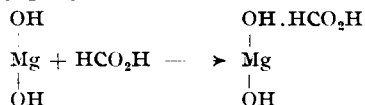
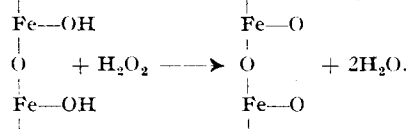


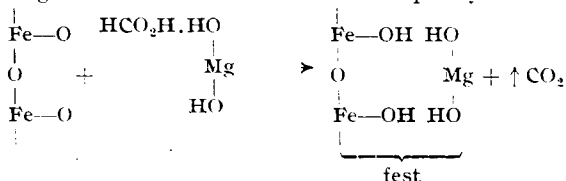
1) „Anlocken“ der HCOOH-Moleküle an die Oberfläche:



2) Dehydrierung des EisenIII-hydroxyds durch H₂O₂:



3) Dehydrierung der Ameisensäure durch EisenIII-peroxyd.



Bei Redaktionsschluß der Arbeit wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß man die Leistungsfähigkeit unseres Fe^{III}-Mg-Mischhydroxyd-Katalysators noch weiter steigern kann, wenn man etwas KupferII-oxyd hinzufügt.

Die amphoteren Metallhydroxyde sind als anorganische Fermentmodelle und im Hinblick auf die heterogene Katalyse von außerordentlicher Bedeutung und beanspruchen in ihrer Eigenschaft als Einstoff- und Mehrstoffkatalysatoren ein neues und selbständiges Arbeitsgebiet.

212. Fritz Micheel und Gustav Bode: Zur Kenntnis der Schlangengifte (VI. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 13. Mai 1938.)

In der vorigen Mitteilung¹⁾ konnte bei der Einwirkung von Sulfit auf das Neurotoxin (*Naja tripudians*) auf Grund des Vergleiches der colorimetrisch gemessenen SH-Bildung mit der physiologischen Inaktivierung bei verschiedenem p_H gezeigt werden, daß die Inaktivierung mit Sulfit wahrscheinlich ohne Bildung von Thiolgruppen vor sich geht. Damit war das Vorliegen von -S-S-Gruppen, thiolactonartigen Ringen oder Thiazolidin-Ringen in der aktiven Gruppe des die Atmung lähmenden Neurotoxins nahezu ausgeschlossen, denn, wie weiter gezeigt wurde, werden diese Atomgruppierungen durch Sulfit bei fallendem p_H mit abnehmender Geschwindigkeit gespalten, während umgekehrt die Inaktivierung des Neurotoxins durch Sulfit mit abnehmendem p_H bedeutend schneller vor sich geht²⁾. Bei der Einwirkung von Sulfit auf Neurotoxin in höheren Konzentrationen fällt ein Teil des Reaktionsproduktes als in Wasser nahezu

¹⁾ V. Mitteil.: Micheel u. Bode, Naturwiss. **26**, 298 [1938].

²⁾ s. die Kurven bei Micheel u. Bode, Naturwiss., I. c.

unlöslicher Niederschlag aus³⁾. Es zeigte sich nun, daß bei p_H 4, wo die Inaktivierung des Neurotoxins sehr schnell verläuft, die Bildung des Unlöslichen nur langsam und in geringem Maße erfolgt, während bei p_H 5.2 sich der Niederschlag viel schneller und in bedeutend größerer Menge bildet. Bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte war also besonderes Augenmerk auf die leicht löslichen Anteile zu richten, weil von ihnen eher ein Zusammenhang mit der prosthetischen Gruppe des Giftes angenommen werden konnte. Das in Wasser leicht lösliche Spaltungsprodukt erwies sich als niedrig-molekular: es passierte, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, dichte Kolloidium- und Cellophanmembranen bei der Ultrafiltration leicht. Nach weiterer Reinigung gelang es, ein schön krystallisiertes Natriumsalz der Formel $C_7H_{14}O_{11}N_2(SO_3Na)(COONa)^4$, vielleicht auch $C_{14}H_{30}O_{22}N_5(SO_3Na)_2(COONa)_2$ zu gewinnen. Der Schwefel dieses Stoffes ist nach der sauren Verseifung als SO_2 bestimmbar. Außerdem entsteht dabei eine flüchtige Verbindung, die Jod in saurer Lösung reduziert. Die schwefelhaltige saure Gruppe (SO_3H oder SO_2H) kann nicht an Schwefel gebunden sein. Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt des Stoffes, der im Zusammenhang mit dem hohen Sauerstoffgehalt des Neurotoxins selbst stehen dürfte. Wahrscheinlich ist ein Teil des Sauerstoffs (und Wasserstoffs) als Krystallwasser gebunden, da für die Analyse nur im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde⁵⁾. Bemerkenswert ist, daß der Stoff keinen aus dem Neurotoxin herrührenden Schwefel enthält. Die Bildung dieses Spaltungsproduktes bei der Inaktivierung des Giftes macht es wahrscheinlich, daß es aus der aktiven Gruppe abgesprengt wird. Seine Formel deutet eher auf eine Verwandtschaft zu den Kohlehydraten als zu den Eiweiß-Stoffen. Über weitere Untersuchungen wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft⁶⁾ und der Firma C. F. Boehringer u. Söhne, Mannheim-Waldhof, zu großem Dank verpflichtet.

213. Hermann Friese: Über die Reaktion von Schwefelsäure mit ungesättigten Verbindungen (X. Mitteil. über Lignin).

(Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.)

(Eingegangen am 25. Mai 1938.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, an die ungesättigte Bindung des Cyclohexens Schwefelsäure so anzulagern, daß die *o*-Cyclohexanol-sulfonsäure entsteht. Phenol-derivate werden hingegen kernsulfuriert, und Verbindungen wie Vanillin, Piperonal und Furfurol²⁾ geben schwefelfreie Kondensationsprodukte. Da Lignin nun bei gleicher Reaktionsweise in eine wasserlösliche Sulfonsäure verwandelt und aus dem Holzverband abgespalten wird, war es zunächst von Interesse, auch andere definierte organische Substanzen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

³⁾ Micheel, Dietrich u. Bischoff, Ztschr. physiol. Chem. **249**, 157 [1937].

⁴⁾ Der Schwefel könnte vielleicht auch als SO_2H -Rest vorliegen.

⁵⁾ Beim Trocknen im Hochvakuum (63°) wird 1 H_2O abgegeben.

⁶⁾ z. Tl. dem Roche-Fonds.

¹⁾ H. Friese, B. **64**, 2103 [1931].

²⁾ H. Friese, B. **64**, 2109 [1931].