

umfassen die Möglichkeiten des Schwelens, der unvollständigen Verbrennung und der pyrogenen Zersetzung organischen Materials, so daß die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe wie bei der Bildung des Steinkohlenteers möglich ist. Die Gesamtmenge an Benzpyren, die wir aus mehreren kg der Zigarrenreststücke angereichert haben, liegt unter 1 mg. Es ist unmöglich, den biologischen Nachweis einer cancerogenen Wirkung der Fraktionen zu führen, da eine Krebsentstehung nur erwartet werden könnte, wenn das gesamte Material einer einzigen Maus appliziert würde. Würde man das Gesamtmaterial, wie es die Notwendigkeiten des Tierversuchs erfordern, auf zwanzig Mäuse verteilen, so würde die Wahrscheinlichkeit der Krebsentstehung sehr gering sein. Diese

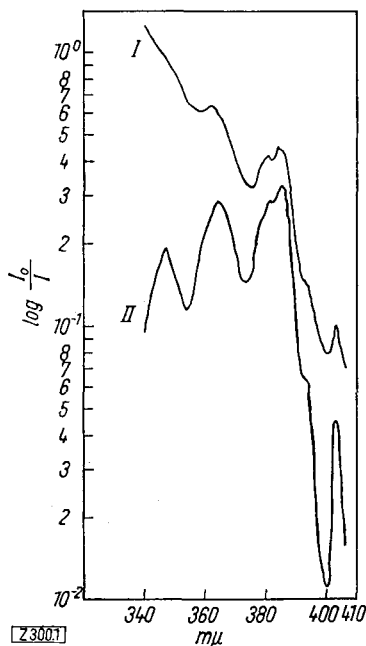


Bild 1

Kurve I: Absorption einer Fraktion aus Extrakten von Zigarrenreststücken. Kurve II: Absorption von 3,4-Benzpyren ( $c = 0,003$  g/l). Diese Konzentration entspricht derjenigen, die aus Kurve I ermittelt werden kann. Lösungsmittel: Cyclohexan

Überlegung gilt nur unter der Voraussetzung, daß in den Fraktionen das 3,4-Benzpyren der einzige Stoff mit krebserzeugender Wirkung ist und daß die Begleitstoffe nicht die Krebsentstehung begünstigen (cocarcinogene Wirkung).

Eingegangen am 27. Februar 1956 [Z 300]

## Siliciumsubhydrid ( $\text{SiH}_n$ )

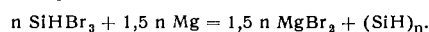
Von Prof. Dr. G. SCHOTT, cand. chem. W. HERRMANN und cand. chem. E. HIRSCHMANN

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

Neben den Silanen der Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  bzw.  $(\text{SiH}_2)_n$ , die kettenförmige Struktur besitzen, sind von besonderem Interesse Wasserstoff-ärmere Verbindungen, bei denen eine flächenhafte oder räumliche Vernetzung durch Si-Si-Bindungen angenommen werden muß.

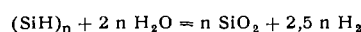
Es liegen Angaben vor, nach denen durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen, Bestrahlung oder von starken Reduktionsmitteln auf Silane in sehr geringem Umfange die Bildung von Produkten der Zusammensetzung  $(\text{SiH}_{1,18})_n$  bis  $(\text{SiH}_{1,7})_n$  beobachtet werden konnte<sup>1-3</sup>. Die Produkte streben offenbar der Zusammensetzung  $(\text{SiH})_n$  zu, erreichen sie aber nicht. Im Gegensatz hierzu konnten innerhalb der Gruppe der Subhalogenide Produkte der Zusammensetzung  $(\text{SiX})_n$  auf verschiedenem Wege hergestellt werden<sup>4-7</sup>.

Es ist uns nunmehr gelungen, durch geeignete Abwandlung des Verfahrens von Schmeißer<sup>7</sup>) auch das Siliciumsubhydrid  $(\text{SiH})_n$  präparativ mit guten Ausbeuten und in befriedigender Reinheit darzustellen: Siliciumbromofluorid wird in ätherischer Lösung mit Magnesium umgesetzt:



Das mit dem  $(\text{SiH})_n$  gleichzeitig entstehende  $\text{MgBr}_2$  kann durch seine Äther-Löslichkeit relativ leicht von ersterem getrennt werden. Hingegen gelang es noch nicht, das Polymerisat völlig Br-frei zu bekommen; die Bromwerte bleiben jedoch in niederen Grenzen.

$(\text{SiH})_n$  ist eine kräftig gelbe, feste Substanz von harter und spröder Konsistenz. An trockener Luft wird sie langsam, an feuchter Luft rascher oxydiert. Neutralem Wasser gegenüber ist sie verhältnismäßig resistent, bei alkalischem Milieu setzt stürmische Zersetzung unter Wasserstoff-Entwicklung ein:



Die strukturelle Untersuchung steht noch aus. Anzeichen deuten darauf hin, daß das erhaltene Produkt nicht ein hexagonales Schichtgitter (vergleichbar mit dem des Siloxens) enthält, sondern daß es sich um ein mehr oder weniger regellos räumlich vernetztes Polymerisat handelt.

Eingegangen am 17. Februar 1956 [Z 298]

## Synthese und Reaktionsweise von unsymmetrischen Disulfiden

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL, Dr. H. TAUSENT und Dipl.-Chem. H. GRÄFJE\*)

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Durch Umsetzung von Sulfonylchloriden mit Mercaptocarbonsäuren sind folgende Disulfide (I-IV) dargestellt worden<sup>1)</sup>:

	Fp °C	Ausbeute %
(I) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ....	99-102,5	35,2
(II) $\text{H}_2\text{COOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(o)}$ ...	134-137	52,5
(III) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(m)}$ ....	166-176	35,7
(IV) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(p)}$ ....	178-183	36,5

Die Verbindungen besitzen eine polarisierte SS-Bindung und reagieren wegen ihrer hohen Alkaliempfindlichkeit sehr rasch mit Plumbit-Lösung. Durch Wärmezufuhr oder Lichteinstrahlung erleiden sie Radikaldissoziation. Die Disulfide konnten als Startkatalysatoren für die Polymerisation von Styrol und Acrylnitril benutzt werden. Beim Studium der Einwirkung von KCN bzw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wurde eine gerichtete Sprengung der SS-Bindung festgestellt. So entstand beispielsweise aus dem Disulfid II (freie Säure) nur Thioalicylsäure.

Zur Darstellung des gemischten Disulfides  $\beta$ -Carboxy- $\beta$ -aminoäthyl-carboxymethyl-disulfid (V) und verwandter Systeme ist das von Ch. J. Cavalitto und Mitarbeitern<sup>2)</sup> angegebene Verfahren, das auf der Umsetzung von Thiosulfinsäureestern mit Mercaptanen beruht ( $\text{RSOSR} + 2 \text{ R'SH} \rightarrow 2 \text{ RSSR}' + \text{H}_2\text{O}$ ), gut brauchbar. Wir haben so die Disulfide V bis X dargestellt<sup>3)</sup>.

Die symmetrischen Disulfide entstehen dabei nur in geringer Menge durch Sekundärreaktionen, es sei denn, die Redoxpotentiale der Mercaptane liegen extrem ungünstig. Die Thiosulfinsäureester sind durch Oxydation der Disulfide mit Persäuren

	Fp °C	R <sub>F</sub> -Werte <sup>4)</sup>
(V) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ .....	166-167	0,38
(VI) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ .....	84-85	—
(VII) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ .....	178-181	0,49
(VIII) $\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ .....	—	0,48
(IX) $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ .....	—	0,18
(X) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ .....	170-171 <sup>5)</sup>	0,19

glatt erhältlich<sup>3)</sup>; auch Verbindungen wie  $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-SO-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  und  $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-SO-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$  waren (als Hydrochloride) leicht zugänglich.

\*) II. Mitt., I. Mitt. vgl. A. Schöberl, H. Tausent u. A. Wagner, Naturwissenschaften 41, 426 [1954].

1) Dissertation H. Tausent, T.H. Hannover 1955.

2) J. Amer. chem. Soc. 66, 1952 [1944]; 69, 1710 [1947].

3) Diplomarbeit H. Gräffe, Gießen 1955.

4) Absteigende Papierchromatographie; Schleicher und Schüll 2043b, Butanol-Eisessig-Wasser (2:1:1).

5) Fp des Monohydrochlorids.

1) R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 [1935].

2) A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1701 [1923].

3) A. Stock u. K. Somieski, ebenda 54, 524 [1921]; 56, 251 [1923].

4) R. Schwarz u. A. Pflugmacher, ebenda 75, 1062 [1942].

5) R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 [1939].

6) K. Askan u. E. Wiberg, Z. Naturforsch. 6b, 338 [1951].

7) M. Schmeißer, diese Ztschr. 66, 182 [1954].

Die neuen unsymmetrischen Disulfide können z.T. durch Umkristallisation in Gegenwart von thiolpriven Substanzen<sup>6)</sup> analysenrein gewonnen werden, z.T. führt die chromatographische Reinigung zum Ziel. Charakteristisch für ihre Reaktionsfähigkeit (mit Ausnahme von IX) ist eine Rotviolett-färbung in siedendem Dimethylformamid (wahrscheinlich heteropolare Spaltung unter Bildung von Thioaldehyden).

Darstellung von L-β-Carboxy-β-aminoäthyl-carboxymethyl-disulfid (V): Zu einer Lösung von 10 g (0,05 Mol) Carboxymethanthiosulfinsäure-carboxymethylester in 100 cm<sup>3</sup> absol. Methanol wurde unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 12,5 g (0,08 Mol) Cysteinhydrochlorid<sup>7)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Methanol zugegeben. Nach negativer SH-Reaktion fällt man mit 2 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup>

<sup>6)</sup> J. Vonkennel u. A. Schöberl, Medizin. Monatsschr. 3, 561 [1949].

<sup>7)</sup> Gestiftet von der Fa. Pharmazell in Raubling/Obb. durch Vermittlung von Dr. A. Schäfer.

Chloroform, reinigt und kristallisiert durch Extrahieren mit Chloroform aus 50proz. Aceton unter Zusatz von N-Cyclohexylmaleinimid<sup>8)</sup> um.

Wir beabsichtigen, diese Synthesemöglichkeiten auszubauen und u. a. unsymmetrische Disulfide darzustellen, die als Komponenten Homocystein, Glutathion, Cystein-haltige Peptide, Aneurin und das α-Liponsäure-System enthalten. Des weiteren gedenken wir die Brauchbarkeit der Synthese von H. B. Footner und S. Smiles<sup>9)</sup> für die Darstellung von Systemen der vorbeschriebenen Art zu überprüfen.

Unsere Untersuchungen erfreuen sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 21. Februar 1956 [Z 299]

<sup>8)</sup> Vgl. Dissertation G. Täufer im hiesigen Institut.

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 127, 2887 [1925].

## Versammlungsberichte

### Internationale Woll-Textil-Forschungskonferenz Australien 1955

Die Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), das australische Wollbüro und der Wollberater der Regierung veranstalteten unter dem Vorsitz von Dr. F. W. G. White die wohl größte bisherige Konferenz auf dem Gebiet der Textilforschung. Die wissenschaftlichen Sitzungen fanden vom 22. 8.—9. 9. 1955 in Sydney, Geelong und Melbourne statt, wo die CSIRO Wool Textile Research Laboratorien besitzt. Neben etwa 200 australischen Wissenschaftlern nahmen 57 Forscher aus 12 Ländern an den Arbeiten der Konferenz teil. 77 % der Teilnehmer waren Chemiker oder Physiker, 23 % Technologen. Insgesamt wurden 150 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

#### Untersuchungen über lösliche Proteine

R. L. M. SYNGE, Bucksburn, Aberdeenshire: Wechselwirkungen auf Grund von Nebenvalenzkräften und die Trennung größerer Peptide.

Fortschritte in der Konstitutionsermittlung von Proteinen setzen die spezifische Spaltung einzelner Peptidbindungen im Peptid voraus. Die anfallenden größeren Peptide müssen nach der Spaltung voneinander getrennt werden. Je größer das Molekulargewicht ist, um so unwichtiger wird die Wärmeenergie der Molekeln im Vergleich zur Energie ihrer Nebenvalenzbeziehungen zu benachbarten Gruppen im Lösungsmittel, an festen Oberflächen oder mit anderen gelösten Molekeln. Bis jetzt wurden jedoch die analytischen Anwendungen derartiger Wechselwirkungen noch nicht erkannt. Die bisherigen Extraktionsmittel für Peptide und Proteine aus dem Gewebe und die bisherigen Trennungsmittel sind ungenügend. Dagegen sind dissoziierende Mittel, wie Harnstoff, Phenole, Guanidin-Verbindungen, Essigsäure, Chloressigsäure, Formamid, oberflächenaktive Mittel, aromatische Sulfonsäuren, wasserfreies Ammoniak, Fluorwasserstoffsäure vielversprechend zur Spaltung von Nebenvalenzbindungen. Die neuen Komplexe zwischen Peptid und dissoziierendem Mittel haben vielfach Eigenschaften, welche eine Analyse des sich ergebenden Peptidgemisches erlauben.

F. G. LENNOX, Melbourne: Der Wollproteinkomplex und seine hydrothermale Instabilität.

Vortr. gab eine Zusammenfassung der Arbeiten des Melbourners Laboratoriums über die Elektrophorese von Thioglykolat-Extrakten (pH 12,6) von Wolle. Hierbei wurden drei Proteinkomponenten gefunden. In pH 10,5-Extrakten finden sich zwei zusätzliche Komponenten. Wenn die Wolle vor der Thioglykolat-Extraktion in Wasser erwärmt wurde, sinkt die Löslichkeit in Thioglykolat rasch ab. Auf Beziehungen zwischen Wolle und fibrillären und globulären Proteinen in Bezug auf Änderungen nach Einwirkung von Wasser und Wärme, wurde hingewiesen.

J. M. GILLESPIE, Melbourne: Die elektrophoretischen Eigenschaften von Keratin 2 und einigen seiner Derivate.

Aus Merino-Wolle wurde eine elektrophoretisch reine Fraktion isoliert und als „Komponente 2“ bezeichnet<sup>1,2)</sup>. Hierbei wird Wolle 5 mal bei 50 °C mit 0,1 molarer Thioglykolat-

säure bei einem Anfangs-pH-Wert von 10,5 extrahiert. Der Rückstand wird einmal mit 0,1 mol. Thioglykolat-Lösung bei einem Anfangs-pH-Wert von 12,3 extrahiert. Man dialysiert die Lösung, säuert an (pH 4,5) und löst den Niederschlag in 0,1 molarer Thioglykolat-Lösung vom pH 10,5. In dieser Lösung befindet sich die sog. Komponente 2; Derivate wurden mit p-Chloro-quecksilber(II)-benzoat, Methylquecksilberjodid, Jodacetamid bzw. Jodessigsäure bis zum Verschwinden der SH-Reaktion gewonnen. Komponente 2 und ihre Derivate wurden in einer Tiselius-Apparatur elektrophoretisch untersucht; besonders geeignet erwies sich das S-Carboxy-methyl-keratin, weil es eine besonders hohe Löslichkeit besitzt. S-Carbamidomethyl-keratin ist weniger löslich als S-Carboxymethyl-keratin, weil die Carbonamid-Gruppen zusätzliche Wasserstoff-Brücken in das Protein einführen. Die elektrophoretischen Diagramme lassen sich durch Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Monomerem und seinen Aggregaten deuten.

I. J. O'DONNELL und E. F. WOODS, Melbourne: Eine physikalisch-chemische Untersuchung des löslichen Proteins aus oxydierter Wolle.

Peressigsäure wurde aus 30 %igem Wasserstoffperoxyd dargestellt und Wolle nach dem Verfahren von Alexander und Hudson<sup>3)</sup> oxydiert und mit 0,3n NH<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Durch Fraktionierung wurden α-, β- und γ-Keratose erhalten. Die Viskosität, das elektrophoretische Verhalten und die Sedimentation in der Ultrazentrifuge wurden eingehend geprüft. Es ergab sich, daß die Meßwerte stark von der Salzkonzentration, vom pH-Wert und der Temperatur abhängen, so daß es nicht möglich ist, ein einzelnes Mol.-Gewicht anzugeben.

A. J. P. MARTIN und R. R. PORTER, London: Verteilungschromatographie von Proteinen.

Rinder-Ribonuclease, Insulin, Chymotrypsinogen, Chymotrypsin und Penicillinase wurden der Verteilungschromatographie unterworfen. Als besonders zweckmäßiges Lösungsmittel bewährte sich eines, welches einerseits wäßrige Salzlösungen und andererseits eine organische Verbindung enthielt, in welcher polare und nichtpolare Gruppen im ausgeglichenen Verhältnis vorliegen. Als Beispiel wird der Äthyläther des Glykols (Äthylcellosolve) hervorgehoben. Dieses Lösungsmittel denaturiert Proteine weniger als die meisten organischen Lösungsmittel. Denaturierung läßt sich durch einen hohen Wassergehalt im System und niedrige Arbeitstemperaturen vermeiden. Der größte Teil der Trennungen wurde mit einem Dreikomponentensystem organisches Lösungsmittel/Salz/Wasser erreicht. Als Träger für die Chromatographie dienten Celite 545 oder „Hyflo Supercel“, welche zuerst mit 2n Salzsäure und destilliertem Wasser ausgewaschen wurden. Wird die organische Phase als stationäre Phase verwendet, dann muß das Kieselgur mit Dimethyl-dichlorsilan vorbehandelt werden. Für jedes Protein muß ein geeignetes Lösungsmittelsystem in sorgfältigen, langwierigen Vorversuchen ermittelt werden. Den Vortr. gelangen bei den genannten Proteinen vorzügliche Trennungen.

<sup>1)</sup> J. M. Gillespie u. F. G. Lennox, Biochim. Biophys. Acta 12, 481 [1953]; Australian J. Biol. Sci. 8, 97 [1955a].

<sup>2)</sup> F. G. Lennox, Proc. Int. Wool Text. Res. Congr. Australia [1955].

<sup>3)</sup> P. Alexander u. R. F. Hudson, Wool: Its Chemistry and Physics; Chapman and Hall Ltd., London, 1954.