

Abb. 2. Somatische Mitosen. a—c Epidermis. d—f Fettkörper. Fixierung nach Bouin-Alten, Färbung Feulgensche Nuclearreaktion, Gegenfärbung Naphtholgrün. Vergr. 3000/1.

exaktes Auszählen der Chromosomen war nicht möglich (Abb. 2c). In Fettkörpermitosen sind die Spindeln und Äquatorialplatten sehr viel größer. In Abb. 2e erkennt man etwa 70 Chromosomen.

Die Fettkörperzellen sind als tetraploid anzunehmen³. Dies wird durch Kernmessungen bestätigt, die später veröffentlicht werden.

³ L. Geitler, *Ergebn. Biol.* 18, 18 [1941].

NOTIZEN

Kurze Mitteilung zur Reindarstellung von Niobpräparaten

Von Harald Schäfer

Institut für physikal. Chemie der Metalle am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 3b, 376 [1948]; eingeg. am 16. Dez. 1948)

Die Entfernung des *Titans* aus Niobpräparaten bereitet, wie man aus der Literatur entnehmen kann, beachtliche Schwierigkeiten. Bis heute ist noch kein Verfahren bekannt geworden, das eine einwandfreie und glatte Abtrennung des Titans gestattet. Am günstigsten ist wohl bisher die Abtrennung des Tetrachlorids (Sdp. 136°) auf Grund seiner größeren Flüchtigkeit vom Niobpentachlorid (Sdp. 240,5°). Aber auch dieser Weg ist nur von einem Teil der Bearbeiter mit Erfolg beschriftet worden. Hierauf soll später noch näher eingegangen werden.

Auch die übliche präparative Abtrennung des *Zinns* durch Auslaugen der gefällten Erdsäuren mit gelbem Schwefelammonium ist — jedenfalls bei größeren Zinngehalten — sehr zeitraubend und unbequem.

Wie nun vor einiger Zeit gefunden wurde, gelingt die Abtrennung des Titans und Zinns vom Niob (und Tantal) sehr einfach, wenn man zum Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln übergeht. So lassen sich die Chloride z. B. leicht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff trennen. Darin beträgt die Löslichkeit des Niobpentachlorids bei Raumtemperatur < 10 mg NbCl₅/ccm CCl₄. Tetrachlorid und Zinntetrachlorid sind dagegen mit Tetrachlorkohlenstoff völlig mischbar. Praktisch verfährt man z. B. so, daß man das Oxydgemisch durch Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff im Einschlußrohr in die Chloride verwandelt. Beim Erkalten kristal-

lisiert Niobpentachlorid (und ebenso Tantalpentachlorid) nahezu vollständig aus, während Tetrachlorid und Zinntetrachlorid gemeinsam mit dem bei der Chlorierung entstandenen Phosgen im Tetrachlorkohlenstoff gelöst bleiben. Man gießt die Mutterlauge ab, wäscht noch einige Male mit Tetrachlorkohlenstoff aus und hat damit Titan und Zinn weitgehend entfernt. Nur bei besonders hohen Reinheitsforderungen kristallisiert man das Niobpentachlorid aus Tetrachlorkohlenstoff um und schließt noch eine Sublimation an. Wurden Präparate mit z. B. 30 % TiO₂ oder SnO₂ einer solchen Reinigung unterworfen, so lag der TiO₂-Gehalt des aus dem Niobpentachlorid gewonnenen Oxyds bei der Prüfung mit Chromotropsäure unterhalb unserer Nachweisbarkeitsgrenze (0,01%), und SnO₂ war selbst spektralanalytisch nicht mehr nachweisbar.

Dieses Trennverfahren kann sowohl präparativ als auch analytisch ausgenutzt werden. Eine nähere Beschreibung dieser Untersuchungen erfolgt demnächst an anderer Stelle. Dabei soll auch über jetzt im Gange befindliche Arbeiten zur Niob-Tantal-Trennung unter Verwendung der Oxychloride und über niedere Niobchloride berichtet werden.

Ein neuer Nachweis der schneller spaltenden Bindungen im Cellulosemolekül

Von Arnold Münster und Heinz Haas

Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Wiesbaden-Kostheim

(Z. Naturforschg. 3b, 376—377 [1948]; eingeg. am 30. Okt. 1948)

Aus Untersuchungen über den hydrolytischen und oxydativen Abbau der Cellulose haben E. Huse-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mann und G. V. Schulz^{1,2} geschlossen, daß in dem Molekül neben den β -glucosidischen Bindungen in regelmäßigen Abständen von ca. 500 Glucoseresten noch andersartige Bindungen vorhanden sein müssen, die wesentlich schneller gespalten werden. Diese Folgerung stützt sich einerseits darauf, daß die Einheitlichkeit sich während des Abbaus nicht in der Weise ändert, wie es theoretisch für Ketten, die nur gleichartige Bindungen enthalten, zu erwarten ist^{3,4}. Danach sollte die Einheitlichkeit zunächst abnehmen und erst gegen Ende des Abbaus wieder zunehmen. Tatsächlich nimmt sie in gewissen Stadien des Abbaus stark zu und dann wieder zunächst ab; wie G. V. Schulz⁵ gezeigt hat und auch unmittelbar einleuchtet, kann dies durch die Annahme regelmäßig verteilter „Lockerbindungen“ erklärt werden. Die andere Grundlage für die Theorie der Lockerbindungen bildet die Tatsache, daß die Kinetik des Celluloseabbaus sich als eine Überlagerung zweier Reaktionen darstellen läßt, die von verschiedener Ordnung sind und deren Geschwindigkeitskonstanten sich um zwei Größenordnungen unterscheiden. Zu Beginn wird die totale Geschwindigkeit des Abbaus durch die schnellere Reaktion, gegen Ende durch die langsamere bestimmt.

Die beiden erwähnten Methoden erfordern experimentell einen erheblichen Aufwand und recht unständliche theoretische Überlegungen. Ein unmittelbar anschaulicher Beweis für die Existenz der schneller spaltenden Bindungen dürfte daher nicht ohne Interesse sein.

Wir haben gereinigte Cellulose aus Baumwoll-Linters mit 0,5-n. KHSO_4 -Lösung abgebaut und dann mit Salpetersäure-Phosphorsäure nitriert. Der viskosimetrische Durchschnittspolymerisationsgrad des Produktes war $\text{DP} = 680$. Durch Fällen aus Acetonlösung mit Wasser wurde es in sechs Fraktionen zerlegt, von denen die niedrigste einen $\text{DP} = 235$, die höchste einen $\text{DP} = 1425$ hatte. Das unfraktionierte Nitrat und die Fraktionen wurden in der Schramm-Bergold'schen Ultrazentrifuge⁶ untersucht. Die Sedimentationsdiagramme der Fraktionen zeigen einfache Glockenkurven, dagegen treten in den Diagrammen der unfraktionierten Produkte scharf ausgeprägte Doppelpipfel auf. Dieser Effekt wurde bei drei verschiedenen Konzentrationen (0,5%, 0,1% und 0,03%) beobachtet. Er scheint uns ein Hinweis darauf zu sein, daß die Verteilung der Polymerisationsgrade des unfraktionierten Produktes zwei Maxima aufweist. Da Baumwollcellulose als praktisch einheitlich anzusehen ist², kann dieses Ergebnis nur dadurch erklärt werden, daß in regelmäßigen Abständen schneller spaltende Bindungen im Cellulosemolekül eingebaut sind, die in

¹ E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B, **52**, 1 [1942].

² G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. Naturforsch. **1**, 268 [1946].

³ W. Kuhn, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1503 [1930].

⁴ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B, **51**, 127 [1942].

⁵ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B, **52**, 50 [1942].

⁶ G. Bergold, Z. Naturforsch. **1**, 100 [1946].

unserem Falle nach den Ergebnissen von Schulz und Husemann eine Häufung wahrscheinlich um die Polymerisationsgrade 500 und 1000 bedingen.

Die Messungen, die infolge äußerer Umstände vorzeitig abgebrochen werden mußten und daher für eine quantitative Diskussion nicht ausreichen, wurden im KWI für Biochemie, Abt. Virusforschung, Tübingen, durchgeführt. Hrn. Prof. Butenandt und Hrn. Dr. Bergold danken wir für die dem einen von uns (M.) gewährte Gastfreundschaft, Frl. Vialon und Frau John für Unterstützung bei der Ausführung der Versuche.

4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrachlordimethylsulfid

Von H. Feichtinger

Reichsinstitut für Erdölforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. **3b**, 377 [1948]; eingeg. am 26. Nov. 1948)

Das bei der Chlorierung von Dimethyl- und *symm.* Dichlordimethylsulfid gefundene flüssige stabile Tetrachlordimethylsulfid^{1,2} sollte zur Klärung der Stellung seiner Chloratome in Derivate übergeführt werden. Mit keinem der folgenden Reagenzien, Phenylhydrazin, Harnstoff, Grignard-Verbindungen, Na-Methylat und Kaliumcyanid konnten in absolutem Methyl- oder Äthylalkohol oder Äther, obwohl Umsetzung stattfand, definierte Verbindungen erhalten werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels zersetzten sich die primären Umsetzungsprodukte in heftiger Reaktion.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrachlordimethylsulfid fand ebenfalls Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt, wobei aber als feste Umsetzungsprodukte Ammoniumchlorid und 4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol faßbar waren. Durch Extraktion mit absol. Äther konnte das letztere rein erhalten werden.

4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol, welches aus Orthoameisensäureester und Thiocarbohydrazid nach R. Stollé und P. E. Bowles³ dargestellt wurde, war mit der aus Hydrazinhydrat und Tetrachlordimethylsulfid erhaltenen Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ identisch.

Zur Bildung des 4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazols wird angenommen, daß die Cl-Atome durch Hydrazinreste ersetzt werden, welche lockernd auf die C-S-C-Brücke wirken. Diese wird durch das Hydrazinhydrat unter Ringbildung reaktiv gespalten. Eine nähere Untersuchung ist im Gange.

¹ H. Feichtinger u. J. Moos, Chem. Ber. **81**, 371 [1948].

² Tetrachlordimethylsulfid greift die Haut nicht an!

³ R. Stollé u. P. E. Bowles, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1101 [1908].

Über die Einwirkung von Licht auf Tetrazolium-Verbindungen: Tetrazolium-Typie. I. Mitt.

Von Friedrich Weygand und Irmgard Frank
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **3b**, 377–379 [1948]; eingeg. am 22. Nov. 1948)

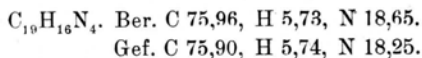
Über die Einwirkung von Licht auf Tetrazoliumsalze findet sich in der Literatur nur der Hinweis,

daß sich die festen Salze beim Stehenlassen am Licht gelb färben und daß die farblosen Lösungen im Licht vergilben¹. Welche Umwandlungen dabei an den Tetrazoliumsalzen vor sich gehen, ist unbekannt.

Es wurde nun gefunden, daß Tetrazoliumsalze unter dem Einfluß des Lichtes noch anderweitige, bisher unbekannte Umwandlungsreaktionen eingehen. Von der Beobachtung ausgehend, daß in wäßriger Lösung auf Papier gebrachtes 2.3.5-Triphenyl-tetrazoliumchlorid (I) durch Sonnenlicht eine Rotfärbung erleidet², haben wir die Lichteinwirkung auf Tetrazoliumsalze studiert.

Die Rotfärbung von I tritt auch ein, wenn es in wäßriger Lösung unter Zusatz von alkalischen Mitteln, wie Bicarbonat, Ammoniak, Soda, Natronlauge, schon Natriumacetat genügt, dem Sonnenlicht, dem Licht einer Quecksilberlampe oder Kohlenbogenlampe ausgesetzt wird. Sie wird verstärkt durch Ausschluß von Sauerstoff, z. B. durch Belichten unter Stickstoff. Die Bildung des roten Farbstoffes kann auch vermehrt werden durch Zusatz solcher Reduktionsmittel, die im Dunkeln keine Reduktion von I zum roten 2.3.5-Triphenyl-formazan (II) bewirken, z. B. beim Arbeiten in wäßrig-bicarbonatalkalischer Lösung durch Zusatz von H₂O₂, NaCN, Fructose (schwächer durch Glucose).

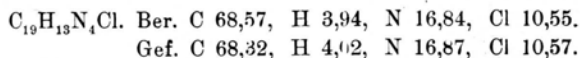
Der durch Belichtung gebildete rote Farbstoff ist identisch mit dem 2.3.5-Triphenyl-formazan (II): I wurde in wäßrigem Bicarbonat unter Stickstoff einige Stunden belichtet, die auskristallisierte rote Verbindung wurde abfiltriert, aus Aceton + Wasser umkristallisiert und getrocknet. Schmp. 173°, Mischschmp. mit einer reinen Probe von II bei 173°.



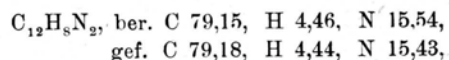
Durch Belichtung von I unter den angegebenen Bedingungen bildet sich also das Triphenylformazan, was nur durch Aufnahme von 2H-Atomen möglich ist. Versuche in der Warburg-Apparatur unter Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe ergaben, daß weder N₂ noch O₂ frei gesetzt wird. Um festzustellen, woher die zur Reduktion von I erforderlichen beiden H-Atome kommen, wurde I, in wäßrigem Ammoniak gelöst, unter N₂ in langen Röhren einige Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt. Das gebildete Formazan wurde durch Benzol stufenweise oder kontinuierlich extrahiert. In den vereinigten Benzolauszügen wurde II kolorimetrisch und nach dem Verdampfen des Benzols auch gewichtsmäßig bestimmt, wobei praktisch übereinstimmende Werte gefunden wurden. Daraus geht hervor, daß beim Belichtungsprozeß außer II keine weitere benzollösliche Verbindung gebildet wird.

Die wäßrige Schicht, die leicht orange gefärbt war, wurde i. V. zur Trockne verdampft. Die Weiterverarbeitung des zurückgebliebenen festen Salzes geschah auf folgende Weise: Es wurde in Alkohol aufgenommen, wobei Ammoniumchlorid zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung fiel mit Äther wieder die leicht orangefarbene Verbindung aus. Diese wurde

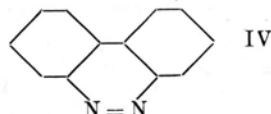
2-mal aus wenig Wasser umkristallisiert, dann mit Aceton 2-mal ausgekocht (aus den Acetonauszügen kristallisierte unverändertes I aus). Der Rückstand wurde 2-mal aus Alkohol + wenig Äther umgefällt, weiteres I blieb in Lösung. Schließlich wurde eine fast farblose Verbindung erhalten, die in alkalischer Lösung mit Na₂S₂O₄ kein rotes Formazan mehr ergab, also frei von I war (es fiel ein grünlicher Niederschlag aus, der beim Schütteln mit Luft wieder in Lösung ging). Die neue Verbindung III schmolz bei 360°, also rd. 100° höher als I. Sie löste sich in Wasser mit neutraler Reaktion, enthielt ionogen gebundenes Chlor und mußte demnach wie I eine stark basische Gruppe enthalten. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung



III enthielt demnach 2H-Atome weniger als I. Ihre Konstitution ergab sich durch Reduktion mit Zinkstaub + HCl in wäßrig-alkoholischer Lösung. Dabei wurde als Hauptprodukt eine blaßgelbe Base der Zusammensetzung



und dem Schmp. 156° erhalten, die als Phenazon (IV) identifiziert werden konnte (Schmp. des synthet. Phenazons 156°, Mischschmp. mit IV keine Depression; Schmp. des Pikrates von IV, Schmp. von Phenazon-Pikrat und Mischschmp. bei 198°).

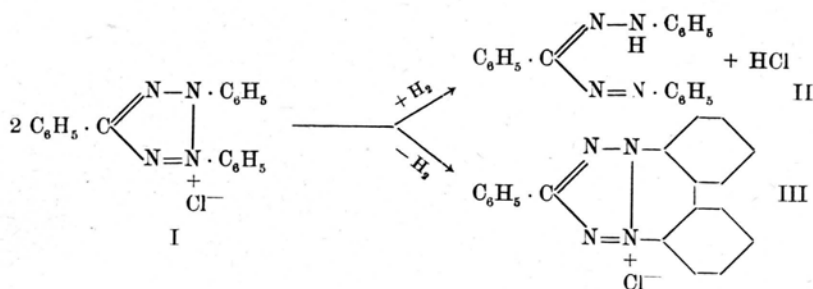


Aus der Mutterlauge der Base IV konnte nach Entfernung des Alkohols durch Kochen mit alkalischer Permanganatlösung und entsprechende Aufarbeitung Benzoesäure gefaßt werden. I gab bei einer ähnlich durchgeführten Reduktion mit Zinkstaub kein Phenazon, woraus hervorgeht, daß die Diphenylverknüpfung in III vor der Reduktion mit Zinkstaub bestanden hat. Es handelt sich demnach bei III um ein Tetrazoliumsalz, das sich vom o,o'-Diamino-diphenyl ableitet. Es stellt das 2.3-[o-Biphenylen]-5-phenyl-tetrazolium-chlorid dar.

Die neuartige Lichtreaktion kann daher folgendermaßen formuliert werden:

¹ v. Pechmann u. Runge, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2923 [1894]; R. Kuhn u. D. Jerchel, ebenda 74, 945 [1941]; G. Lakon, Ber. dtsh. bot. Ges. 60, 443 [1941].

² Lt. Privatmitteilungen der HHrn. Prof. R. Kuhn und Dr. D. Jerchel, Heidelberg, sowie von Hrn. Prof. G. Lakon, Hohenheim, ist die Rotfärbung von Tetrazoliumsalzlösungen im Licht, insbesondere bei biologischen Versuchen, auch von ihnen beobachtet worden.



Das Triphenyl-tetrazoliumchlorid (I) hat nach D. Jerchel und W. Möhle³ ein „anscheinendes Redoxpotential“ von $-0,083$ V. Durch Verbindungen mit tieferem Redoxpotential wird es reduziert. Demnach muß das erste Einwirkungsprodukt des Lichtes eine Verbindung sein, die auch andere Substanzen mit höherem Redoxpotential reduzieren müßte. Das ist in der Tat der Fall. Setzt man einer Lösung von I in Bicarbonat eine kleine Menge Dichlorphenolindophenol zu, verdrängt die Luft durch Stickstoff und belichtet, so wird zunächst kein rotes Formazan gebildet, sondern das blaue Dichlorphenolindophenol wird zur farblosen Leukoverbindung reduziert. Erst wenn alles Dichlorphenolindophenol verschwunden ist, beginnt die Bildung des roten Formazans. Methylenblau, dessen Redoxpotential rd. 100 mV tiefer liegt als das des Dichlorphenolindophenols, wird bei der Belichtung von I unter den angegebenen Bedingungen nicht in die Leukoverbindung verwandelt; das rote Formazan scheidet sich aus der blauen Lösung aus.

Die neuartige Lichtreaktion ist nicht auf das Triphenyltetrazoliumchlorid beschränkt, sondern erfolgt auch mit zahlreichen anderen bisher geprüften Tetrazoliumsalzen, so z. B. mit dem 2-Phenyl-3-[o-carboxyphenyl]-5-n-heptyl-tetrazoliumchlorid (V), dessen „anscheinendes Redoxpotential“ bei $-0,229$ V, also rd. 150 mV tiefer liegt als das von I³. Belichtet man nun dieses Tetrazoliumsalz in Bicarbonat unter Stickstoff, so wird nicht nur zugesetztes Dichlorphenolindophenol, sondern auch Methylenblau reduziert. Erst wenn das Methylenblau vollständig in die Leukoverbindung übergegangen ist, beginnt in diesem Falle die Bildung des 2-Phenyl-3-[o-carboxyphenyl]-5-n-heptyl-formazans (VI). Kombiniert man bei der Belichtung I und V (etwa äquimol. Mengen), so wird erwartungsgemäß nur I reduziert. Die Trennung von II und VI gestaltet sich sehr einfach, da von Aluminiumoxyd aus Benzollösung nur VI unter Farblackbildung als schmales tiefrotes Band festgehalten wird, während II in einem Chromatogrammrohr durchläuft. Im erwähnten kombinierten Belichtungsversuch blieb am Kopf der Säule keine Spur Farbstoff hängen.

Die neue Lichtreaktion läßt sich zur Herstellung von Lichtbildern verwenden⁴. Bestreicht man z. B. Papier mit einer Lösung von I in Wasser, trocknet und bestreicht dann mit einer wäßrigen Bicarbonatlösung, trocknet erneut und belichtet mit einer starken Lichtquelle unter einer Vorlage, z. B. einem

photographischen Negativ, so erhält man ein rotes Positivbild, in dem auch Halbtöne gut wiedergegeben werden. Durch Zusatz kleiner Mengen schwach reduzierender Mittel, wie Fructose, wird die Lichtempfindlichkeit gesteigert.

Die Fixierung kann durch Wässern erfolgen, da sowohl unverändertes I wie auch neben dem Formazan gebildetes III wasserlöslich sind, während II wasserunlöslich ist. An Stelle des Papiers kann auch Cellophan oder eine Gelatineschicht verwendet werden. Um tieferfarbige Bilder, z. B. blaue, zu erhalten, kann man die Komplexsalzbildung der Formazane, z. B. mit Kupfersalzen⁵, heranziehen. Man bringt eine I-Lösung, die mit Kupfersulfat versetzt ist, auf Papier, trocknet, bestreicht dann mit Bicarbonatlösung, trocknet erneut und belichtet unter einer Vorlage. Es entstehen blaue Lichtbilder, die sich durch Wässern oder Baden in verdünnter Essigsäure fixieren lassen. Sie sind wesentlich lichtechter als die roten Formazanbilder. Zur Herstellung von Lichtbildern wurden, wie zu den gewöhnlichen Belichtungsversuchen, eine größere Anzahl von Tetrazoliumsalzen und Bis-Tetrazoliumsalzen herangezogen, worüber später berichtet werden wird.

Hrn. Prof. R. Kuhn und Hr. Dr. D. Jerchel danken wir bestens für die Überlassung von Proben einiger Tetrazoliumsalze.

³ D. Jerchel u. W. Möhle, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 591 [1944].

⁴ Patente angemeldet.

⁵ R. Kuhn u. D. Jerchel, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 945 [1941]; L. Hunter u. C. B. Roberts, J. chem. Soc. [London] **1941**, 1820; L. Hunter, ebenda **1941**, 823.

Photographische Effekte des Wasserstoffperoxyds

Von Hans Freytag

Laboratorium für chem.-techn. und techn.-mykolog. Untersuchungen, Fulda

(Z. Naturforschg. **3b**, 379—380 [1948]; eingeg. am 12. Okt. 1948)

P.-M. Kretschmer¹ veröffentlichte vor kurzem eine Beobachtung, die in das recht ausgiebig bearbeitete Gebiet des Colson-Russel-Effektes und der sog. Photechie gehört. Die Tatsache, daß Papier bzw. auf diesem befindliche Druckfarbenschichten,

¹ P.-M. Kretschmer, Z. Naturforschg. **3b**, 60 [1948].

nach geeigneter Behandlung mit Wasserstoffperoxyd, photographische Wirksamkeit zeigen, ist danach nichts Neues. Aus der von Kretschmer mitgeteilten Versuchsanordnung ist ersichtlich, daß es sich auch hier um Wasserstoffperoxyd-Dämpfe handelt, die vom Papier und seinen Druckfarbschichten adsorbiert oder chemisch gebunden werden, und dann, je nach ihrer Menge und Haftung, stärkere oder schwächere Wirkungen auf eine Photoplatte „strahlungsähnlich“ ausüben. Diese Einwirkung besteht entweder in der Wiederabgabe des Wasserstoffperoxyds im Sinne einer Verdunstung (wie dies auch bei Wasserstoffperoxyd-Tabletten festzustellen ist), oder in der Abgabe anderer, flüchtiger, reduzierend wirkender Oxydationsprodukte. Dafür spricht schon, daß poröse Materialien, etwa Platteneinhüllpapier oder Cellophan, die geschilderte Wirksamkeit nicht aufheben, im Gegensatz zu Glimmer-, Glas- oder Metallplättchen, sofern die letzteren nicht selbst eine entsprechende Wirkung entfalten. Durch UV-Bestrahlung oder Belichtung in der Sonne lassen sich fast alle Papiere und Hölzer so beeinflussen, daß nur die bestrahlten Teile ihrer Oberfläche diese photographische (photochemische) Wirkung zeigen, parallel zu nachweisbaren chemischen Veränderungen (Oxydationen), die O. Richter seinerzeit bei Hölzern überzeugend demonstrierte.

Bemerkenswert an diesen Erscheinungen — die Verursachung latenter „Bilder“ in der Schicht einer Photoplatte ist nur ein empfindlicher Nachweis — ist hingegen die noch wenig von anderen Standpunkten aus untersuchte Tatsache des unter gewissen Bedingungen auf relativ größere Entfernungen fast geradlinig stattfindenden Abdampfens, wie ich dies vor Jahren nachwies², so, daß man nach R. E. Liesegang³ von *Gasgestalten* sprechen darf, die bei einer Vermischung zweier (oder mehrerer) Gase als Zwischenzustände auftreten⁴.

Eine praktische Bedeutung ist in der Möglichkeit zu erkennen, Papiereigentümlichkeiten durch „Aktivierung“ mittels Bestrahlung oder Beladung mit Wasserstoffperoxyd nachzuweisen und dokumentarisch festzuhalten, oder auch sonst nicht faßbare, absichtliche Veränderungen am Papier, einschließlich von Druck und Schrift (z. B. bei Urkundenfälschungen), nach einfacher Methode zu ermitteln.

Anm. d. Redaktion: Wir teilen die Auffassung von Hrn. Freytag, daß es sich bei dem von Hrn. Kretschmer beobachteten Effekt um eine Wirkung des Wasserstoffperoxyds und nicht etwa um eine Strahlung handelt. Vor Veröffentlichung der Notiz von Hrn. Kretschmer unterzog Hr. Bergold auf

² H. Freytag, *Photogr. Korresp.* **71** [1936]. Hier zitiert O. Richter u. a. Autoren. — *Chem. Zbl.* **1936**, I, 2286. — *Ferner Kolloid-Z.* **101**, 112 [1942].

³ R. E. Liesegang, *Kolloid-Z.* **100**, 65 [1942].

⁴ Vgl. G. F. Hüttig, *Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse*, im *Handb. d. Katalyse*, Bd. 6 [1943], S. 531.

meine Bitte hin die Angaben von Hrn. Kretschmer einer Nachprüfung; er bestätigte sie und fand außerdem, daß die Wirkung verschwindet, wenn man einen Luftstrom vor dem das Wasserstoffperoxyd enthaltenden Rohr vorbeistreichen läßt. Dennoch schienen uns die Befunde von Hrn. Kretschmer außer den von Hrn. Freytag angegebenen Gründen auch noch deswegen bemerkenswert, weil danach auch Plexiglas den in der vorliegenden Notiz aufgeführten porösen Materialien hinzuzurechnen ist, worauf man vielleicht bei manchen Versuchen zu achten hat.

H. Friedrich-Frekxa.

Über die Bildung von 6-Methyl-salicylsäure durch *Penicillium claviforme* Bain*

Von Annemarie Grosser
und Wilhelm Friedrich

(*Z. Naturforschg.* **3b**, 380–381 [1948]; eingeg. am 27. Sept. 1948)

Derivate der Salicylsäure kommen als Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen recht häufig vor. Sie besitzen eine mehr oder weniger ausgeprägte antibakterielle Wirkung. G. Ivanovics¹ fand, daß die Salicylsäurehemmung bei *B. coli* und Staphylococcen durch Zugabe von Pantothenäure sowie auch von α, δ -Dioxy- γ, γ -dimethyl-butyrrolacton (nicht aber durch Zugabe von β -Alanin) aufgehoben wird. Demzufolge dürfte Salicylsäure die Wirkung oder die Synthese des Lactonanteils der Pantothenäure in irgendeiner Weise stören².

6-Methyl-salicylsäure wurde bisher aus Kulturfiltraten des *P. griseo-fulvum* Dierck³ sowie des *P. flexuosum* Dale⁴ isoliert.

Anslow und Raistrick³ züchteten zu diesem Zweck *P. griseo-fulvum* Dierck auf Czapek-Dox-Medium bei 25° während 35 Tagen.

Wir züchteten *P. claviforme* Bain auf Czapek-Dox-Nährboden mit einem Zusatz von 0,001% Zinksulfat bei 26°. Die Kulturflüssigkeit gab bereits nach 16 Tagen eine intensive rotviolette Färbung mit Eisenchlorid. Zur Isolierung der die Farbreaktion gebenden Substanz wurden 2 l Kulturfiltrat bei 45–50° auf $\frac{1}{10}$ eingeeengt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf pH 2,2 zweimal mit je 50 cm³ Äthylacetat ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten Extrakte über wasserfreiem Natriumsulfat wurde i. V. zur Trockne verdampft. Der alsbald in Form langer

* 2. Mitt. in der Veröffentlichungsreihe „Über die Bildung antibiotischer Stoffe durch Mikroorganismen“ von K. Bernhauer und Mitarbb. — Aus dem ehemaligen Institut für Biochemie und Nahrungsmittelchemie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. Vgl. dazu auch W. Friedrich, *Diss. Prag und Graz* 1947.

¹ G. Ivanovics, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **276**, 33 [1942].

² Vgl. K. Wallenfels; *Die Chemie* **58**, 1 [1945].

³ W. K. Anslow u. H. Raistrick, *Biochem. J.* **25**, 39 [1931].

⁴ A. E. Oxford, H. Raistrick u. P. Simonart, *Biochem. J.* **29**, 1102 [1935].



Nadeln erstarrende Rückstand betrug nach dem Trocknen auf Ton und mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser 65 mg.

Eine höhere Ausbeute wurde durch Zusatz von Maiseiweiß zu dem Nährboden erzielt. Dabei gingen wir folgendermaßen vor: Eine Anzahl sog. Penicillin-Kolben (Schott & Gen., Jena) wurde mit je 1,5 l Substrat besetzt, und zwar: 4% Glucose, 0,2% NaNO_3 , 0,1% KH_2PO_4 , 0,05% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,05% KCl , 0,001% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,001% $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 0,25% Maiseiweiß⁵. Nach dem Sterilisieren wurde mit einer Sporensuspension aus einer 5 Tage alten Bierwürze-Agar-Kultur beimpft. Nach 10-tägigem Verweilen bei 25° erhielten wir aus 2,5 l Kulturfiltrat (= 100 g Glucose) in gleicher Weise (wie oben beschrieben) 3,4 g Rohprodukt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden farblose, lange Nadeln erhalten. Schmp. 170—171°; gut löslich in Äther, Äthanol und Äthylacetat. Die wäßrige Lösung der Substanz gab mit Bromwasser einen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine tief-violette Färbung.

⁵ Von den Maizena-Werken, Hamburg.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. Mol.-Gew. 152.

Gef. Mol.-Gew. 147,9 (nach Rast), 151,8
(durch Titration mit $n/10$ -Lauge).

Zur eindeutigen Identifizierung der Substanz als 6-Methyl-salicylsäure stellten wir nach Angaben von Anslow und Raistrick³ von der isolierten Substanz noch den Methyläther dar. Die Schmelzpunkte der 4 verschiedenen Methylsalicylsäuren liegen z. Tl. recht nahe beieinander: 169° (6-Methyl-salicylsäure), 167°, 153° und 177°. Weitaus geeigneter zur Unterscheidung sind die Methyläther, deren Schmelzpunkte recht weit auseinander liegen: 139° (6-Methyl-salicylsäure-methyläther), 85°, 70° und 104°. Der aus der von uns isolierten Substanz erhaltene Methyläther schmolz bei 140°. Dies spricht eindeutig für den Methyläther der 6-Methyl-salicylsäure. Außerdem stellten wir auch noch das Acetylderivat der isolierten Säure her. Schmp. 129—130° (nach Literaturangabe 131°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 61,85,

H 5,15.

Gef. C 62,00, 62,03, H 5,18, 5,30.

BERICHTE

Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen*

Die aus dem Biochemischen Institut Helsinki (Leiter Prof. Dr. A. I. Virtanen) hervorgegangene Arbeit behandelt im ersten Abschnitt das Vorkommen von Kupfer und Mangan in höheren Pflanzen. Der einleitenden Übersicht über frühere Untersuchungen sind umfangreiche Zahlenangaben über den Cu- und Mn-Gehalt einiger Pflanzenteile aus diesen Arbeiten beigelegt. Da es nach der Meinung des Verf. nicht möglich sein wird, über die Rolle von Kupfer und Mangan im Stoffwechsel der höheren Pflanzen eine klare Vorstellung zu gewinnen, solange diese Elemente getrennt und nicht als eine physiologische Einheit zusammen mit dem ihnen nahe verwandten, wichtigen Bioelement Eisen betrachtet werden, wurde bei den eigenen Analysen das Eisen mit eingeschlossen. Diese wurden an 34 verschiedenen, sowohl wildwachsenden als auch kultivierten Pflanzen ausgeführt. Die Mehrzahl der analysierten Pflanzen wurde auf zwei verhältnismäßig engen Gebieten (Waldboden- und Gartenbodenbezirk von je etwa 100 m²) gesammelt. Als Bezugssysteme wurden das Trockengewicht, der Aschengehalt und der Stickstoffgehalt benutzt, ferner wurde der Kupfer- und Manganengehalt mit dem Eisenengehalt des Materials verglichen (Tab. 1). Kupfer- und Mangan- sowie p_{H} -Bestimmungen von den betreffenden Bodenproben wurden ebenfalls ausgeführt (Tab. 2). Die Grenzwerte in allen Analysen (bezogen auf das

Trockengewicht) liegen für Mangan um das 440-fache, für Eisen um das 40-fache und für Kupfer nur um das 6-fache auseinander; das Kupfer weist also eine enge und Mangan eine sehr weite Schwankungsbreite auf (Tab. 3). Daß auch hier der Standort auf den Mn-Gehalt der Pflanzen Einfluß hat, ist aus Tab. 4 ersichtlich. Die auf neutralem Boden gewachsenen Pflanzen haben einen sehr niedrigen Mn-Gehalt, der aber, wie Tab. 2 erkennen läßt, nicht durch den Mn-Mangel im Boden bedingt ist. Hinsichtlich der Stärke der Speicherung bestehen zwischen den einzelnen Arten und vielleicht auch zwischen höheren systematischen Gruppen Unterschiede, welche jedoch durch die Wirkung anderer Faktoren leicht überdeckt werden. Von den wildwachsenden Pflanzen waren in erster Linie *Melampyrum silvaticum* und auch *Sedum telephium*, *Taraxacum officinale*, *Rumex acetosa* und *Convallaria majalis*. von den Gartenpflanzen Gurke, Kürbis, Kartoffel, Karotte und Rhabarber als Cu-Speicherungspflanzen bemerkenswert. Hinsichtlich der Mn-Speicherung waren die Unterschiede deutlicher, aber durch äußere Faktoren mehr überdeckt. Von den wildwachsenden Pflanzen enthielten *Melampyrum silv.* und *Vaccinium*-Arten am meisten Mangan; manganreich waren auch *Oxalis acetosella* und *Rubus*-Arten. Ein gewisser Antagonismus zwischen Kupfer und Mangan läßt sich annehmen, denn manche ziemlich viel Kupfer enthaltende Pflanzen (*Sedum*, *Taraxacum*, *Rumex*, *Convallaria*) waren arm an Mangan. Auch bestehen deutliche Unterschiede im Cu- und Mn-Gehalt ver-

* Bericht über die gleichnamige Arbeit von J. Erkama in Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia, Sarja A, II. Chemica, 25, 1—105 [1947].