

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]

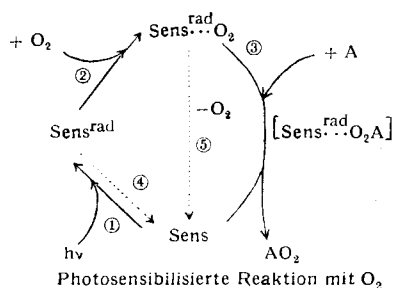
GDCh-Ortsverband Kiel

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 Sensibilisationscyclus 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 indifferente Propan erniedrigte dabei die Viscosität der Lösung soweit, daß das Zusammendifundieren von Sensrad und O₂ bzw. von Sens^{rad}·O₂ 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 Halbwertsatzkonzentrationen für die Reaktionen 2 und 3 und Anschluß dieser Werte an gemessene und berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten wurden Mindestlebensdauern für Sensrad und Sens^{rad}·O₂ festgelegt; je nach Sens τ_4 : 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ sec; τ_5 : 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ sec. Mit Hilfe von Lichtimpulsen höchster bisher 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 Bengale 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 Dianthron, 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 O₂/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 SiO₂, 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 freiwerdende 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 anwesenden 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-aminosäuren¹⁾ 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-Peptid-benzyl-ester	Z-Peptid-hydrazid*)
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			
A	260	182	188–190
B	244	145	206
Ala-Gly-Ala-Gly			
A	260	173	214–216
B	257	157	204
Ser-Gly-Ala-Gly			
A	>300	165	—
B	228–230	177	—
Gly-Ala-Gly-Ala-Gly			
A	232–234	220–222	—
B	—	184	—
Ser-Gly-Ala-Gly-Ala			
A	248–250	223	—
Gemisch	—	175–179	—
Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly ..	—	234–238	—

*) Z = Carbobenzoxym-Rest C₆H₅CH₂·O·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. Kratzsch, Dissertation, Heidelberg 1954; K. Ziegler, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.