigend. Ein eigentlicher Aufschluß findet erst von HCl-Mengen über etwa 0,5% statt. Dabei wird ein gewisser Anteil des HCl durch die Mineralbestandteile des Holzes verbraucht. Entgegen Angaben des Schrifttums läßt sich der Aschegehalt von Buchen- und Fichtenholz durch Extraktion mit heißem Wasser erheblich herabsetzen, wobei die basischen Bestandteile vorzugsweise entfernt werden; solche ausgelaugten Hölzer sind schon mit 0,2—0,3% HCl aufschließbar. Der Einfluß der Menge der basischen Mineralbestandteile auf die

Aufschließbarkeit mit Essigsäure-Wasser-HCl läßt sich durch Verwendung leicht hydrolysierbarer Chloride an Stelle kleiner Mengen HCl begegnen. Als besonders geeignet erwies sich  $MgCl_2$ . Durch Erhitzen mit einer Lösung von 15 g/l  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  in 90%iger Essigsäure auf 106° konnte in 55,5%iger Ausbeute ein Zellstoff mit 91,2%  $\alpha$ -Cellulose, 5,3% Holzgummi, 3,0% Pentosan und einem Polymerisationsgrad von 1500—1800 erhalten werden bei gleichzeitiger Bildung von 26,0% Lignin, 15,3% Zucker und 2,2% unbekannter löslicher Stoffe. Das anfallende hellfarbige Lignin ähnelt in seinen Eigenschaften den mit Chloressigsäure, Chlorhydrinen, Glykol und dgl. erhaltenen Präparaten. Bei mehrstufigem Aufschluß mit Essigsäure- $MgCl_2$  steigt der C-Gehalt der extrahierten Lignine (Fichte) mit fortschreitender Auslösung; der Methoxylgehalt liegt zwischen 13 und 14%. Die Essigsäure beteiligt sich anscheinend nicht an der Reaktion. Erhöhung der Essigsäurekonzentration über 90% bringt keinen Vorteil. — Vortr. erörtert die Ergebnisse seiner Versuche im Hinblick auf die Theorie von *Hilpert* und auf die Frage einer chemischen Bindung zwischen den Holzkomponenten.

## RUNDSCHAU

**Instrumental methods of Chemical Analysis** heißt die neue Folge der Aufsatzerie, die Industrial and Engineering Chemistry seit einigen Jahren in der Analytical Edition veröffentlicht. Die diesjährige Folge dieser Reihe umfaßt 87 Seiten mit 191 Abbildungen und 313 Schrifttumsangaben. Verfasser ist *R. H. Müller*, Department of Chemistry, New York University. (364)

**Eine neue Methode für den Austausch von Chlor gegen die Aminogruppe** hat *H. Bauer* für die Darstellung d. r. bisher unbekannten p-Amino-phenylphosphinsäure (Phosphansäure) entwickelt, die durch Einwirkung von konz. Ammoniak auf p-Chlorphenylphosphinsäure in Gegenwart von frisch gefälltem Kupferoxyd entsteht. Dabei ist die Wirkung des Kupferoxyds keine rein katalytische; denn nur bei der Anwendung molarer Mengen Kupferoxyd auf p-Chlor-phenylphosphinsäure verläuft die Reaktion befriedigend (60—63% d. Th.). — (J. Amer. chem. Soc. **63**, 2137 [1941].) (363)

**Isolierung und Kristallisation des Gärungsferments Enolase**, das 2-Phospho-glycerinsäure in Phosphobrenztraubensäure überführt, gelingt *O. Warburg* u. *W. Christian*. Sie wandten während der Reinigung einen optischen „Schnelltest“ an: Die Geschwindigkeit der Absorption der Wellenlänge 240 m $\mu$  durch sich bildende Phosphobrenztraubensäure ist ein genaues Maß für den Enolasegehalt der Lösungen. Die Enolase ist aus Protein und Metallsalz zusammengesetzt (in Organismen wahrscheinlich Mg-Salz). Wirksam sind auch Zn- und Mn-, nicht dagegen Hg-Enolase, die aber leicht kristallisierbar ist, und aus der man durch Dialyse gegen Blausäure das reine, freie Fermentprotein erhält. Dieses setzt je Molekül und Minute bei 20° 10000, bei 38° 30000 Moleküle Substrat um. Zn-, nicht aber Mg- oder Mn-Enolase wird durch HCN gehemmt. Mg-Enolase ist weit empfindlicher gegen Fluorid als Zn- oder Mn-Enolase. Wie eine quantitative Untersuchung zeigte, wird die Hemmung durch Verdrängung des wirksamen Mg-Salzes von dem Protein durch ein komplexes Mg-Fluorophosphat bewirkt. — (Naturwiss. **29**, 589, 590 [1941].) (367)

**Ein kristallisiertes Gärungsferment aus Tumoren**, das die Reaktion Brenztraubensäure + Pyridin  $\rightarrow$  Milchsäure + Dihydropyridin verursacht, wurde von *F. Kubowitz* u. *P. Ott* als Hg-Salz isoliert. Aus 1000 *Jensen*-Sarkomen von Ratten lassen sich 200 g (Trockensubstanz) einwandfreier nichtnekrotischer Tumorzellen und daraus 40 mg des Ferments darstellen, das aus dem nicht wirksamen Hg-Salz durch Dialyse gegen HCN rein gewonnen wurde. Ein Molekül setzt bei 38° je Minute 80000 Moleküle Brenztraubensäure um. Zum Vergleich mit einem normalen Ferment wurde aus den Muskeln von Ratten gleicher Zucht das Ferment isoliert und kristallisiert, das im arbeitenden Muskel die gleiche Reaktion bewirkt. Jetzt ist also die Frage entscheidbar, ob die beiden Fermente chemisch gleich oder ungleich sind. — (Naturwiss. **29**, 590 [1941].) (368)

**Die Tuberkelwachs verdauenden Fermente der Wachsmottenraupe als wirksames Therapeutikum** stellt *Heinr. Mack Nachf.* in Ulm (Donau) her in Form einer haltbaren sterilen Lösung. (Über Tuberkelwachs vgl. diese Ztschr. **51**, 174, 771 [1938].) Die Raupen werden fein gemahlen und ausgepreßt. Der Presssaft wird wiederholt mit 96%igem Alkohol behandelt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet, mit physiologischer Kochsalzlösung extrahiert und die Lösung steril filtriert. Weitere Mengen Wirkstoffe erhält man aus dem getrockneten Pressrückstand, indem man ihn mit physiologischer Kochsalzlösung extrahiert, mit 96%igem Alkohol fällt und den Niederschlag wie den aus dem Presssaft erhaltenen behandelt. — (D. R. P. **708075**, Kl. 30h, Gr. 7, vom 18. 4. 1939, ausg. 11. 7. 1941.) (357)

**Riesenwuchs bei der Hefe** zu erzeugen, ist *R. Bauch* am Botanischen Institut, Rostock, mit Campher gelungen, was früher, insbes. mit Colchicin, mißlungen war. Campher-Dämpfe in bestimmter Dosierung wirken dabei ähnlich wie das Colchicin bei Blütenpflanzen

d. h. die Chromosomenzahl des diploiden Ausgangsklones wird zum tetraploiden und oktoploiden Bestand vernehrt. Die Zellvolumina stehen im Verhältnis 1:2:4. Auch bei der Hefe läuft also der Kernsteilungsmechanismus auf mitotischem Wege ab, was verschiedentlich bestritten wurde. Es ist auf diese Weise möglich, Stämme mit neuen Eigenschaften heranzuziehen; ihre Leistungsfähigkeit wird im Institut für Gärungsgewerbe überprüft. — (Naturwiss. **29**, 687 [1941].) (361)

**Quaternäre Ammoniumverbindungen als Textilhilfsmittel** erhalten *G. Balle* u. *K. Eisfeld* durch Erhitzen der Ester von niedrigmolekularen  $\alpha$ -Halogenfettsäuren (z. B. Äthyl-, Butyl-, Dodecyl-, Stearyl-, Benzyl- oder Mentholester der Monochloressigsäure,  $\alpha$ -Brompropionsäure oder  $\alpha$ -Brom-buttersäure) mit aliphatischen tertiären Aminen oder Oxyaminen (z. B. mit Diäthanol- (oder -propanol-) butylamin, Triäthanolamin, Diäthanol- (oder -propanol-) undecylamin, Dipropanolheptadecylamin) in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Druck. Die gebildeten, quartär gebundenes N enthaltenden Ester werden versieft oder mit primären oder sekundären Aminen oder Oxyaminen in die entsprechenden Säureamide überführt. Die Endprodukte, die mindestens einen Rest mit mindestens 11 C-Atomen enthalten müssen, sind geeignet als Wasch-, Emulgier-, Netz-, Egalisier-, Durchfärb- und Weichmachungsmittel oder als Zusatzmittel für Mercerisierlaugen zum Avivieren und Griffignachen. — (I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. **713276**, Kl. 12q, Gr. 32<sub>01</sub>, vom 25. 6. 1931, ausg. 5. 11. 1941.) (355)

**Maleinsäurezusatz hindert das Ranzigwerden von Fetten und Ölen**, u. zw. schon in Mengen 1:1000, nach Untersuchungen des United States Department of Agriculture. Auch andere fettähnliche Produkte, die durch Luftoxydation zum Ranzigwerden neigen, z. B. Milchpulver, sollen sich so konservieren lassen, ohne daß Aussehen oder Geschmack beeinträchtigt werden. — (Pharmaz. Ind. **8**, 414 [1941].) (360)

**Neuartige viscose Celluloselösungen**, aus denen man durch Wasser, Alkohol, verdünnte Säuren u. dgl. die Cellulose wieder ausfällen und dabei gleichzeitig Filme herstellen kann, erhalten *O. Gränacher* u. *R. Salzmann* durch Verkneten und Erhitzen auf 50—90° von (z. B. 10 Tin.) roher, gebleichter oder regenerierter, gefärbter oder ungefärbter Cellulose mit (z. B. 90 Tin.) Oxyden tertiärer Amine, wie des Trimethyl-, Triäthyl- oder Tripropylamins, des Monomethyldiäthyl- oder Dimethylmonoäthylamins, des Dimethylcyclohexylamins oder des Pyridins. Den Celluloselösungen können Farbstoffe oder solche Produkte zugesetzt werden, die beim Regenerieren der Cellulose selbst in Farbstoffe überführt werden, z. B. Schwefelsäureester der Leukoderivate von Kupenfarbstoffen oder solche Ester von OH-haltigen, wasserunlöslichen Farbstoffen, deren Esterreste löslich machende Gruppen enthalten. — (Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, D. R. P. **713486**, Kl. 29b, Gr. 3<sub>01</sub>, vom 7. 10. 1936, ausg. 8. 11. 1941.) (359)

**Die Verarbeitung von Stärke auf Glucoside** nach dem *Fischerschen* Verfahren verläuft nach einer Privatteilung von *S. Cantor*, Corn Products Refining Company, Argo, Ill., glatt mit aliphatischen Alkoholen bis zu 5 C-Atomen. Beim  $\alpha$ -Methyl-glucosid ist die Ausbeute an kristallisierten Substanz mit 80% größer als bei Glucose, wenn man den methylalkoholischen Chlorwasserstoff mit 5% Wasser versetzt. In ähnlicher Arbeitsweise werden mit den Homologen des Methylalkohols nur sirupöse Glucoside erhalten, die aus den entsprechenden Alkylglucosiden und Glucosiden von Stärkeabbauprodukten bestehen. Sie besitzen oberflächenaktive Eigenschaften und können zum Plastifizieren verwandt werden. Das Verfahren kann auch auf Stärkeabbauprodukte, wie sie in einer Glucose- oder Maiszuckerraffination anfallen, ferner auf Pentosane, Pektin, Cellulose usw. angewandt werden. — (370)