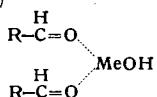
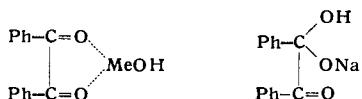


zusammen. Für Reaktion 1) als Zwischenstufe vorgeschlagen:  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO} \cdot \text{MeOH}$ , für 2)



Ähnliche Komplexe bei der Claisen-Tischtschenkoschen Reaktion, der Meerweinschen und der Zagomennyschen Reaktion. Für 3) ist Zwischenstufe wahrscheinlich  $\text{CH}_2=\text{O} \cdot \text{MeOH}$ , für 4)



Bindung des Metallions bewirkt Polarisierung der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe. Außerdem wird das Hydroxyl-Ion in Nachbarschaft für die weitere Umsetzung bereit gehalten: Schlepperwirkung der Metallionen. Durch die Polarisierung können Substituenten vom Kohlenstoff als Anion abgelöst werden.

1)  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO} \rightarrow \text{Cl}_3\text{C}^- + \text{CHO}^+$ , letzteres nimmt  $\text{OH}^-$  auf zu Ameisensäure,  $\text{Cl}_3\text{C}^-$  ergänzt sich durch ein Wasserstoff-Ion zum Chloroform.

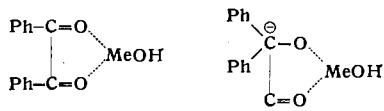
2) Zwischen den beiden  $-\text{CHO}$ -Gruppen wird ein Wasserstoff-Anion ausgetauscht, wobei der Acceptor zum Alkoxy-Ion reduziert wird:



der Wasserstoff-Donator übernimmt das Hydroxyl-Ion unter Bildung von Säure.

3) Im Komplex ist die Polarisierung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküle verschieden von der eines ungebundenen Teilchens. Die entgegengesetzte geladenen C-Atome liefern bei der Vereinigung die neue  $-\text{C}-\text{C}$ -Bindung.

4) Ein Phenyl-Kation wandert zum benachbarten C-Atom:



das zurückbleibende, positiv geladene C-Atom nimmt die Hydroxyl-Gruppe auf.

Die untersuchten Reaktionssysteme besitzen Ähnlichkeit mit denen, die in tierischen und pflanzlichen Organismen vorliegen. In beiden Fällen setzen sich reaktionsfähige, organische Verbindungen in Gegenwart von Metall-Ionen um. Es wird angenommen, daß Ionenkomplexe organischer Verbindungen auch in der lebenden Zelle eine Rolle spielen. Pf. [VB 391]

## Marburger Chemische Gesellschaft

am 4. Juli 1952

C. MARTIUS, Tübingen: Über den Wirkungsmechanismus des Schilddrüsenhormons.

Die biologische Bildung energiereichen Phosphats geht auf zwei Wegen vor sich. 10 bis 20 % entfallen auf die durch lösliche Enzyme katalysierte Substratphosphorylierung und 80 bis 90 % auf die Atemkettenphosphorylierung. Diese wird durch labile Enzyme, die an die Mitochondrienstruktur gebunden sind, gesteuert, und kann von der eigentlichen Atmung entkoppelt werden. Das ist bereits durch Wärme, Trocknen oder durch hypotonische Lösungen möglich oder aber chemisch durch Halogen- und Dinitrophenol. Ebenso wirkt das Schilddrüsenhormon, wie durch eine Methode, die sich an die Lehngersche Arbeitsweise anlehnt, gezeigt wurde. Isolierte Lebermitochondrien von mit Thyroxin behandelten Ratten synthetisieren weniger Adenosintriphosphorsäure als die normalen Tiere in einem Medium, das aus ATP, markiertem Phosphat und  $\beta$ -Oxybuttersäure als H-Donator besteht. In vitro versagt die Methode, vermutlich, da das Thyroxin nicht durch die Mitochondrien-„haut“ dringen kann. Die L-Form ist wirksamer als das Racemat und dieses 3 mal wirksamer als die D-Form. Diodtyrosin und Jodgorgosäure sind wirkungslos. Normalerweise werden bei der Bruttoreaktion  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$  drei energiereiche Phosphat-Bindungen gebildet. In einem Ansatz, der als Acceptor dieser Phosphorsäure Glucose enthält, kann die Energiebilanz, der P/O-Quotient, bestimmt werden. Er sinkt bei Thyroxin-Konzentrationen über  $5 \cdot 10^{-6}$  auf 0 gegenüber sonst ca. 2. In sehr niedrigen Konzentrationen, etwa  $1 \cdot 10^{-6}$ , wurde eine fördernde Wirkung beobachtet und die Hypothese aufge-

stellt, daß Thyroxin selbst ein Glied der Enzymkette, die die Atemkettenphosphorylierung bewirkt, ist und sich in hohen Konzentrationen selbst kompetitiv hemmt. Sinkt der P/O-Quotient, wird die Energiebilanz also verschlechtert, muß eine vermehrte Verbrennung einsetzen (Basedow). Die bekannte Fermentvermehrung bei den Hyperthyreosen ist dann eine adaptive Folge dieser verstärkten Zucker- und Eiweiß-Bildung, da mehr Baustoffe zur Verfügung stehen. Im Organismus wird Phosphorsäure bei der Spaltung des Glykogens verbraucht. Die Reaktion Glycogen + Phosphorsäure  $\rightleftharpoons$  Glucosephosphat ist eine Gleichgewichts-Reaktion; mit ihr konkurriert die Atemkettenphosphorylierung um das Phosphat. Ist diese stark, steht wenig Phosphorsäure für die Glykolyse zur Verfügung, ist sie aber durch Thyroxin (bei Hyperthyreosen) gehemmt, muß viel Glycogen abgebaut werden. Alle diese Vorstellungen lassen sich gut mit den Experimenten vereinbaren.

—J. [VB 400]

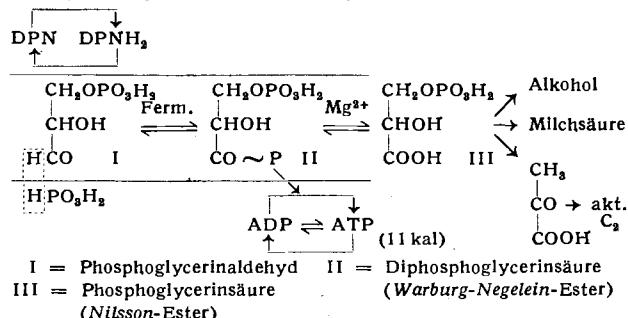
am 15. Juli 1952

T. H. BÜCHER, Hamburg: Proteine als Träger katalytischer Wirkungen.

An charakteristischen Beispielen von Fermenten wurde gezeigt, daß die Natur mit erstaunlicher Einförmigkeit das Eiweiß zum tragenden Prinzip der Aufrechterhaltung der Zellorganisation gemacht hat. Der Nachweis der stofflichen Natur der Fermente als Proteine wird erbracht durch

- 1) die hohen Temperaturkoeffizienten der Denaturierungs geschwindigkeit, die geradezu als Umwandlungspunkte betrachtet werden können;
- 2) die Kristallisierbarkeit fermentaktiver Albumine und Globuline;
- 3) die Inaktivierung bei der Ausflockung im  $\text{pH}$ -Gradienten;
- 4) die Art der Wirkungs(= Zerstörungs)-Spektren, die stets eine Peptidbande bei 200–220  $\mu\text{m}$  zeigen.

Das Pepsin ist als extrazelluläres Ferment wenig spezifisch und sehr widerstandsfähig. Es besitzt keine besonderen Wirkgruppen und hydrolysiert Peptid-Bindungen an aromatischen Aminosäuren. Die intrazellulären Fermente sind wesentlich spezifischer. Sie beeinflussen reversible Reaktionen. Ein nicht an die Zellstruktur gebundenes, kristallisierbares Enzym ist das energiereiche, Phosphat-Bindungen übertragende Ferment, das folgende Reaktion katalysiert:



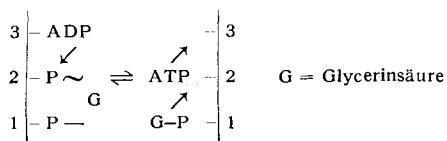
Es ist ein Albumin, Mol-Gew. 32000, das wenig aromatische Aminosäuren enthält und zweiwertige Metalle, besonders Magnesium-Ionen, als Wirkgruppen locker bindet. Es macht 0,2 % des Muskeleiweißes aus. Das Warburgsche Atmungsferment ist strukturgebunden und mit einer hochspezifischen Wirkgruppe fest verknüpft. Es bewirkt in der Kette energieliefernder Stoffwechselvorgänge die katalytische Ionisierung des Sauerstoffs. Seine photochemische Wirkungskurve entspricht dem Spirographishämmin bis auf eine Bande bei 280  $\mu\text{m}$ , die dem Eiweiß-Anteil zukommt. Diese Diskrepanz ist dadurch zu erklären, daß das Wirkungsspektrum ein Trefferspektrum ist. In die große Eiweiß-Molekel geschossene Quanten werden von den aromatischen Aminosäuren absorbiert und können über große Strecken durch das Protein zur Wirkgruppe energetisch wirksam sein. Aus der Differenz zwischen Ferment und Coferment-Spektrum läßt sich das Mol-Gew. annähernd berechnen. Es beträgt in diesem Fall minimal 67000. Bei den relativ hohen Prozentsätzen der einzelnen Fermente am Gesamteiweiß muß man annehmen, daß das Organeiweiß die Summe einer Vielzahl spezifisch wirkender und spezifisch zusammengesetzter Fermente ist. Die Hormone dagegen treten in so kleinen Mengen auf, daß ihre Funktion wohl eine Katalyse 2. Ordnung ist.

Eine Erklärung, wie Proteine als Fermente wirken, wird darin gefunden, daß nur ein Protein mit festgelegter räumlicher Struktur, wie sie nach Pauling im Wendeltreppen-Aufbau mit einer Steigung von 3,4 Aminosäuren gegeben ist, die Möglichkeiten bietet, mit hoher Präzision vielfältige Wirkstellen für die verschiedenen Reaktionen zu bilden und die Reaktionspartner festzuhalten. In der Protein-Molekel ist auch der Energietransport

unter Mitwirkung vieler Freiheitsgrade möglich, der die energetische Grundlage der Elektronen-Übertragung gibt. Die Michaelis-Konstanten (Massenwirkungs-Konstante zwischen Fermentaktivität und Bindung) wurde für die verschiedenen Reaktionsteilnehmer der Phosphorylase ermittelt und der Energie-Gehalt der Bindung berechnet.

Phosphat-übertragendes Ferment $p_H$ 6,9; $25^{\circ} C$		
Reaktionspartner	Michaelis-Konstante ( $k_M$ )	Energie $\Delta P^o$ (Kcal/Mol)
Magnesium-Ion .....	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,9
Adenosin-diphosphorsäure ..	$2,0 \cdot 10^{-4}$	5,0
Diphosphoglycerinsäure ....	$1,7 \cdot 10^{-6}$	7,9
Adenosin-triphosphorsäure ..	$1,1 \cdot 10^{-4}$	5,4
Phosphoglycerinsäure .....	$2,0 \cdot 10^{-4}$	5,0

Es zeigt sich, daß das Ferment an die Substrate vermutlich durch Wasserstoff-Brücken ( $\Delta P^0$  5 kal) gebunden ist, mit Ausnahme der Diphosphoglycerinsäure, deren Bindungsgennergie der einer aktiven Phosphat-Bindung (8 kal) nahe kommt. Durch Verdrängungs-Versuche – unter der Annahme, daß Partner, die auseinander entstehen, um dieselbe Wirkstelle konkurrieren – ließ sich entnehmen, daß ADP und Phosphoglycerinsäure mit Diphosphoglycerinsäure konkurrieren. Es sind also für die vier Partner mindestens drei Haftstellen im Fermentprotein vorhanden, davon zwei für die Diphosphoglycerinsäure, etwa nach



Es ist damit zum ersten Mal experimentell bewiesen, daß Substrate an mehr als einer Wirkstelle des Ferments gebunden werden, eine Tatsache, die bei Substraten mit pseudoasymmetrischem Kohlenstoff-Atom, die interessante Erscheinung bedingt, daß biologisch zwischen den beiden Molekühlhälften wohl unterschieden werden kann<sup>1</sup>). J. [VB 402]

## **Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und -Coloristen**

vom 1. bis 4. Mai 1952, Bad Neuenahr\*)

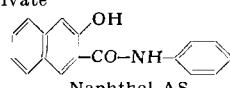
*J. B. SPEAKMAN, Leeds: Neue Fortschritte in der Chemie der Wolle.*

In den ersten Jahren der Wollforschung konzentrierte man sich auf die Schwankungen in der Zusammensetzung der Faser, besonders im Schwefel-Gehalt. Die Anwendung der Sangerschen Dinitrophenylierungsreaktion auf Wolle ergab jedoch eine erstaunliche Gleichmäßigkeit in der Art und Zahl der endständigen Amino-Gruppen bei Wolle und Menschenhaar. Es wurden Glyein, Alanin, Valin, Serin, Threonin, Asparaginsäure und Glutaminsäuren als endständige Aminosäure gefunden. Aus ihrer Summe von 15,4–16,9 Millimole/kg Faser kann man ein durchschnittliches Peptidkettenge wicht von 65–59 000 ableiten. Behandelt man Wolle mit 1,25 n  $\text{ClO}_4$ -Lösung bei 22° fünf Tage und löst den Rückstand in Cupriäthylendiamin-Lösung auf, so findet man osmotisch Molekulargewichte zwischen 12 600 und 14 700. Die Fraktionierung ergibt Molgewichte bis 35 800. Die Plastizität der einzelnen Wollhaare nimmt mit dem Alter der Haarwurzeln ab. Fasern von sekundären Haarwurzeln sind wesentlich plastischer als solche von primären Wurzeln.

Der chemische Mechanismus der Fixierung von gedehnten Wollfasern wurde mit Hilfe von Lysin-Bestimmungen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol erneut untersucht und deren Beteiligung an der Querbrückenreaktion mit den Cystein-Gruppen gezeigt. Die formulierten  $-S-NH$ -Brücken werden bei der Protein-Hydrolyse zerlegt, wobei primäre Amino-Gruppen und Cystin gebildet werden.

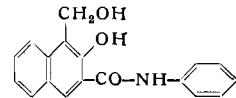
R. LÖWENFELD, Offenbach: Über Salzbildung und Luftbeständigkeit von Naphthol AS-Produkten.

Um die noch nicht entschiedene Frage der Salzbildung der Naphthol AS-Derivate



<sup>1)</sup> Ogston, Nature [London] 162, 963 [1948].  
<sup>\*)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 370 [1952].

zu klären, wurden potentiometrische Titrationen im System Naphthol AS-Natronlauge ausgeführt und gezeigt, daß die folgenden Naphthole: AS, AS-E, AS-RL, AS-VL, AS-TR, AS-LT mit verdünnter Natronlauge Mononatriumsalze bilden. Fügt man Formaldehyd zu, wobei sich nach Neber die folgende Methylol-Verbindung bildet:



so entsteht das Dinatriumsalz in Lösung. Dieser Befund wird auf eine Enol-Umlagerung der Carbonamid-Gruppe zurückgeführt. Durch den Übergang in die zweibasische Form der Naphthol AS-Derivate wird die ursprünglich lufturnbeständige Naphthol AS-Grundierung lufbeständig. Für Naphthole wie AS-OL, AS-BI, ASITR, AS-BG, AS-BO, AS-BS, die auch ohne Formaldehyd relativ lufbeständige Grundierungen liefern, wurde gezeigt, daß sie auch ohne die Methylol-Gruppe in der Molekel zweibasisch reagieren. Aryle von heterocyclischen Oxycarbonsäuren wie AS-LB, AS-BT, AS-SG sind mit wie ohne Formaldehyd nur einbasisch und geben dementsprechend Grundierungen, die mit und ohne Formaldehyd dieselbe Luftbeständigkeit zeigen. Es werden theoretische Möglichkeiten zur Deutung diskutiert, darunter eine Wasserstoff-Brückenbildung zwischen dem phenolischen Hydroxyl- und der Carbonyl-Gruppe.

H. ZAHN, Heidelberg: *Feinbau und Chemie der Naturseide*.

Die Reaktion von Seidenfibrin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol führt zu quantitativem Umsatz der Tyrosinphenol-Gruppen, während nur etwa 80 % der Lysin-Reste an der  $\epsilon$ -ständigen Amino-Gruppe reagieren<sup>1)</sup>. o-Dinitrophenyl-tyrosin wurde aus dinitrophenylierter Seide isoliert. Dieser Dinitrophenyläther wird bei Einwirkung von primären und sekundären Aminen sowie Aminosäuren gespalten<sup>2)</sup>. Behandelt man z. B. mit Glycin in bicarbonatalkalischer Lösung (End-pH 9,2) bei 87°, so lassen sich 78 % der Theorie an Dinitrophenylglycin isolieren.

Die bei dinitrophenylierter Seide gefundene Abnahme der Wasserdampfaufnahme und Löslichkeit in Säuren führte zum Studium entsprechender Reaktionen an Wolle. Dinitrophenylierte und mit „Eulan neu“ eulanisierte Wolle erwiesen sich im Eingravingsversuch in aktiver Gartenerde als wesentlich widerstandsfähiger gegen Bakterienbefall als unbehandelte Wolle<sup>3</sup>. Unter den bisher studierten Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen wurde besonders die Umsetzung mit 1,3-Bischlormethyl-4,6-dimethylbenzo<sup>4</sup>) hervorgehoben, da diese nicht nur die Bakterienbeständigkeit, sondern auch die Alkaliresistenz der Wolle erhöht. Das Prinzip dieses Faserschutzes gegen mikrobiologischen Angriff besteht in der chemischen Modifizierung der Wollproteine (Substitution an Seitenketten-Gruppen durch mono-, bi- oder polyfunktionelle Verbindungen). Z. [VB 392]

Z. [VB 392]

Holztagung

Salzburg, 16. — 21. Juni 1952

An dem der Holzchemie vorbehaltenen vorletzten Tag der Versammlung wurden folgende Vorträge gehalten:

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Die Entstehung des Ligans in der Pflanze*<sup>5</sup>).

A. WACEK, Graz: *Faserverfilzung und Faserverklebung*.

Während für Papierblätter nur die Festigkeit in Längs- und Querrichtung eine Rolle spielt, ist für Faserplatten auch die Festigkeit senkrecht zur Blatt-Ebene wichtig. In dieser Richtung wirken nur klebende Kräfte, die um eine Zehnerpotenz schwächer sind als die verfilzenden Kräfte in der Blattebene. Bei der Verfilzung handelt es sich sowohl um die makroskopische Verfilzung der Fasern, wie um die mikroskopische Verfilzung der Fibrillen. Die Verklebung kann als submikroskopische Verfilzung angesehen werden. Von wesentlichem Einfluß sind das Lignin und die Hemicellulosen. Werden letztere entfernt, so ergeben sich schlechtere Festigkeiten. Werden sie nach der Lösung durch Säure wieder ausgefällt, so ergeben sich festere Platten als aus unbehandeltem Holzschliff. Das Lignin wirkt infolge seiner Thermoplastizität nach der Erkaltung stabilisierend auf die Platte. Aus Holzschliff, der von Hemicellulosen und Lignin befreit ist, lassen sich keine Faserplatten mehr herstellen.

<sup>1)</sup> H. Zahn u. A. Würz, Biochem. Z. 322, 327 [1952].

#### 2) Versuche mit *R. Kochläuner*.

3) Versuche mit *H. Wilhelm*.  
4) *W. Kirst Melland-Textilbe*

<sup>5)</sup> S. diese Ztschr. 64, 353 [1952].

<sup>7</sup> S. diese Ztschr. 64, 353 [1952].