

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 Diamid 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.

(Fp 137 °C), Methyl- (Fp 44 °C), Benzyl- (Fp 76 °C), Nitroso- (Fp 56 °C), Dinitrophenyl-Derivat (Fp 253 °C), Absorpt.-Max. 385 m μ . 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 ($B = -HN(CH_2)_4NH-$; $A = -OC(CH_2)_4CO-$): Diamine $H(B-A)_nB \cdot H$, Dicarbonsäuren $HOA(B-A)_nOH$ und Aminosäuren $H(B-A)_nNH_2$. Die Verbindungen mit $n = 1-3$ wurden synthetisiert und durch IR-Spektrum, Debyeogramm 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	Å	Fp °C	Å	Fp °C	Å	Fp °C
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 $HG(T-G)_nH$ ($G = -OCH_2CH_2O-$; $T = -OC_6H_4CO-$)⁷) wurden mit Terephthalsäure-benzylester-chlorid (Fp 28 °C) zu Benzylestern von Dicarbonsäuren umgesetzt und diese mit Pd-Tierkohle (150–170 °C, 135 atm) zu freien Dicarbonsäuren hydriert⁸).

n	$H_2C_7O(T-G)_nT \cdot OC_6H_5$				
	1	2	3	4	5
Fp °C	141	176	201	220	235
Langperiode	27 Å	38 Å	50 Å	—	—

Tabelle 2

Die freien Oxyssäuren $HO(T-G)_nH$, $n = 1$ (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.

Rundschau

Verfahren zur Isolierung von Plutonium aus Uran, das mit Neutronen bestrahlt wurde, lassen sich nach J. Rydberg und L. G. Sjöllén 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 kleinster Mengen von elementarem Schwefel gelingt nach F. Feigl und C. Stark durch Reduktion mit geschmolzenem Benzoin in einem Mikroröhrchen bei 150 °C. Der entstehende Schwefelwasserstoff bildet auf feuchtem Bleiacetat-Papier, welches die Öffnung des Röhrchens 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

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 $(C_4H_8NS)_2 \cdot Ga$. Der Faktor zur Umrechnung auf Ga ist 0,13713, auf Ga_2O_3 0,14642. Die gravimetrische Bestimmung des Ga mit Pyrrolidin-dithiocarbaminat 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 (Mohssche 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