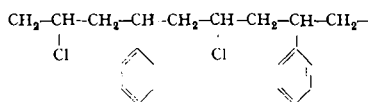


Mit der Erfüllung dieser Forderungen ergeben sich technische Vorteile verschiedener Art:

- 1) Die Steigerung der NVK erhöht die Laufzeit eines Filters und setzt dadurch die Spülwasserverluste herab.
- 2) Die von der Konstitution des Austauschers her zu beeinflussende Steigerung der Ionenaustauschgeschwindigkeit läßt höhere Wassergeschwindigkeiten bzw. kleinere Filterhöhen zu.
- 3) Die Resthärte im Weichwasser bzw. der nicht ausgetauschte Rest-Ionengehalt im Filtrat wird mit Vergrößerung der Austauschgeschwindigkeit, die in der Halbwertszeit ihren quantitativen Ausdruck findet, kleiner, ebenso der Chemikalienbedarf für die Regeneration.
- 4) Die Vergrößerung des  $\varphi$ -Wertes eines Austauschers vermindert dessen Quellungsneigung und Wasserlöslichkeit, besonders im alkalischen  $pH$ -Bereich.
- 5) Jede Steigerung der Quellfestigkeit schützt das Austauschkorn vor Zerfall und setzt damit die Lebensdauer der Filtermasse herauf.
- 6) In ähnlicher Weise wirkt sich eine Herabsetzung des Sauerstoff-Gehaltes in der Austauschermolekel aus.

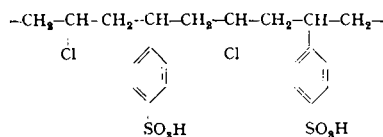
Inwieweit der eine oder der andere der vorstehend skizzierten Gesichtspunkte verwirklicht werden kann, soll abschließend an einigen Beispielen<sup>6)</sup> aufgezeigt werden.

• Das bei der Polymerisation von Vinylbenzol und Vinylchlorid entstehende Mischpolymerisat, dem die Grundstruktur:

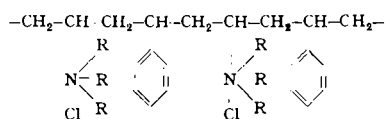


zukommen möge, läßt sich

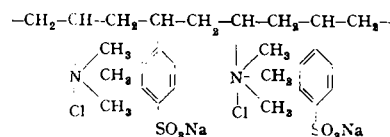
- 1) durch Sulfonierung in einen hydroxyl- und sauerstoff-freien Kationen-austauscher verwandeln:



und 2) durch Umsetzung mit Tri-alkyl-(aryl-)aminen zu einem hydroxyl-freien Anionenaustauscher aufbauen:



dessen Cl-Atome ionogen gebunden und damit austauschfähig sind. Werden in der letztgenannten Verbindung die Benzolkerne sulfoniert, so entsteht ein kombinierter Anionen-Kationen-Austauscher, mit dem besondere technische Ergebnisse erhalten werden können:



U. a. läßt sich mit einem Austauscher dieser Art, wenn er z. B. als austauschende Kationen  $\text{Na}^+$ -Ionen und als austauschende Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen enthält, ein hartes, Chloride und Bicarbonate enthaltendes Wasser nicht nur enthärten, sondern in ein nur Natriumsulfat aufweisendes Wasser überführen, dessen Einspeisung in Dampfkessel oder dessen Verwendung als Kreislaufkühlwasser Vorteile gegenüber dem Einsatz von chlorid- und bicarbonathaltigen Wässern bringt.

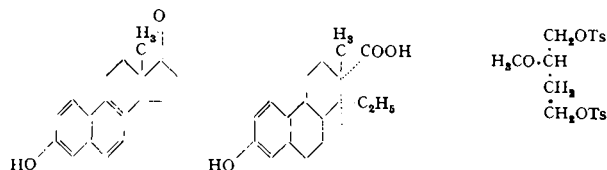
Eingeg. am 11. Dezember 1950

[A 339]

## Berichtigung

Im Beitrag: „Die Stereochemie der natürl. Steroide“, diese Ztschr. 63, 59 [1951], sind zu berichtigen: S. 61 nach<sup>22)</sup>: „(XX – XXIII, CXVI)“ statt „(XX – XXIII, L, CXVI)“

Formel XXIX in: Formel XXXI in: Formel CXXXXVI in:



ferner S. 64, linke Sp. Zeile 24: „3,6-Dioxycholsäure“ statt „3,6-Dioxy-cholsäure“. S. 67 rechte Sp. ist in Zeile 21 das Wort „wohl“ zu streichen und auf S. 68 rechte Sp. muß es in Zeile 48 „Koprostanol“ heißen.

## Zuschriften









### Über Tetra- und Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -iminosäurenitrile) und -säuren

Von Doz. Dr. H. ZAHN und Dipl.-Chem. H. WILHELM, Heidelberg

Chemisches Institut der Universität

Faserproteine können durch Reaktion mit bifunktionellen Verbindungen chemisch stabilisiert werden. Man führt diesen Effekt vielfach auf den Einbau einer Hauptvalenzbrücke zwischen die Polypeptidketten oder ihre Aggregate (Mizellen) zurück. Es besteht die Möglichkeit, aus stabilisierten Proteinen die Brücken mit den zugehörigen Aminosäuren nach Hydrolyse der Peptidbindungen zu isolieren. Die Charakterisierung der Brücken in einem Proteinhydrolysat gelingt leichter, wenn die zu erwartenden Verbindungen als Vergleichssubstanzen vorliegen. Läßt man dihalogenierte Kohlenwasserstoffe auf Faserproteine einwirken, so können sich zwischen Carboxyl-Gruppen Diester ausbilden. Diese Brücken werden jedoch bei der Proteinhydrolyse gespalten. Außer der Reaktion mit Carboxyl-Gruppen ist aber auch eine Substitution endständiger Amino-Gruppen zu diskutieren, wobei Alkylen-bis-aminosäure-Reste entstehen würden. Im folgenden werden einige Alkylen-bis-

Verbindung	Dargestellt aus	Formel	Analyse ber. gef.	Eigenschaften
Tetramethylen-bis-(iminoessigsäurenitril)	Tetramethylen-diamin und Formaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CN})_2$ $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4$ Molgew. 166,22	C 57,78 57,25 H 8,49 8,27 N 33,72 33,44	Fp. 58,5° Krist. aus A., lösl. in W. u. A.
Tetramethylen-bis-iminoessigsäure		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Molgew. 276,29	C 34,76 34,37 H 8,76 8,56 O 46,34 47,00 N 10,14 9,93 N sek. 10,14 10,04	Fp. 258° Zers. Krist. aus W. Unl. in organ. Lm.
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -iminopropionsäurenitril)	Tetramethylen-diamin und Acetaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CN})_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4$ Molgew. 194,28	C 61,82 61,64 H 9,34 9,08	Fp. 65,5° Bis 2 cm lange Nadeln aus A. Lösl. in W., A., Methanol, Bzl.
Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -iminopropionsäurenitril)	Hexamethylen-diamin u. Acetaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CN})_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4$ Molgew. 222,33	C 64,81 64,94 H 9,98 10,02 N 25,22 25,25	Fp. 54°. Tafeln aus A., Bzl. Lösl. in W., A. und Aceton
Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -iminopropionsäure)		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ Molgew. 260,33	N 10,77 10,69	271° Braunfärbg. 275° Zers. Krist. aus W. Unl. in organ. Lösungsmitteln

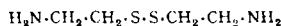
Verbindung	Dargestellt aus	Formel	Analyse ber. gef.	Eigenschaften
Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -iminophenyl-essigsäurenitril)	Hexamethylen-diamin und Benzaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4$	 C 76,30 76,33 H 7,57 7,53	Fp. 68° Krist. aus A. Lösl. in Bzl., A., unl. in W.
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\alpha$ -phenyl-propionsäurenitril)	Tetramethylen-diamin u. Acetophenon	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})_2)_2$ $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ Molgew. 346,46		Nicht destillierbar. Öl, lösl. in Bzl., A., A. unl. in W.
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure)		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Molgew. 402,26	C 65,7 66,04 H 7,5 7,82 N 6,96 6,93 N sek. 6,96 7,20 H <sub>2</sub> O 4,47 4,60	Fp. 280° Zers. Rechteckige Krist. aus Sodalsg. u. Fällg. m. Essigsäure. Unl. in W. u. organ. Lösungsmitt. Lösl. in anorg. Säuren u. Alkalien
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\beta$ -phenyl-propionsäurenitril)	Tetramethylen-diamin und Phenylacetaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}(\text{CN})_2)_2$  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ Molgew. 346,46	C 76,30 76,44 H 7,57 7,56	Fp. 72° Krist. aus A., lösl. in Bzl., A., unl. in W.
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\beta$ -phenyl-propionsäure)		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{COOH})_2)_2$  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 384,46	N 7,3 6,94	Fp. 236° Zers. Krist. aus Soda-lsg. mit Essigs. gefällt. Unl. in W. u. org. Lösungsmitt. Lösl. in anorg. Säuren u. Alkalien
Tetramethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\beta$ -phenyl-propionsäureamid)	zugehörigem Nitril	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CONH}_2)_2)_2$  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 382,49	N 14,65 14,13	Fp. 108° Nadeln (sublimiert), lösl. in A., unl. in W. und A.
Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\beta$ -phenyl-propionsäurenitril)	Hexamethylen-diamin und Phenylacetaldehyd	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CN})_2)_2$  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4$		Nicht destillierbares Öl, in Bzl., A., u. A. löslich. Unl. in W. Verharzt beim Stehenlassen
Hexamethylen-bis-( $\alpha$ -imino- $\beta$ -phenyl-propionsäure)		$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCHCOOH})_2$  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ Molgew. 412,51	N 6,76 6,86	Fp. 225° Zers. Krist., unl. in W. u. organ. Lsgmitteln, lösl. in anorgan. Säuren u. Alkalien

## Thiazolinylharnstoff aus Cystamin

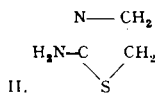
Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. M. KAWOHL

Aus dem Chemischen Institut d. Tierärztl. Hochschule Hannover

Decarboxyliertes Cystin, das Cystamin (I), ist im Zusammenhang mit der Struktur des *Lactobacillus bulgaricus*-Faktor<sup>1)</sup>, zu einer interessanten Substanz geworden. Wie an anderer Stelle mitgeteilt<sup>2)</sup>, läßt sich das Cystamin durch die Cyanid-Aufspaltung zu 50 % in 2-Amino-thiazolin (II) überführen.



I.



II.

Wir haben versucht, analog zur Cyanid-Behandlung von Cystin (Nachweisreaktion mit Nitroprussidnatrium) die Umwandlung in das Thiazolin-Derivat durch Mitverwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  möglichst quantitativ zu gestalten<sup>3)</sup>. Dabei wurde eine erweiterungsfähige neue Reaktionsfolge festgestellt.

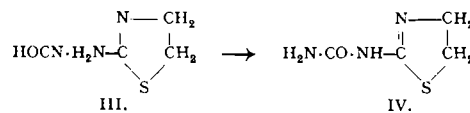
Bei der Behandlung von Cystamin mit KCN in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  fiel nämlich aus den noch alkalischen Lösungen eine schön kristallisierende, schwer lösliche Verbindung aus, die sich als das cyansaure Salz von

<sup>1)</sup> E. E. Snell u. Mitarb. J. Amer. Chem. Soc. 72, 5349 [1950]; vgl. diese Ztschr. 63, 176 [1951].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. im Druck.

<sup>3)</sup> Die ersten Versuche führte mein früherer Mitarbeiter Dr. R. Hamm, jetzt Kuhn. Bach, Bundesforschungsanst. für Fleischwirtschaft, durch.

2-Amino-thiazolin (III) erwies.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkte mithin in unseren Systemen u. a. Oxydation von Cyanid zu Cyanat und damit war die Möglichkeit der Bildung eines cyansauren Salzes der Base gegeben. Dieses cyansaure Salz, das mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung das Pikrat von 2-Amino-thiazolin lieferte (Fp 235°), schmolz bei 97° und wandelte sich dabei ziemlich quantitativ in den entspr. Harnstoff (IV) um, dessen Schmelzpunkt bei 166–167° lag und der auch aus 2-Amino-thiazolin mit Nitroharnstoff bereitet werden könnte<sup>4)</sup>.



III.

IV.

N-Thiazolinylharnstoff (2-Ureido-thiazolin, IV) bildet ein zitronengelbes Pikrat, Fp 186°.

Das 2-Amino-thiazolin (II), erleidet mit heißer Lauge eine Ringsprengung. Dabei entsteht das Thiol N- $\beta$ -Sulphydryl-äthyl-harnstoff ( $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ), das als Disulfid (Di- $\beta$ -ureido-äthyl-disulfid), Fp 163°, identifiziert wurde. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Aufspaltbarkeit heterocyclischer, schwefelhaltiger Ringsysteme, worauf wir schon seit einiger Zeit unser Augenmerk gerichtet haben.

Einzelheiten dieser Untersuchungen, deren Erweiterung in mehrfacher Hinsicht geplant ist, werden später mitgeteilt.

Eingeg. am 28. Mai 1951

[A 360]

<sup>4)</sup> Die Umwandlung läßt sich im Schmelzpunktröhrchen beobachten.

iminosäuren beschrieben. Diese wurden aus den Alkylen-bis-iminosäurenitrilen durch Verseifung gewonnen. Die Nitrile erhielt man durch Versetzen einer Mischung eines mit Salzsäure nahezu neutralisierten Diamins vom Typ  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$  und Kalium- oder Natriumcyanid in Wasser-Äthanol bzw. Wasser-Methanol mit einer Lösung eines Aldehydes in Äthanol bzw. Methanol<sup>1)</sup>. Es wurde festgestellt, daß Nebenreaktionen wie Schmierbildung verhältnismäßig zurückgedrängt werden, wenn man von äquivalenten Mengen an Diamin und Aldehyd ausgeht. Auch soll Kaliumcyanid nur in geringem Überschuß zugesetzt werden. Die Reaktionspartner werden zweckmäßig in hohen Konzentrationen angewendet, ohne daß sie zu Beginn der Umsetzung völlig gelöst zu sein brauchen.

Die Nitrile wurden aus dem Reaktionsgemisch mit Benzol extrahiert; bei den aliphatischen Nitrilen wurde vor der Extraktion Pottasche unter Kühlung zugesetzt. Zur Verseifung der Nitrile wurde ein Schwefelsäure-Salzsäure-Gemisch, Salzsäure oder Bariumhydroxyd verwendet.

Die dargestellten Verbindungen mit ihren Analysendaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Tetramethylen-bis-iminoessigsäurenitril und die entspr. Säure wurden zwar bereits in einem Patent beschrieben<sup>2)</sup>, jedoch nur durch Angabe des Fp. 57° (Nitril) charakterisiert. Die übrigen Verbindungen wurden bisher nicht dargestellt.

Bei der näheren Untersuchung der nebenstehend angeführten Verbindungen ergab sich, daß einige von ihnen nicht nur für die zuerst erwähnte Problemstellung von Interesse sind, sondern auch als Zwischenprodukte für Synthesen verschiedener Art. Hierüber sowie über die antibakterielle Wirksamkeit einiger der dargestellten Nitrile wird a. a. O. berichtet.

Eingeg. am 20. April 1951

[A 356]

<sup>1)</sup> Vgl. N. Schlesinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1486 [1912]; 47, 2406 [1914]; 58, 1877 [1925].

<sup>2)</sup> Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Leverkusen, DRP 272 290 vom 13. 11. 1912.