

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 PCl_3 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-thyroxinbenztraubensäure (in Galle und Harn gefunden), 2.) Decarboxylierung der Benztraubensäure-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 zweit-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 $\pm 0,004 \text{ mg/l}$ 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.