

wandten Versuchsbedingungen lag das Temperaturmaximum für die Äthylen-Bildung höher als das für die Propylen- bzw. Butylen-Bildung. Es wurde weiterhin bestätigt, daß sich die Rußbildung ohne Verwendung eines Verdünnungsgases nicht ganz vermeiden läßt und daß bei der hohen Verweilzeit in gewissem Umfang Aromaten entstehen.

[VB 749]

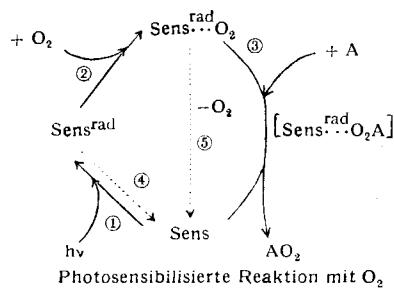
GdCh-Ortsverband Kiel

am 16. Dezember 1955

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Neue Probleme der präparativen Photochemie, insbes. unter extremen Bedingungen.*

Zur weiteren Klärung der über phototrop-isomere Diradikale ablaufenden Photoreaktionen wurden kombinierte kinetische und präparative Untersuchungen in den Extremen verschiedener Reaktionsparameter (Temperatur, Viscosität, Bestrahlungsdichte, Konzentration) ausgeführt.

Im Bereich von +30 bis -160 °C erwies sich die Quantenausbeute Φ des Sensibilisationszyklus hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der für die Rkk. 2 und 3 nötigen Diffusionsprozesse bestimmt. Beim Arbeiten in einem Gemisch aus 2 Vol Methanol, 2 Vol n-Propanol und 1 Vol Aceton konnte die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (bzw. Φ) bei -110 °C durch Zugabe von 1 Vol flüssigem Propan mehr als verdoppelt werden. Das gegenüber sämtlichen Reaktionsteilnehmern indifferenten Propan erniedrigte dabei die Viscosität der Lösung soweit, daß das Zusammendiffunder von Sens^{rad} und O_2 bzw. von Sens^{rad} $\cdots O_2$ und A wieder rascher erfolgte als die Reaktionen 4 und 5.



Die Aktivierungswärmen der Reaktionen 2, 3 und 5 liegen bei 1 kcal pro Mol und darunter, der Reaktion 4 zwischen etwa 6–9 kcal pro Mol. Durch Bestimmung von Halbwertskonzentrationen für die Reaktionen 2 und 3 und Anschluß dieser Werte an gemessene und berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten wurden Mindestlebensdauern für Sens^{rad} und Sens^{rad} $\cdots O_2$ festgelegt; je nach Sens $\tau_1: 10^{-7}$ bis 10^{-4} sec; $\tau_5: 10^{-8}$ bis 10^{-7} sec. Mit Hilfe von Lichtimpulsen höchster Intensität für photochemische Reaktionen benutzter Bestrahlungsdichten (Xenon-Blitzentladungsröhre eingetaucht in die Reaktionsflüssigkeit) wurde festgestellt, daß ein bei Zimmertemperatur in Äthanol mit $\Phi \sim 1$ ablaufender Cyclus der Reaktionen 1–2–3 mit Sens = Rose Bengal und A = α -Terpinen höchstens ca. 10^{-6} sec benötigt, so daß normale Cyclusgeschwindigkeiten im Bereich von 10^{-7} sec liegen können.

Untersuchungen über Phototropie und Radikalbildung in Paraffin- und Kunststoff-Folien behandelten vor allem die Verhältnisse, auch Lösungsmittelleffekte bei Dianthrone, Diphenylamin, Wurster-Basen, Buttergelb, Azulen u. a.

Mit der wassergekühlten Xenon-Lampe Osram XBF 6000 (6 KW) konnten in 2–3 l Flüssigkeit einquantige Umsätze bis zu 5 Mol Quanten/h – entsprechend ca. 120 l O_2 /h – erzielt werden.

Neue präparativ gangbare Photoreaktionen mit Chinonen, Ketonen, Alkoholen, Azoverbindungen wurden beschrieben und Zusammenhänge zwischen Konstitution und Sensibilisatoreigenschaften aufgezeigt.

[VB 747]

GdCh-Ortsverband München

am 17. Januar 1956

R. SCHWARZ, Aachen: *Ein chemischer Beitrag zum Silicose-Problem.*

Nachdem Vortr. auf die volkswirtschaftliche Bedeutung der Silicose, die pathologisch-anatomischen Erscheinungen sowie die Hypothesen zur Pathogenese eingegangen war, schilderte er den neuesten Stand der Kenntnisse über Mono-, Oligo- und Polykieselsäuren und berichtete über eine eingehende Bearbeitung des Systems Quarz-Wasser.

Es wurde bestätigt, daß von der Kristalloberfläche monomere Orthokieselsäure abgelöst wird. Hierbei entsteht eine echte Kiesel-

säure-Lösung von ca. 10 mg % berechnet auf SiO_2 , die unbegrenzt beständig ist. In so niedrigen Konzentrationen kondensiert sie nicht zu höherpolymeren Säuren, vielmehr werden auch polymere Systeme zu der Monosäure abgebaut. Vortr. hat die Arbeitshypothese aufgestellt, daß die leicht diffundierende, bewegliche, chemisch reaktionsfähige Monosäure das chemische Agens der silicotischen Erkrankung ist. Als Modellversuch für die Wirkungsweise im Organismus wird der Einfluß der Monosäure auf die hydrolytische Spaltung der Ribonucleinsäure gewählt. Durch Leitfähigkeitsmessungen läßt sich zeigen, daß die durch die freierwerdende Phosphorsäure bedingte Leitfähigkeitserhöhung bei Anwesenheit von Monokieselsäure deutlich verstärkt wird. Bakterielle Einflüsse werden bei 36 °C durch Zusatz von Chloroform oder bei 80 °C durch Hitzewirkung ausgeschaltet. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird eine Theorie formuliert, nach der die Silicose auf einem Antagonismus Phosphorsäure-Kieselsäure im Organismus beruht. Wird in der Zelle Phosphorsäure durch Kieselsäure verdrängt, so entartet sie und wird funktionsuntüchtig. Der ständig im Organismus in geringer Konzentration anwesende Kieselsäure wirkt normalerweise der bedeutende Überschuß an Phosphat-Ionen entgegen. Wird durch Einatmen von Quarzstaub ein ständiger Lieferant für echte Kieselsäure geschaffen, so kann lokal eine Schädigung der Mitochondrien bzw. Mikrosomen eintreten. Die Glaubwürdigkeit dieser Theorie wird dadurch gestützt, daß beim Leitfähigkeitsversuch der Kieselsäure-Effekt durch Phosphat aufgehoben wird. Hieraus ergibt sich ein Hinweis auf die Möglichkeit einer Prophylaxe oder Therapie.

[VB 753]

Basler Chemische Gesellschaft

am 19. Januar 1956

H. ZAHN, Heidelberg: *Beiträge zur Kenntnis der Chemie der Proteinfasern.*

Nach einem Überblick über die Reaktionen von bifunktionellen Reagenzien mit Faser-Proteinen wie Wolle, Kollagen und Seide und die Isolierung von Brücken-bis-aminoacids¹⁾ werden neue synthetische Peptide mit Fibroin-Sequenzen und die Isolierung von Peptiden aus Fibroin beschrieben. Glycin-Peptide mit Fibroin-Sequenzen²⁾: Synthetisiert wurden ausgehend von racemischen Aminosäuren nach der Azid-Methode die in Tabelle 1 aufgeführten Peptide. In vielen Fällen wurden die Diastereomeren getrennt.

| Peptid | Fp °C | Z-Peptidbenzyl-ester | Z-Peptidhydrazid*) |
|-----------------------------------|---------|----------------------|-------------------------|
| Ser-Ala | 203 | — | I 178–180 II 228–230 |
| Gly-Ser-Gly | >300 | 167 | — |
| Ala-Gly-Ala | 220–230 | 150 | 178–180 |
| Ser-Gly-Ala | 225 | 132 | 189 |
| Ser-Ala-Gly | 236 | / 148 \\ 158 | — |
| Gly-Ala-Gly-Ala | 260 | 182 | 188–190 |
| A | 244 | 145 | 206 |
| Ala-Gly-Ala-Gly | 260 | 173 | 214–216 |
| A | 257 | 157 | 204 |
| Ser-Gly-Ala-Gly | >300 | 165 | — |
| A | 228–230 | 177 | — |
| Gly-Ala-Gly-Ala-Gly | 232–234 | 220–222 | — |
| A | — | 184 | — |
| Ser-Gly-Ala-Gly-Ala | 248–250 | 223 | — |
| A | — | 175–179 | — |
| Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly | — | 234–238 | — |

*) Z = Carbobenzoxy-Rest $C_6H_5CH_2\cdot CO-$

Tabelle 1

Die pK-Werte für die Amino-Gruppe liegen zwischen 8,20 und 8,26, bei Seryl-peptiden mit Serin am Amino-Ende zwischen 7,45–7,52. pK-Werte des Carboxyls: Dipeptide = 3,06–3,18, Tripeptide = 3,34–3,43.

Tyrosin-peptide³⁾. Ausgegangen wurde von Tyrosin, Asparagin- und Glutaminsäure in der L-Form; Alanin, Serin und

¹⁾ H. Zahn, diese Ztschr. 67, 561 [1955].

²⁾ E. Schnabel, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

³⁾ E. Kraatzsch, Dissertation, Heidelberg 1954; K. Ziegler, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

Valin wurden als Racemate eingesetzt. Alle Peptide wurden nach dem Azid-Verfahren gewonnen.

| Peptid | $[\alpha]_D^{25}$ | Fp °C | Z-Peptid Fp °C |
|-------------------------------------|-------------------|---------|-----------------------------------|
| Tyr-Gly | +76,5 | 291 | — |
| Glu-Tyr | +27,3 | 191 | 185 |
| Tyr-Glu | +22,0 | 156,243 | 104 |
| Gly-Tyr-Gly | +24,0 | 242 | — |
| Gly-Tyr-Ala | + 5,7 | 231 | 162 |
| Gly-Tyr-Ser-H ₂ O | | 221 | 193 |
| Gly-Tyr-Val | | 216 | — |
| Gly-Tyr-Glu-2H ₂ O | - 1,95 | 213 | — |
| Gly-Tyr-Asp-H ₂ O | + 9,5 | 190 | 104-107 |
| Glu-Tyr-Ala-H ₂ O | +22,1 | 160 | 125-128 |
| Tyr-Gly-Glu | | | Z-peptid-dibenzylester: Fp 126 °C |

Tabelle 2

Partialhydrolyse von Fibroin⁴⁾. Aus einem Partialhydrolysat (12n HCl, 37 °C, 96 h) wurden an der Kohlesäule 12,6 % vom Gesamt-N adsorbiert. Diese Menge wurde durch Amberlite-Säulen (IR-4B und IRC-50) in eine neutrale (8,0 %), basische (0,4) und eine saure Fraktion (2,5 %) zerlegt. In der neutralen Kohlefraktion wurden Gly-Tyr-Gly, Gly-Tyr-Ala und Ser(Gly,Tyr), in der sauren Fraktion (Glu,Tyr) erstmalig festgestellt und mit den synthetischen Peptiden verglichen. Bestätigt wurde das Vorliegen von Gly-Tyr und Tyr-Gly. Noch nicht aufgeklärt sind weitere 12 Peptide dieser Fraktion. In der neutralen, nicht an Kohle adsorbierbaren Hauptfraktion (68 % vom Gesamt-N) wurden in Übereinstimmung mit anderen Autoren Gly-Ala, Ala-Gly, Ser-Gly, Gly-Ala-Gly, Ala-Gly-Ala und Ser-Gly-Ala gefunden und die Konstitution u. a. durch Vergleich mit den synthetischen Peptiden geklärt.

[VB 757]

(Eingeg. am 16. Januar 1956)

Kolloquium im Institut für Farbenchemie der Universität Basel

am 20. Januar 1956

H. ZAHN, Heidelberg: Oligomere vom Perlon-, Nylon- und Terylene-Typ.

Perlontyp⁵⁾. Die Konstitution der cyclischen Amide der ε-Amino-capronsäure läßt sich dadurch ermitteln, daß man sie in die leicht zu charakterisierenden cyclischen sekundären Amine überführt. Das in Tetrahydrofuran suspendierte cyclische Diimid der ε-Amino-capronsäure wurde mit Lithiumalanat zu 1,8-Diaza-cyclotetradecan (I), Fp 72 °C, reduziert. Dargestellt wurden einige Bis-Derivate; so das Acetyl- (Fp 110 °C), Benzoyl-

⁴⁾ H. Zuber u. H. Zahn, unveröffentl.

⁵⁾ H. Spoor, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

Rundschau

Verfahren zur Isolierung von Plutonium aus Uran, das mit Neutronen bestrahlt wurde, lassen sich nach J. Rydberg und L. G. Sillén in einzelne Arbeitsstufen aufteilen. Voraussetzung für die Abtrennung des Pu und U voneinander und von sonstigen Zerfallsprodukten ist die Anwendung geeigneter Redoxprozesse, die zu Lösungen mit Pu(VI) + U(VI), Pu(IV) + U(VI), Pu(III) + U(VI), Pu(III) + U(IV) führen können. Sie sind tabellarisch zusammengefaßt, ebenso wie die wichtigsten auf Pu bzw. U der genannten Wertigkeitsstufen anwendbaren Verfahren (Extraktion, Fällung, Ionenaustausch) zur Trennung voneinander und von anderen Elementen. Durch Kombination einzelner Arbeitsstufen werden Fließbilder hergestellt, die schematisch verschiedene Arbeitsgänge zur Isolierung von Pu wiedergeben. (Acta Chem. Scand. 9, 1241 [1955]). —Bd. (Rd 16)

Der Nachweis kleinsten Mengen von elementarem Schwefel gelingt nach F. Feigl und C. Stark durch Reduktion mit geschmolzenem Benzoin in einem Mikroröhren bei 150 °C. Der entstehende Schwefelwasserstoff bildet auf feuchtem Bleiacetatpapier, welches die Öffnung des Röhrehens verschließt, einen dunklen Fleck. Noch 0,5 γ Schwefel können so erfaßt werden. Selen stört diesen Nachweis auch in großem Überschuß nicht. (Analytic. Chem. 27, 1838 [1955]). —Pe. (Rd 25)

Pyrrolidin-dithiocarbaminat zur Bestimmung von Gallium schlagen W. Geilmann, H. Bode und E. Kunkel vor. Das Verfahren ist auch bei Anwesenheit kleinerer Mengen Aluminiums anwendbar. Man arbeitet bei p_H 3-4,5. In stärker sauren Lösungen wird

(Fp 137 °C), Methyl- (Fp 44 °C), Benzyl- (Fp 76 °C), Nitrosö- (Fp 56 °C), Dinitrophenyl-Derivat (Fp 253 °C), Absorpt.-Max. 385 mμ. Technischer wäßriger Extrakt von Polycaprolactam wurde zu einem Gemisch von cyclischen Aminen reduziert, aus dem 1,8,15,22-Tetraaza-cyclooctacosan (II) (Fp 60 °C) isoliert wurde (Tetrapikrat: Fp 201 °C, Tetra-dinitrophenyl-Derivat: Fp 157 °C). Die Röntgenuntersuchung (Langperiode bei 17,9, starke Reflexe bei 4,1 und 4,7 Å spricht für eine gestreckte Form des Rings im Kristall.

Nylon-Typ⁶⁾. Es lassen sich drei polymer-homologe lineare Reihen formulieren ($B = -HN(CH_2)_nNH-$; $A = -OC(CH_2)_nCO-$): Diamine $H(B-A)_nB \cdot H$, Dicarbonsäuren $HOA(B-A)_nOH$ und Aminosäuren $H(B-A)_nOH$. Die Verbindungen mit $n = 1-3$ wurden synthetisiert und durch IR-Spektrum, Debyogramm und Kratky-Röntgenogramm (Langperioden in Å) charakterisiert (vgl. Tabelle 1); ferner durch van Slyke-N-Bestimmungen, potentiometrische Titration, Molgewichte.

| n | Diamine | | Dicarbonsäuren | | Dicarbonsäure-äthylester | | Aminosäuren Fp °C |
|---|---------|----|----------------|----|--------------------------|----|----------------------|
| | Fp °C | Å | Fp °C | Å | Fp °C | Å | |
| 1 | 141 | 22 | 197 | 20 | 116 | 32 | 190 |
| 2 | 230 | 38 | 205 | 33 | 181 | 47 | 208 |
| 3 | 241 | 56 | 231 | 65 | 212 | 60 | — |

Tabelle 1

Die cyclischen Oligamide $(B-A)_1$ (III) und $(B-A)_2$ (IV) wurden aus Nylon durch Extraktion mit Äther oder besser Wasser in Ausbeuten von 0,4 und 0,3 % isoliert. III (Fp 253 °C) ist in kaltem Wasser leicht löslich, liefert bei Reduktion I. IV (Fp 245 °C) ist in kaltem Wasser schwer löslich und ergibt bei Reduktion II.

Terylene. Diole $HG(T-G)_nH$ ($G = -O-CH_2-CH_2-O-$; $T = -OC-C_6H_4-CO-$)⁷⁾ wurden mit Terephthalsäure-benzylglykolester-chlorid (Fp 28 °C) zu Benzylestern von Dicarbonsäuren umgesetzt und diese mit Pd-Tierkohle (150-170 °C, 135 atm) zu freien Dicarbonsäuren hydriert⁸⁾.

| | $H_2C_2O(T-G)_nT \cdot OC_6H_5$ | | | | |
|-------------|---------------------------------|------|------|-----|-----|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Fp °C | 141 | 176 | 201 | 220 | 235 |
| Langperiode | 27 Å | 38 Å | 50 Å | — | — |

Tabelle 2

Die freien Oxysäuren $HO(T-G)_nH$, $n = 1$ (Fp 175 °C) und $n = 2$ (Fp 216 °C) wurden aus Terephthalsäure-benzylglykolester (Fp 65 °C) durch Hydrieren und Verseifen bzw. durch Kondensation von $n = 1$ bei 190 °C erhalten.

[VB 758]

(Eingeg. am 16. Januar 1956)

⁶⁾ H. Zahn, W. Lauer, P. Miró u. F. Schmidt, unveröffentl., vgl. H. Zahn, P. Rathgeber u. W. Lauer, diese Ztschr. 66, 301 [1954].

⁷⁾ H. Zahn u. R. Krzikalla, diese Ztschr. 67, 108 [1955].

⁸⁾ H. Zahn, R. Krzikalla u. B. Seidel, unveröffentl.

Pyrrolidin-dithiocarbaminat zersetzt, oberhalb p_H 5 nimmt die Löslichkeit der Ga-Verbindung stark zu. Gallium-Mengen < 0,2 mg werden durch Trübungsmessung bestimmt, größere durch Wägung der bei 110-120 °C getrockneten Verbindung $(C_5H_8NS_2)_2Ga$. Der Faktor zur Umrechnung auf Ga ist 0,13713, auf Ga_2O_3 0,14642. Die gravimetrische Bestimmung des Ga mit Pyrrolidindithiocarbaminat ist der mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin hinsichtlich Genauigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Variationen der Fällungsbedingungen, besonders hinsichtlich des Reagensüberschusses, überlegen. Da das Reagens auch mit einer großen Zahl anderer Kationen reagiert, ist gewöhnlich eine Abtrennung dieser Stoffe vom Ga erforderlich, die durch Kombination von Schwefelwasserstoff-Fällung in saurer Lösung, Äther-Extraktion aus 5,5 bis 6 n salzsaurer Lösung und Extraktion störender Elemente bei p_H 8-9 mit CCl_4 oder $CHCl_3$ gelingt. Ein allgemeines Arbeitsverfahren zur Bestimmung kleiner Ga-Gehalte in Mineralien und technischen Produkten wird beschrieben; Störungsmöglichkeiten und ihre Beseitigung eingehend diskutiert. (Z. analyt. Chem. 148, 161 [1955]). —Bd. (Rd 18)

Eigenschaften heißgepreßter Bornitrid-Körper beschreibt K. M. Taylor. Die elfenbeinfarbene Masse besitzt einen Gehalt an Bornitrid (I) von etwa 97 % (Rest: B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und C) und eine Dichte von rd. 2,1; Härte 2 (Mohsche Skala); Subl.-pkt. 3000 °C. Chemische Stabilität: Resistent gegen Cl_2 und Luft bis 700 °C. Zersetzung durch geschmolzenes NaOH; Festigkeitsverluste in siedendem H_2O bis 70 % nach 7 Tagen, dabei jedoch keine Änderungen in den Dimensionen. Konz. H_2SO_4 und H_3PO_4 haben