

Bei den Strukturfragen organischer Stoffe dominieren die neueren Ergebnisse über Makromoleküle, bei denen sich für kristallisierende Verbindungen bestimmte Strukturprinzipien herausgeschält haben. Wenn auch heute noch nicht die detaillierte Struktur angegeben werden kann, so zeigen die erzielten Ergebnisse den vorgezeichneten Weg zur endgültigen Lösung an.

Die Viren bestehen aus einem Nucleinsäure-Kern mit einer großen Anzahl angelagerter Proteine, die aus bestimmten Untereinheiten zusammengesetzt sind. Meist entstehen durch diesen Anlagerungsprozeß kugelförmige oder auch zylinderförmige Anordnungen, die sich zum Virus-Kristall zusammenlagern. Die „Moleküle“ solcher Kristalle sind elektronenoptisch sichtbar zu machen; Kristallflächen der Viren, Fehlordnungsscheinungen wie z. B. Versetzungen, können auf diese Weise als vergrößertes Abbild der atomar aufgebauten Kristalle angesehen werden. Im Falle des Tabakmosaikvirus konnte sichergestellt werden, daß sich Protein-Bausteine schraubenförmig um den Nucleinsäure-Kern anlagern. Durch den Einbau schwerer Atome an die Proteinbausteine können bereits einige Struktureinzelheiten erkannt und Merkmale der schraubenförmigen Aufwicklung angegeben werden.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Kollagen vor, das aus Fibrillen zusammengelegter Polypeptid-Ketten besteht, bei denen sich in Richtung der Faserachse eine röntgenographisch und elektronenoptisch ermittelte Periode von 640 Å, senkrecht dazu eine solche von 12 Å feststellen läßt.

Die elektronenoptisch meßbaren Dichteschwankungen innerhalb der Periode von 640 Å können direkt dazu verwendet werden, das röntgenographische Kleinwinkel-Beugungsbild zu berechnen, es ergab sich eine teilweise befriedigende Übereinstimmung. Die Fibrillen zeigen nun nicht alle die gleiche Feinstruktur, sondern es kommen Schwankungen schon innerhalb eines Kollagens vor, die mit in die Berechnung eingebaut werden können. Jedes Kollagen hat eine typische Schwankungsfunktion. Der Aufbau der Fibrillen scheint auch hier durch einige (C. N. Ramachandran gibt 3 an) schraubenförmig aufgebaute Polypeptid-Ketten geklärt zu sein, da damit nicht nur die Periode von 640 Å, sondern auch die elektronenoptisch beobachtbare Feinstruktur qualitativ gedeutet werden kann.

Weitere Vorträge befaßten sich mit der Kleinwinkelstreuung der Makromoleküle, auf die nicht eingegangen werden soll.

Bei den Metallen standen Vorträge über den Ausscheidungsmechanismus übersättigter Metallegierungen im Vordergrund; naturgemäß dominierten dabei die mit der Kaltaushärtung verbundenen Entmischungsscheinungen, die sich im Beugungsbild als diffuse Streifen oder Flecken erkennen lassen. Nachdem in den vergangenen Jahren die Strukturbeziehungen in den Entmischungszonen, den Guinier-Preston-Zonen, in Al-Cu, Al-Ag usw. teilweise geklärt werden konnten, wurden jetzt hauptsächlich Legierungen mit zwei Zusatzelementen auf ihre Entmischungsscheinungen hin erforscht. Die experimentellen Untersuchungen erstreckten sich auf Al mit Cu-Cd, Cu-In oder Cu-Sn (J. M. Silcock), Al mit Mg₂Ge (A. Lattice und H. Lambot) und Al mit Zn-Mg, (R. Graf). Im Zusammenhang mit diesen Problemen wurden die Fragen der Deutung solcher Beugungsbilder eingehend erörtert.

Bei den Vorträgen über Kristallwachstum, wurde ein Film von M. Drechsler (Berlin) vorgeführt, bei denen sehr schön die Aufrauhung von glatten Kristallflächen zu Stufen bei erhöhter Temperatur und der stufenweise Abbau beim Verdampfen von W-Einkristallen im Feldelektronenmikroskop gezeigt werden konnten. [VB 808]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 3. Juni 1956

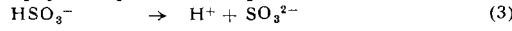
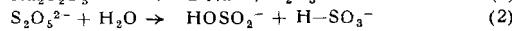
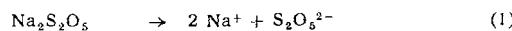
A. SIMON, Dresden: *Ramanspektroskopische und IR-Untersuchungen zum Tautomerieproblem bei der schwefeligen Säure, den sauren Sulfiten, sowie den Alkylsulfiten und Alkylsulfonsäuren.*

Vortr. beschrieb eine Festkörperapparatur für Pulveraufnahmen im Raman-Effekt unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern und neu entwickelten Kegelküvetten sowie wassergekühlten Quecksilber-Brennern für Gleich- und Wechselstrom mit tangentialer und axialer Einstrahlung. Mit Hilfe dieser Festkörperapparatur gelingt es für das neutrale Sulfit-Ion ein vollständiges Spektrum zu erhalten und dessen räumliche, pyramidale Struktur sicherzustellen.

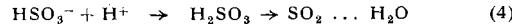
Für die freie schweflige Säure konnten bisher die durch das chemische Verhalten nahegelegten beiden tautomeren Formen nicht bewiesen werden, weil erstere in merklicher Konzentration nicht fassbar ist. In Lösungen der sauren Sulfite ist wegen der großen HSO₃⁻-Konzentration eher Aussicht, Spektren der beiden Tautomeren HOSO₂⁻ und H₂SO₃⁻ zu erhalten, wenn auch das Auftreten von nur Pyrosulfiten im festen Zustand Komplikationen bezüglich der Ionengleichgewichte in Lösung voraussehen läßt.

Präparative, analytische, raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen an Alkylsulfiten und Alkylsulfonaten sowie deren

Ester-Salzen und einigen Vergleichssubstanzen ergaben, daß eine direkte Umlagerung der Alkylsulfite durch Licht, oder thermisch in Sulfone und umgekehrt, nicht möglich ist, d. h. die beiden Formen zwar als Isomere existieren, aber keine Tautomerie besteht. Das kann aber bei den leicht beweglichen Protonen in der freien Säure anders sein. Aus dem Auftreten einer S-D bzw. S-H-Frequenz in Lösungen von Pyrosulfiten in Deuteriumoxyd bzw. Wasser kann die Gegenwart von H-SO₃⁻-Ionen und aus der Aufnahme von festen Pyrosulfiten die von S₂O₅²⁻-Ionen und schließlich aus Verdünnungs- und Alkalisierungs-Aufnahmen sowie kryoskopischen Messungen bewiesen werden, daß die S₂O₅²⁻-Ionen mit steigender Verdünnung und Alkalisierung sich in HSO₃⁻-Ionen und diese in H⁺ + SO₃²⁻ umwandeln. Da bei den Verdünnungs- und Alkalisierungsaufnahmen zwei Frequenzen in ihrem Verhalten weder den S₂O₅²⁻ noch den HSO₃⁻-Ionen folgten und sich bei der Auswertung der Schwingungsspektren diesen beiden Ionenarten nicht zuordnen lassen, in Frequenzhöhe und Intensität aber mit den beim HOSO₂⁻-Ion als stärkste zu erwartenden Frequenzen (SO-Pulsations- und SO-Einfachbindung) gut übereinstimmen, wird auf Gegenwart auch dieser Ionenart in geringer Konzentration geschlossen. Da auch die stärkste Frequenz des SO₃²⁻-Ions schwach vorhanden ist, bestehen in sauren Sulfit-Lösungen also folgende Gleichgewichte:



und beim Ansäuern



Bei 0 °C gesättigte wässrige SO₂-Lösungen zeigen neben den SO₂-Frequenzen auch die stärkste Linie des S₂O₅²⁻- wie auch des HSO₃⁻-Ions, während eine 7 proz. Lösung von festem SO₃²⁻-H₂O in flüssigem SO₂ neben den SO₂-Linien drei scharfe Linien im Gebiet zwischen 3600–3800 K und eine Bande von 3300 bis 3600 K erkennen läßt, die alle durch den Isotopieeffekt (H-D) als Schwingungen mit Beteiligung von H gesichert wurden. Vortr. betonte schließlich, daß die auf der Basis H₂SO₃/HSO₃⁻/SO₃²⁻ für die sauren Sulfite berechneten Gleichgewichtskonstanten nicht zu treffen und revidiert werden müssen.

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 29. Juni 1956

A. SIMON, Dresden: *Untersuchungen am ferromagnetischen Träger des Magnetophonbandes (mit Vorführungen).*

Es wurden Herstellungsmethoden zur Gewinnung eines als Tonträger geeigneten γ-Fe₂O₃ und der Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen (Konzentration der Eisen(II)-Salzlösung, Art des Anions und des Oxydationsmittels, dem pH bei der Fällung, der Verweilzeit unter der Fäll-Lösung mit und ohne Sauerstoff-Zutritt) und elektroakustischen Eigenschaften systematisch untersucht. Neben der Zusammensetzung (Fe₃O₄- und α-Fe₂O₃-Gehalt des γ-Fe₂O₃) sind vor allem die Gitterstörung und Teilchengröße für die elektroakustischen Eigenschaften maßgeblich. Besonders geeignet erweisen sich bei 90–95 °C gefällte Oxyde mit weitgehend ausgeheilten Gitterstörungen der Primär-Teilchengröße ~ 500 Å (röntgenographisch gemessen). Die Empfindlichkeits/Teilchengröße-Kurve hat Glockenform.

Beim Fällen von Eisen(II)-Salzen mit Basen in Gegenwart von Oxydationsmitteln entstehen je nach Bedingungen bevorzugt α-Fe₂O₃ oder Fe₃O₄. Mit dem Ansteigen der für das Schmieren der Bänder so wichtigen Fälltemperatur, steigt auch der Fe₃O₄-Gehalt, weil die Oxydierbarkeit der z.T. pyrophoren Magnetite durch Luftsauerstoff und die Gitterstörung abnehmen. Auch Empfindlichkeit (Remanenz) und der Kopiereffekt gehen mit wachsender Fälltemperatur zurück. Bei hochempfindlichen γ-Oxyden mit starkem Kopiereffekt kann man durch Ausheilen der Gitterstörung erreichen, daß der Rückgang der Empfindlichkeit nur 1/5 des Rückganges des Kopiereffektes beträgt, man also ohne allzu große Empfindlichkeitseinbuße den Kopiereffekt praktisch beseitigt. In gleicher Weise hängt die Teilchengröße mit der Empfindlichkeit und dem Kopiereffekt zusammen. Weiter ist die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und des Kopiereffektes von der Gitterstörung (Aufrauhung in Å) quantitativ gemessen worden. Der Frequenzgang erweist sich sowohl von der Teilchengröße wie auch von der Gitterstörung praktisch unabhängig. Interessant ist auch der Einfluß des Fällungs-pH; bei gleicher Eisen(II)-Ionenkonzentration, aber fallendem pH entsteht α-Hydrat, bei höherem pH γ-Hydrat.

In Bezug auf die Herstellung hartmagnetischer Bänder wurden anisotrope α- und γ-Hydrate unter varierten Bedingungen hergestellt, getempert, reduziert und wieder aufoxydiert, wobei ferromagnetische Pseudomorphosen entstanden. Die Temperungs-

temperatur darf 800 °C nicht übersteigen. Solche reduzierten Eisen(III)-oxydhydrate zeigen bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C ein Empfindlichkeitsmaximum. Der Wassergehalt ist dann ausschlaggebend. Zugabe von Kupfersalz bei der Herstellung von anisotropen Hydraten ergibt anisotrope ferromagnetische Träger sehr hoher Empfindlichkeit und hoher Koerzitivkraft, bei denen die Selbstentmagnetisierung verhindert wird. Das Kupfer wird (nach dem Funkenspektrum) in das γ-Oxyd miteingebaut.

[VB 820]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 2. Juli 1956

H. ZAHN, Heidelberg: *Seidenfibroin und die Synthese seiner Pseudoeinheit.*

Nach S.G. Smith¹⁾ sowie L. Pauling, R.B. Corey und E. Marsh²⁾ bestehen die kristallinen Bereiche des Seidenfibroins zum größeren Teil aus einem Vielfachen des Hexapeptids Seryl-glycyl-alanyl-glycyl-alanyl-glycin (H-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-OH). Die Synthese eines Peptids dieser Sequenz gelang E. Schnabel³⁾ auf folgendem Weg:

Carbobenzoxy (Abkürzung = Z)-D,L-serylglycinäthylester (Fp 85 °C) wurde azidiert und mit D,L-Alanin-äthylester in das Tripeptid-Derivat Z-Ser-Gly-Ala-OÄt (Fp 133–135 °C, Ausb. 50%) überführt. Hieraus wurde das Hydrazid (Fp 187–189 °C, Ausb. 62%) erhalten.

Ferner wurde aus Z-Gly-OH und H-Ala-OÄt mit PCls nach St. Goldschmidt und M. Wick⁴⁾ Z-Gly-D,L-Ala-OÄt (Fp 35–55 °C, Ausb. 75%) gewonnen, dessen über das Hydrazid dargestelltes Azid mit H-Gly-OBz zu Z-Gly-D,L-Ala-Gly-OBz (Fp 165–186 °C, Ausb. 73%) gekoppelt wurde. Mit HBr-Eisessig⁵⁾ gelang die Abspaltung des Carbobenzoxy-Restes zum Aminotripeptid-benzylester (Fp 194–195 °C). Aus Z-Ser-Gly-Ala-NH-NH₂ bzw. dem Azid und dem Benzylester wurden zwei Racemate von Z-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-OBz synthetisiert. (Racemat B: Fp 234–238 °C, Ausb. 20%). Die katalytische Hydrierung lieferte das freie Hexapeptid (Racemat B) (Fp 320 °C, R_f in Phenol 0,90, in sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) 0,04).

Die stärksten Röntgenreflexe des Hexapeptids lagen bei 23; 9,85; 6,15; 4,65; 4,26; 3,50; 3,10; 2,61; 1,99; 1,75; 1,54 und 1,30 Å. Die meisten dieser Reflexe wurden auch im Röntgenogramm des nach S.G. Smith aus Fibroin isolierten kristallinen Bereiches festgestellt. IR-Banden des Peptids (KBr-Preßling): 3320, 3120, 1662, 1632, 1555, 1458, deren kristallinen Fibroin-Bereiche: 3320, 3084, 3050, 1641, 1540, 1460 cm⁻¹. Die Synthese des optisch aktiven Hexapeptids ist im Gange.

[VB 815]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 12. Juli 1956

J. ROCHE, Paris: *Natur, Biosynthese und Stoffwechsel der Schilddrüsenhormone.*

Das hormonale Sekret der Schilddrüse enthält vier jodierte Derivate des L-Thyroxins, aus denen L-Thyroxin (3,5,3',5'-Tetrajodthyronin) lange bekannt ist (Kendall, Harington). L-3,5,3'-Triiodthyronin wurde 1952 (Gross und Pitt-Rivers; Roche, Michel und Lissitzky) und L-3,3',5'-Triiodthyronin sowie L-3,3'-Dijodthyronin 1955 (Roche, Michel, Wolf und Nunez) beschrieben. Der Mechanismus der Bildung dieser Jodthyronine in der Drüse bleibt unklar, trotz zahlreicher Modellsversuche nach der ersten Arbeit von Ludwig und von Mutzenbecher. L-3-Monojodtyrosin und L-3,5-Dijodtyrosin sind die Vorstufen der Jodthyronine, die sich durch Kondensation hieraus bilden. Dazu hat man physiologisch

¹⁾ S. G. Smith, Private Mitteilung, Juni 1955.

²⁾ Biochem. Biophys. Acta 16, 1 [1955].

³⁾ E. Schnabel, Dissertat. Heidelberg 1956.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 575, 217 [1951].

⁵⁾ Dov-Ben Ischai u. A. Berger, J. org. Chemistry 17, 1564 [1952].

mit zwei verschiedenen Prozessen bei der Hormonsynthese zu rechnen: einer Substitutionsreaktion an Tyrosin-Resten des Thyroglobulins und einer Kondensationsreaktion zweier jodierter Tyrosin-Reste miteinander. Der Stoffwechsel des Schilddrüsenhormons ist von großem Interesse, da es möglich ist, daß die Wirksamkeit der Jodthyronine an deren Stoffwechsel-Derivate gebunden ist. Die 3,5,3'-Triiod- und 3,5,3',5'-Tetrajodhydroessigsäure, kürzlich von Pitt-Rivers synthetisiert, scheinen eine momentane Wirkung auf den respiratorischen Stoffwechsel der Tiere zu haben, während die Jodthyronine erst nach einer bestimmten Zeit wirken; die wirksamen Derivate werden im Gewebe nach Einspritzung von L-Thyroxin und von L-3,5,5'-Triiodthyronin gebildet (Roche, Michel und Jouan).

Der Stoffwechsel der Schilddrüsenhormone folgt zwei Hauptwegen. Entweder dem allgemeinen Aminosäuren-Stoffwechsel: 1.) oxydative Desaminierung mit der Bildung von Jod-thyrobrenztraubensäure (in Galle und Harn gefunden), 2.) Decarboxylierung der Brenztraubensäure-Derivate unter Bildung der Jodthyroessigsäure-Homologen, 3.) Spaltung der Phenoxy-Brücke durch Oxydasen nach Dejodierung oder direkte Dejodierung ohne Modifikation der Seitenkette (Alanin-Rest) und Spaltung der Phenoxy-Brücke. Experimentelle Argumente für beide Möglichkeiten in Zellen können gebracht werden und es scheint, daß beide Wege zusammen vorkommen. Die Wirksamkeit der Jodthyronine und ihrer Strukturanalogen wird diskutiert und es scheint 1.) daß die Halogenierung in 3,3'-Stellung notwendig sei und 2.) daß die Halogenierung in 3,5,3' zu wirksameren Substanzen führt als die in 3,5,3',5'. Das gilt für eine Reihe von Derivaten mit verschiedenen Seitenketten.

[VB 822]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 15. Mai 1956

Z. G. SZABÓ, Szeged: *Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und Inhibition.*

Zur Untersuchung des Mechanismus von homogener Kettenkatalyse und Inhibition erwies sich als erfolgreich die Untersuchung der Eigenschaften und Wechselwirkungsmöglichkeiten der an der Reaktion teilnehmenden intermediären Komponenten.

Die Stabilisierung der freien Radikale¹⁾ gilt bei dem Aufbau des Mechanismus der komplexen chemischen Vorgänge als Auswahlprinzip. Die paramagnetischen Moleküle bilden mit den ebenfalls paramagnetischen Zwischenprodukten und Radikalen mehr oder minder stabile Komplexe. Diese stabilisierten und die nicht-stabilisierten Radikale können entweder miteinander oder mit der Ausgangsstanz reagieren. Auf diese Weise treten neue Kettenfortpflanzungs- und Abbruchsreaktionen auf und nach der Natur dieser Wechselwirkung findet entweder Katalyse oder Hemmung statt.

Die Stabilisation bewahrt die Radikale vor Vernichtung, verlängert ihre Lebensdauer und hält sie so für die weiteren Reaktionen bereit: positive Katalyse. Bei der Inhibition wird durch den einwirkenden Stoff die Lebensdauer der Radikale verkürzt und dadurch die hemmende Wirkung ausgeübt. Dieselbe Substanz kann also mit denselben Radikalen von dem Konzentrationsverhältnis abhängig zwei durchaus entgegengesetzte Wirkungen herbeiführen, je nachdem ob die elementaren Reaktionen der stabilisierten, oder nicht stabilisierten Radikale dominieren.

Die mathematische Entwicklung dieses Gedankens führte mit Hilfe des Prinzips vom „Vierstufen-Mechanismus“²⁾ zu dem Ausdruck des Beeinflussungsfaktors, der als der Schlüssel zur Beurteilung von katalytischen Vorgängen betrachtet werden kann.

[VB 809]

¹⁾ Z. G. Szabó, Nature [London] 170, 246 [1952]; Acta chim. Acad. Sci. hung. 4, 139 [1953].

²⁾ Z. G. Szabó, Z. Elektrochem. 59, 1038 [1955].

GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

14.–16. Mai 1956 in Konstanz/Bodensee

Aus den Vorträgen:

J. HOLLUTA und H. MEISSNER, Karlsruhe: *Die jodometrische dead-stop-Chlor-Bestimmung und die Chlor-Kolorimetrie in der Wasserchemie.*

Die Genauigkeit einiger kolorimetrischer und volumetrischer Methoden zur Bestimmung von wirksamen freien Chlor in Wässern wurde verglichen. Dabei ergab sich, daß es eine wirklich exakte Methode zur Bestimmung sehr geringer Chlor-Gehalte in Wasser wegen der zahlreichen Fehlerquellen bei der Herstellung der Chlor-Lösungen bestimmten Gehaltes und auch aus anderen Gründen noch nicht gibt. Es wurde eine jodometrische dead-stop-Mikromethode entwickelt, die es erlaubt, sehr geringe Mengen

Chlor in Wasser mit einer Genauigkeit von ± 0,004 mg/l zu ermitteln. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, Vergleichslösungen und Farbskalen für die kolorimetrische Chlor-Bestimmung sehr genau zu eichen und damit die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser in der Wasseruntersuchung verwendeten Methoden zu steigern. Über diesbezügliche Versuche, besonders die kolorimetrische Chlor-Bestimmung mit o-Tolidin und p-Phenyldiamin wurde berichtet. Die Geschwindigkeit der Farbbildungsreaktion mit o-Tolidin wird untersucht und der Einfluß äußerer Bedingungen bei dieser Methode geprüft. Störungen durch Eisen-Gehalte der zu untersuchenden Wässer bei der Chlorbestimmung werden durch Herabsetzung des pH-Wertes und Fluorid-Zusatz ausgeschaltet.