

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 Rotviolettfärbung 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 Röhren eine Lösung von 12,5 g (0,08 Mol) Cysteinhydrochlorid<sup>7)</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Methanol zugetropft. Nach negativer SH-Reaktion fällt man mit 20 g Pyridin in 200 cm<sup>3</sup>

<sup>6)</sup> J. Vankenkel 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 50 proz. Aceton unter Zusatz von N-Cyclohexylmaleimid<sup>8)</sup> um.

Wir beabsichtigen, diese Synthese-Möglichkeiten 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. Täuber 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 Organisation (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 Moleküle im Vergleich zur Energie ihrer Nebenvalenzbeziehungen zu benachbarten Gruppen im Lösungsmittel, an festen Oberflächen oder mit anderen gelösten Molekülen. 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 Melbourner Laboratoriums über die Elektrophorese von Thioglykolat-Extrakten ( $p_{\text{H}}$  12,6) von Wolle. Hierbei wurden drei Proteinkomponenten gefunden. In  $p_{\text{H}}$  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 je 20 min bei 50 °C mit 0,1 molarer Thioglykol-

<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].

säure bei einem Anfangs- $p_{\text{H}}$ -Wert von 10,5 extrahiert. Der Rückstand wird einmal mit 0,1 mol. Thioglykolat-Lösung bei einem Anfangs- $p_{\text{H}}$ -Wert von 12,3 extrahiert. Man dialysiert die Lösung, säuert an ( $p_{\text{H}}$  4,5) und löst den Niederschlag in 0,1 molarer Thioglykolat-Lösung vom  $p_{\text{H}}$  10,5. In dieser Lösung befindet sich die sog. Komponente 2; Derivate wurden mit p-Chloroquecksilber(II)-benzoat, Methylquecksilberjodid, Jodacetamid bzw. Jodessigsäure bis zum Verschwinden der SH-Reaktion gewonnen. Komponente 2 und ihre Derivate wurden in einer Tiselius-Aparatur 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 Carbamid-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 0,3 n NH<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Durch Fraktionierung wurden α-, β- und γ-Keratose erhalten. Die Viscosität, das elektrophoretische Verhalten und die Sedimentation in der Ultrazentrifuge wurden eingehend geprüft. Es ergab sich, daß die Meßwerte stark von der Salzkonzentration, vom  $p_{\text{H}}$ -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 2 n Salzsäure und destilliertem Wasser ausgewaschen wurden. Wird die organische Phase als stationäre Phase verwendet, dann muß das Kieselgel 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>3)</sup> P. Alexander u. R. F. Hudson, Wool: Its Chemistry and Physics; Chapman and Hall Ltd., London, 1954.

P. ALEXANDER und L. F. SMITH, London: *Makromolekulare Struktur von Wolle: Die endständigen Aminosäuren der Fraktionen aus oxydierter Wolle.*

Wolle wurde mit 1,6 %iger Peressigsäure 25 h oxydiert, ausgewaschen und mit 3 n bzw. 0,1 n NH<sub>4</sub>OH extrahiert. Als Rückstand verbleibt sog.  $\beta$ -Keratose. Aus dem Extrakt erhält man durch Eindampfen und Ansäuern bis pH 4 sog.  $\alpha$ -Keratose. Nicht gefällt wird die  $\gamma$ -Keratose, die man durch Gefriertrocknung isoliert. Die endständigen Aminosäuren wurden nach Sanger ermittelt. Während unbehandelte Wolle ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 86000 besitzt, beträgt dieses bei der  $\alpha$ -Keratose 59000, bei der  $\beta$ -Keratose 46000 und bei der  $\gamma$ -Keratose 20–28000. Die Gesamtzahl der nachgewiesenen Endgruppen ist etwa doppelt so hoch wie bei intakter Wolle. Dies wird jedoch nicht auf einen Abbau sondern auf die Unzugänglichkeit einiger Endgruppen in der intakten Wolle zurückgeführt. Während das ehemische Kettengewicht der  $\alpha$ -Keratose mit dem physikalisch-chemischen gut übereinstimmt, ist es bei der  $\gamma$ -Keratose wesentlich höher als das durch Diffusionsmessungen gefundene Mol.-Gew. von 4000. Es wird angenommen, daß in der  $\gamma$ -Fraktion cyclische Polypeptide vorkommen.  $\alpha$ -Keratose stammt aus dem Micell,  $\gamma$ -Keratose aus dem zwischenmicellaren Zement<sup>4)</sup>, wofür auch die Tatsache spricht, daß eine Fraktion ( $\gamma$ ) 7,6 % Schwefel enthält.

I. J. O'DONNELL und E. F. WOODS, Melbourne: *Darstellung von Wollprotein-Lösungen.*

Um Wolle unter möglichst milden Bedingungen aufzulösen, wurden die Cystin-Bindungen reduziert und mit Methyljodid, Jodessigsäure und Jodacetamid alkyliert (pH 7). Nach 10-facher Wiederholung des Reduzierens und Alkylierens wurde eine Wolle erhalten, die keine Disulfid-Bindungen mehr enthält. Dieses Präparat ist in Alkalien oder in den Wasserstoffbrücken-lösenden Mitteln, wie Harnstoff oder Netzmittellösungen löslich. Die beste bisherige Methode zur schonenden Oxydation des Cystins in der Wolle ist die Einwirkung von Peressigsäure nach Alexander und Mitarbeitern<sup>5)</sup>. Vollständig oxydierte Wolle löst sich in Ammoniak zu 90 % auf. Es muß jedoch noch eindeutig geklärt werden, ob wirklich bei diesen Verfahren keine Peptidbindungen angegriffen werden. Um Wolle löslich zu machen, ohne die Hauptkette abzubauen, müssen die zwischenmolekularen Cystin- und Wasserstoff-Brücken gespalten werden. Zur Spaltung von Wasserstoff-Brücken werden Harnstoff, Ameisensäure, Phenol, oberflächenaktive Mittel oder Alkalien empfohlen. – In der Aussprache wies P. Alexander, London, darauf hin, daß man Peressigsäure aus 95 %igen Peroxyd und Essigsäure darstellen muß. Niedriger konzentrierter Peroxyd bildet keine Peressigsäure; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> spaltet Peptidbindungen.

B. S. HARRAP, Melbourne: *Molekulargewichte einiger Keratin-Derivate.*

Reduziertes Keratin (SH-Keratin), Carboxymethylkeratein 2 (-SCH<sub>2</sub>COOH),  $\alpha$ -Keratose (SO<sub>3</sub>H-Derivat) wurden durch die Spreitungsstechnik auf die Molekulargewichte geprüft. Reduziertes Keratin zeigt bei pH 2 ein Mol.-Gewicht von rund 40000, bei pH 9 bei einer Ionenstärke von 0,01 ein Mol.-Gew. von 8500, bei einer Ionenstärke von 0,5 von 16000. Die  $\alpha$ -Keratose zeigt das kleinste Mol.-Gewicht von 8000 bei einem pH-Wert von 7 und einer Ionenstärke von 0,01. Die Aggregationsphänomene lassen sich deuten im Sinne von Wirkungen des pH-Wertes und der Ionenstärke auf das Gleichgewicht zwischen Coulomb- und Nicht-Coulomb-Kräften.

H. ZAHN und J. MEIENHOFER, Heidelberg: *Untersuchungen an Wollgelatine. 1. Mitt.: Isolierung saurer Peptide aus Kaltwasserextrakten<sup>6)</sup>.*

Erschöpfend mit Äther und Äthanol extrahierte Rohwolle wurde mit destilliertem Wasser zweimal bei 20 °C, zweimal bei 50 °C und dreimal bei 100 °C behandelt. Aus dem Kaltwasserextrakt wurden nach Dialyse eine dialysierbare Fraktion mit freier Glutamin- und Asparaginsäure und einigen niederen Peptiden und eine nicht dialysierende Fraktion erhalten. Diese Fraktion enthält drei Peptide, welche durch kontinuierliche, absteigende Chromatographie auf großen Bögen getrennt und isoliert werden konnten. Alle Peptide enthalten Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin und Alanin; Peptid I enthält außerdem Serin, Valin und Leucin; Peptid II Serin, Leucin und Threonin; Peptid III Threonin.

<sup>4)</sup> P. Alexander, Kolloidz. 122, 8 [1951].

<sup>5)</sup> P. Alexander, R. F. Hudson u. M. Fox, Biochem. J. 46, 27 [1950].

<sup>6)</sup> Textile Res. J. 25, 738 [1955]. Näheres durch den Tagungsreferenten Prof. H. Zahn.

A. G. OGSTON, Oxford: *Bemerkungen über die Definition und Messung der Solvatation von Makromolekülen in Lösung.*

Der Begriff „Solvatation“ hat nur eine willkürliche Bedeutung, wenn man darunter die spezielle Assoziation des Lösungsmittels mit jeder Molekel des gelösten Stoffes versteht. Dagegen kann man exakt definieren und messen die selektive Solvatation, nämlich die relativen Überschüsse Mengen eines oder mehrerer Lösungsmittel-Komponenten, welche mit jeder gelösten Molekel assoziiert sind. Die selektive Solvatation läßt sich nur auf Mehrkomponentensysteme anwenden und steht in keinem engen Zusammenhang zur gesamten Solvatation. Die Nutzlosigkeit, Werte für die totale Solvatation unkritisch aufzunehmen, wird an Beispielen erläutert (Proteine, Hyaluronsäure, Polysarcosin, Polyisobutylen, Dextran<sup>7)</sup>).

#### Reaktionsfähigkeit der Disulfid-Bindung in Proteinen und Peptiden

A. SCHÖBERL und A. WAGNER, Hannover: *Untersuchungen zur Frage der Lanthionin-Bildung aus Wolle und Cystin.*

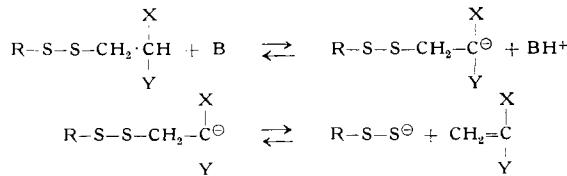
Neben gesicherten Ergebnissen sind noch manche Unklarheiten und Lücken vorhanden. Es gilt, zwischen Cystin und Wolle eine Brücke zu schlagen.

Die Alkalibehandlung von Cystin führt zu Lanthionin, das sich papierchromatographisch nachweisen oder isolieren läßt. Lanthionin wurde mit Brom zu einem Monoxyd oxydiert, das zur Identifizierung des Thioäthers brauchbar ist. Beim Cystin kann sich das intermedier entstehende Dehydroalanin-System entweder zu Alanin oder zu Lanthionin stabilisieren. Der Mechanismus der Alanin-Bildung bei der Zersetzung von Thioäthern des Cysteins durch Alkalien spricht ebenfalls für Dehydroalanin ( $\alpha$ -Aminoacrylsäure) als Zwischenprodukt. Zwischen der Labilität der SS-Bindungen in Wolle und Cystin besteht kein prinzipieller Unterschied. In allen Fällen ist dabei die Bildung von Mercapto-Gruppen und von elementarem S neben H<sub>2</sub>S zu beachten. Schwefel-Bilanzien in solchen Systemen können durch Jodwasserstoffsaure-Reduktion ergänzt werden. Die Deutung der Lanthionin-Bildung in Wolle hat u. a. die Ermittlung einwandfreier S-Bilanzien bei der hierfür günstigen Soda-Behandlung zur Voraussetzung.

H. ZAHN und F. OSTERLOH, Heidelberg: *Neue Wege der Lanthionin-Bildung in Wolle<sup>8)</sup>.*

J. M. SWAN, Melbourne: *Synthese und Lanthionin-Bildung von einigen Cystin-Derivaten.*

Die Spaltung von Cystin durch Alkalien wird als eine bimolekulare nucleophile  $\beta$ -Eliminierung aufgefaßt:



Wenn sich anschließend Cystein an den Aminoacryl-Rest anlagert, kann sich Lanthionin bilden (Umkehr der  $\beta$ -Eliminierung). Schöberl und Wagner<sup>9)</sup> haben  $n$ -Acetyl-lanthionin aus Cystein und  $n$ -Acetyl- $\alpha$ -aminoacrylsäure in alkalischer Lösung synthetisiert. Die Eliminierungsreaktion setzt ein  $\beta$ -Wasserstoffatom in Bezug auf eines der beiden Schwefelatome, sowie Elektronen anziehende Gruppen X und Y voraus. Bei eingebautem Cystin ist dies der Fall, da X = CONH und Y = NHCO. Aromatische Disulfide, freies Cystin sind damit schlechte Modelle für die Einwirkung von Alkalien auf Wolle. Es wurden deshalb Cystin-Derivate synthetisiert: Monocarbobenzoxy-L-cystin, Monocarbo-benzoxy-L-cystin-dimethylester-monohydrochlorid, Bis-carbo-benzoxy-L-cystin-dimethylester, Bis-carbobenzoxy-L-cystin-di-amid, Bis-carbobenzoxy-L-cystin-dihydrazid und das Di-isopropyliden-Derivat, ferner das Säurechlorid, Diamid, Dihydrazid und Dipiperidid des Bis-tosyl-L-cystin und das Bis-carbobenzoxy-glycyl-L-cystin-dihydrazid.

Die Cystin-Derivate wurden mit 0,1 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,2 n NaCN-Lösung 3 h am Rückfluß gekocht und anschließend mit einem Gemisch aus 2 Teilen 12 n Salzsäure und 1 Teil 98 %iger Ameisensäure 16 h zwecks Totalhydrolyse gekocht. Lanthionin wurde aus Cystin und 6 Cystin-Derivaten beim Erhitzen in Sodalösung und aus Cystin und 8 Cystin-Derivaten durch Erhitzen in Natrium-

<sup>7)</sup> A. G. Ogston u. E. F. Woods, Trans. Faraday Soc. 50, 635 [1954].

<sup>8)</sup> Makromolekulare Chem. 16, 183 [1955].

<sup>9)</sup> A. Schöberl u. A. Wagner, Chem. Ber. 80, 379 [1947].

cyanid gebildet (man vgl. die Arbeit von A. Schöberl und A. Wagner, denen es ebenfalls gelang, Cystin durch Erhitzen mit Soda in Lanthionin umzuwandeln<sup>10</sup>). Die Hypothese, wonach die Disulfid-Bindung in Wolle ganz anders reagiert wie in einfachen Verbindungen muß aufgegeben werden.

P. ALEXANDER und M. FOX, London: Vergleichende Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Disulfid-Bindung in Wolle und Peptiden.

Folgende Peptide wurden nach der Methode von Bailey<sup>11)</sup> dargestellt:

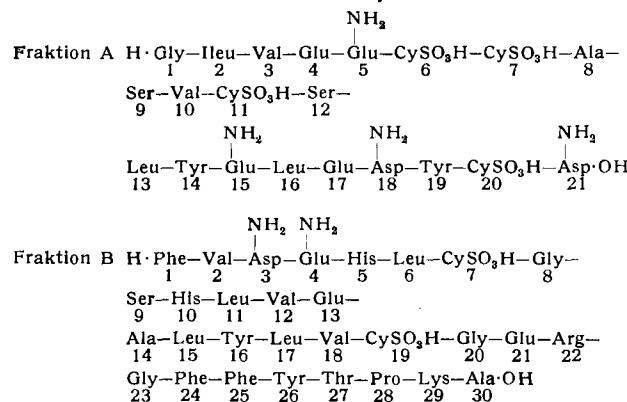
Bisglycyl-L-cystin-methylester-hydrochlorid; L-Cystinyl-bis-glycin-äthylester-hydrochlorid; Bis-DL-alanyl-L-cystinyl-bis-glycin; L-Cystinylbistyrosin-äthylester-hydrochlorid; Bis-DL-tyro-syl-L-cystin.

Die Peptide wurden bei  $p_{\text{H}}$  2 und  $p_{\text{H}}$  10 chloriert sowie mit Kaliumpermanganat bei  $p_{\text{H}}$  2 und 9,2 oxydiert. Der Cystin-Umsatz wurde nach *Shinohara* kolorimetrisch ermittelt. Cystin ließ sich in allen Tyrosin-freien Peptiden gleich leicht oxydieren. In Gegenwart von Tyrosin tritt eine unvollständige Oxydation durch hohe Hypochlorit-Konzentrationen ein. Tyrosinfreie Cystinpeptide werden durch Permanganat in saurer Lösung leicht oxydiert, während bei  $p_{\text{H}}$  9,2 Nebenreaktionen ablaufen. In den Tyrosin-Cystinpeptiden wurde kein bevorzugter Angriff auf das Cystin beobachtet. Die Nachbarschaft von Tyrosin in Bezug auf Cystin hat demnach einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionen mit Oxydationsmitteln. Eine befriedigende Erklärung des Verhaltens von Wolle gegen Oxydationsmittel<sup>12)</sup> gelang jedoch durch die Modellversuche an den vorliegenden Peptiden nicht.

F. SANGER, A. P. RYLE, L. F. SMITH und RUTH KITAI, Cambridge: *Die Verteilung der Cystin-Reste im Insulin.*

Die Insulin-Moleköl (Mol.-Gew. 5700) besteht aus einer Glycyl-Kette und einer Phenylalanyl-Kette. Diese werden durch die Disulfid-Brücken von 3 Cystin-Resten zusammengehalten. Die Moleköl lässt sich durch Behandlung mit Perameisensäure in 2 Ketten spalten, welche Cysteinsäure enthalten.

## **Fraktionen A und B des oxydierten Insulins**



Die Phenylalanyl-Kette (Fraktion B beim oxydierten Insulin) enthält 2 Cysteinsäure-Reste in B 7 und B 19, während die Glycyl-Kette (Fraktion A) 4 Cysteinsäure-Reste in A 6, A 7, A 11 und A 20 enthält. Zur Festlegung der Verteilung der Disulfid-Bindungen in der ursprünglichen Insulinmoleköl war es notwendig, aus einem Partialhydrolysat von Insulin intakte Cystinpeptide zu isolieren.

Als optimale Bedingungen für die Partialhydrolyse wurde die Einwirkung von  $10\text{ n}$  Schwefelsäure in 50%iger Essigsäure, welche an Thioglykolsäure 0,005 molar war, gewählt. Man hydrolysiert 17 Tage bei  $37^\circ\text{C}$  oder 45 min bei  $100^\circ\text{C}$ .

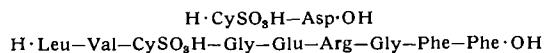
Das Gemisch der Cystinpeptide wurde durch Papierionophoresen bei 1500 bis 2000 V aufgearbeitet. Die neutralen Cystinpeptide ließen sich bei pH 6,5 trennen. Zum Nachweis auf dem Papier diente die Cyanid-nitroprussid-Probe. Zwischen pH 2 und 3 ließen sich durch Papierionophoresen mono-Cysteinsäurepeptide als nicht wandernde Komponente von den anionischen Di-Cysteinsäurepeptiden und den kationischen Cysteinsäure-freien Peptiden trennen. So gelingt eine sehr saubere Fraktionierung von Partialhydrolysaten von oxydiertem Insulin und oxydierter Wolle. In Wolle wurde das Peptid Cysteinsäure-Cysteinsäure nachgewiesen.

<sup>10)</sup> A. Schöberl u. A. Wagner, Untersuchungen über die Lanthioninbildung aus Wolle und Cystin, s. S. 215.

<sup>11</sup>) J. L. Bailey, J. chem. Soc. [London] 1950, 3461 [1950].  
<sup>12</sup>) P. Alexander, R. F. Hudson u. M. Fox, Biochem. J. 46, 27 [1950].

<sup>12)</sup> P. Alexander, R. F. Hudson u. M. Fox, Biochem. J. 46, 27 [1950].

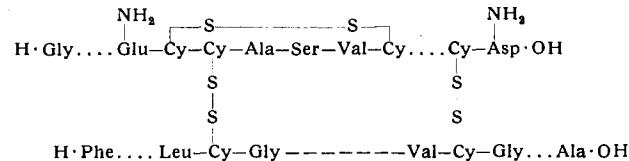
Unter Verwendung der beschriebenen Methoden wurde gefunden: Ein isoliertes Cystinpeptid gab nach der Oxydation folgende 2 Cysteinsäurepeptide:



Das 1. Peptid stammt vom C-Ende der Glycyl-Kette, das zweite Peptid von der Phenylalanyl-Kette. Offensichtlich sind im Cystinpeptid die Halbeystin-Reste in den Stellungen A 20 und B 19 miteinander verknüpft. H·Glu·Cv·OH

Ein weiteres isoliertes saures Cystinpeptid gab nach der Oxydation Glutaminyl-cysteinsäure und Seryl-valylcysteinsäure. Dieses Cystinpeptid war demnach:  
H-Ser-Val-Cy-OH  
und bewies die Gegenwart einer intrachenaren Disulfid-Brücke in der Glycyl-Kette.

Es ist klar, daß die übrigen beiden Halocystein-Reste verknüpft sein müssen. Es wurde ein Cystinpeptid isoliert, welches bei der Oxydation Leucyl-cysteinsäure, ein anderes, welches bei der Oxydation Cysteinsäure-alanin und Cysteinsäure-glycin ergab. Alle isolierten Peptide sprechen für folgende Strukturformel des Insulins. Eine Disulfid-Austauschreaktion war während der Aufarbeitung nicht eingetreten.



## Analyse von Aminosäuren und Protein-Gruppen

*D. H. SIMMONDS*, Melbourne: *Schwankungen in der Aminosäure-Zusammensetzung von Merinowolle.*

Mit Hilfe der Ionenaustauscher-Chromatographie nach *Moore* und *Stein*<sup>13)</sup> und der kolorimetrischen Aminosäure-Bestimmung mit Ninhydrin von *Moore* und *Stein*<sup>14)</sup> wurden 16 Proben Merino-wolle vollständig analysiert. Die Aminosäure-Zusammensetzung von Proben, welche vom selben Schaf gezogen wurden, unterschieden sich nicht nennenswert. Der Gehalt an folgenden Aminosäuren zeigte keine Abweichungen bei Proben von verschiedenen Schafen oder verschiedenen Stämmen: Alanin, Arginin, Amid-Stickstoff, Glutaminsäure, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Prolin, Serin, Tryptophan und Valin. Bei den Aminosäuren Asparaginsäure, Cystin, Glycin, Phenylalanin und Threonin wurden nennenswerte Unterschiede bei Proben von verschiedenen Schafen, aber nicht von vergleichbaren Proben verschiedener Stämme gefunden. Die einzige Aminosäure, deren Gehalt vom Stamm abhängt, war Tyrosin. Grobe Merinowolle enthielt 2,37 % Tyrosin-Stickstoff, feine 2,80 %. Die Summe der isolierten Aminosäuren ausgedrückt als Stickstoff ergab 94,87 % des Gesamtstickstoffs. Die Summe des Schwefels von Cystin, Methionin, und HJ-reduzierbaren Verbindungen ergab quantitativ den Wollschwefel. Es wird angenommen, daß es sich bei dem HJ-reduzierbaren Schwefel um elementaren Schwefel handelt.

Aminosäure	Merino 64's %	Merino 70's %	Corriedale 56's %
Alanin .....	3,7	3,7	4,7
Arginin .....	10,5	10,0	9,5
Asparaginsäure .	6,7	7,4	7,8
Amid .....	1,4	1,5	1,8
Cystin.....	11,3	9,2	9,8
Glutaminsäure .	15,0	14,9	17,1
Glycin .....	5,2	5,9	5,8
Histidin .....	0,9	0,9	1,0
Isoleucin .....	3,1	3,3	3,7
Leucin .....	7,6	8,3	8,7
Lysin .....	2,8	2,8	3,3
Methionin .....	0,6	0,7	0,7
Phenylalanin ..	3,4	4,5	4,7
Prolin .....	7,3	7,0	7,6
Serin.....	9,0	10,7	9,7
Threonin .....	6,6	5,8	7,0
Tryptophan ...	2,1	1,7	2,2
Tyrosin .....	6,4	6,6	6,8
Valin .....	5,0	4,9	6,3

## Aminosäure-Zusammensetzung von Wollehydrolysaten in Gewichtsprozent

<sup>13</sup>) S. Moore u. W. H. Stein, J. biol. Chemistry 192, 663 [1951].

<sup>14)</sup> Dieselben, ebenda 176, 367 [1948 b].

## Diskussion:

*E. Smith*, Salt Lake City: Wir destillieren die Salzsäure zur Entfernung von Schwermetallen und erhalten dadurch sehr huminarme Hydrolysate. *M. Lipson*, Geelong: Der elementare Schwefel könnte vom Desinfektionsbad stammen, welches bei Schafen nach der Schur angewendet wird. *F. O. Howitt*, Leeds: Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß in Wolle Disulfid-Bindungen vorliegen.

*S. J. LEACH* und *EVELYN M. J. PARKHILL*, Melbourne: *Amid-Stickstoff in Proteinen*.

Gliadin, Edestin, Casein, Ovalbumin, Fibroin, Wolle, Globin, Rinder-Plasma-Albumin wurden unter verschiedenen Bedingungen hydrolysiert (2–12 n Salzsäure) mit dem Ziele, eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Amid-Stickstoffs auszuarbeiten. Es wird empfohlen, mit 2 n Salzsäure bei 100 °C 24 h zu hydrolysern und alle 3 h aliquote Mengen zur Bestimmung des Ammoniums zu entnehmen und diese Werte auf die Zeit 0 zu extrapolieren. Meistens ist der Amid-Stickstoff, den man nach 2 bis 3 h Hydrolyse erhält, mit dem Extrapolationswert identisch. Bei Seide wurde ein Amid-Stickstoff von 1,11 % vom Gesamtstickstoff gefunden, während in der Literatur der Wert 0 angegeben wird.

*E. O. P. THOMPSON*, Melbourne: *Über die Bestimmung von Cystin und Lanthionin*.

Bei der üblichen Bestimmung von Cystein und Cystin in Proteinhydrolysaten treten Schwierigkeiten auf<sup>15)</sup>. Eine andere Methode besteht in der Oxydation von Cystin und Cystein zu Cysteinsäure, welche gegen hydrolysierende Säure, selbst in Gegenwart von Kohlenhydraten, beständig ist. Durch Kombination einer schonenden Hydrolysenmethode (Ameisensäure + Salzsäure) mit der Oxydation des bei der Partialhydrolyse erhaltenen Gemisches von Cystinpeptiden mit Brom und eine weitere Hydrolyse wurde eine maximale Ausbeute an Cysteinsäure erhalten. Bei den Arbeiten ergab sich, daß sich aus Lanthionin mit Brom das Sulfoxid bildet. Methionin liefert mit überschüssigem Brom Methioninsulfoxid. Eine rasche papierchromatische Trennung von Lanthionin, Cystin und ihren Oxydationsprodukten, gelang mit dem System Mesityloxyd-Ameisensäure-Wasser<sup>16)</sup>. Behandelt man das Gemisch von Cystinpeptiden, welches bei der Partialhydrolyse von Wolle anfällt, mit Alkalien in der Hitze, so findet man im Hydrolysat Lanthionin.

Folgende Vorschrift zur Bestimmung von Cystin in Insulin, Papain und Wolle wird empfohlen: Partialhydrolyse in einer 1:1 Mischung von 98–100 %iger Ameisensäure und 6 n HBr, Behandlung der Lösungen mit 0,05 molarem  $\text{KBrO}_3$ -Lösung, bis sich die gelbe Bromfarbe 15 min hält. Fortsetzung der Hydrolyse zur Freisetzung der Cysteinsäure. Anschließend wird die Cysteinsäure durch Säulenchromatographie an Ionenaustauschern getrennt.

Aus Methionin und Lanthionin entstehen bei Oxydation mit Perameisensäure die Dioxyde. Das Sulfon von Lanthionin lässt sich papierchromatographisch leicht nachweisen ( $R_f$  0,03; Lanthionin-sulfoxid  $R_f$  0,06).

*E. R. FRITZE* und *H. ZAHN*, Heidelberg: *Über die Dinitrophenylierung von Wolle*<sup>17)</sup>.

*H. ZUBER*, *K. TRAUMANN* und *H. ZAHN*, Heidelberg: *Nachweis und Bestimmung von Cystein in Wolle mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol*<sup>18)</sup>.

## Aminosäuren und Peptide

*H. ZAHN* und *F. OSTERLOH*, Heidelberg: Einige neue Derivate von Lanthionin<sup>18a)</sup>.

*A. SCHÖBERL* und *H. TAUSENT*, Hannover: *Über Synthese und Eigenschaften von unsymmetrischen Disulfid-dicarbonsäuren als Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der Disulfid-Bindungen in Wolle und Haaren*<sup>19)</sup>.

Durch Umsetzung von Sulfenylchloriden mit Mercapto-carbonsäuren wurden folgende Disulfid-dicarbonsäuren hergestellt: Carboxymethyl-β-carboxyäthyl-disulfid, Carboxymethyl-o-carboxyphenyl-disulfid und sein Monomethylester. Da es sich um labile Substanzen handelt, war ihre Reindarstellung schwierig. Im UV-Licht werden diese unsymmetrischen Disulfide leicht homolytisch in S-Radikale gespalten, wodurch eine rasche Polymerisation von Acrylnitril ausgelöst werden kann. Besonders empfindlich sind ihre SS-Bindungen gegenüber Reagenzien, die diese funktionelle Gruppe heterolytisch sprengen können. Es

<sup>18)</sup> *J. W. H. Lugg*, Biochem. J. 27, 1022 [1933].

<sup>18)</sup> *F. Bryant* u. *B. T. Overell*, Nature [London] 168, 167 [1951].

<sup>17)</sup> Vgl. Biochem. Z. 327, 126 [1955].

<sup>18a)</sup> *Z. Naturforsch.* 10b, 457 [1955].

<sup>19)</sup> Vgl. auch *A. Schöberl*, *H. Tausent* u. *H. Gräfe*, dieses Heft S. 213.

wurde daher die Einwirkung von  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{NaOH}$  eingehender studiert. Die vorhandene Polarisierung verursacht eine gerichtete Spaltung. Eine spezifische Bestimmungsmethode erlaubte die Ermittlung der Art der entstandenen Mercaptosäure. Bei der Umsetzung mit  $\text{NaOH}$  wird eine hohe, aber deutbare Thiol-Menge gefunden. Unsymmetrisch substituierte SS-Bindungen sind besonders labil.

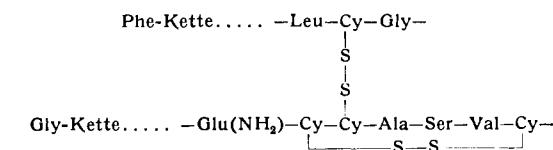
*A. SCHÖBERL* und *H. GRÄFFE*, Hannover: *Darstellung und Eigenschaften von carboxylierten Thio-sulfinsäureestern als Beitrag zur Kenntnis von Zwischenstufen der Disulfid-Oxydation*.

Bei der Deutung der Einwirkung organischer Persäuren auf die SS-Gruppen der Wolle bestehen noch Unklarheiten. Es wurde daher die Oxydation von Disulfid-dicarbonsäuren mit Benzoper-, Phthalomonoper- und Peressigsäure zu carboxylierten Thio-sulfinsäureestern (Disulfid-monoxyde) untersucht. Diese bisher noch unbekannten Verbindungen lassen sich trotz ihrer Labilität isolieren, reinigen und handhaben. Ihre sehr große Reaktionsfähigkeit charakterisiert klar den vorliegenden Substanztyp, der sich von dem eines Disulfides völlig unterscheidet. U. a. wurde die Hydrolyse durch Säuren und Alkalien eingehend studiert. Primärreaktion ist der Zerfall in zwei Molekülen Sulfensäure. Unter den Hydrolysenprodukten wurden auch S-freie Säuren (Eissigsäure, Propionsäure) aufgefunden. Die Zerfallsbereitschaft der  $-\text{SO}-\text{S}$ -Gruppe ist bei der Wolle ebenfalls zu beachten.

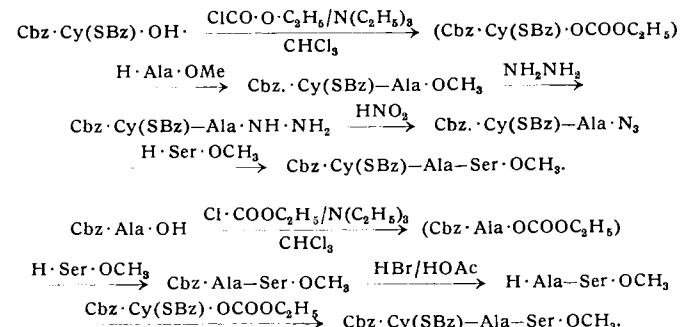
Die carboxylierten Thio-sulfinsäureester lassen sich mit Mercapto-carbonsäuren, vor allem auch mit Cystein, zu unsymmetrischen Disulfiden umsetzen. Damit ist eine wichtige Methode zur Darstellung solcher Verbindungen mit COOH-Gruppen gefunden.

*J. A. MACLAUREN*, *W. E. SAVIGE* und *J. M. SWAN*, Melbourne: *Beobachtungen über die Synthese von Cystinpeptiden*.

Es sollten Cystinpeptide mit Aminosäure-Sequenzen, wie sie im Insulin vorliegen, synthetisiert werden. Derjenige Teil der Insulinmolekel, dessen Synthese angestrebt wurde, enthält gleichzeitig eine inter- und eine intrachenare Disulfid-Bindung:



Bei vollständiger Reduktion dieser Einheit würde sich das Tripeptid Leucyl-cysteinyl-glycin ( $\text{H}\cdot\text{Leu}\cdot\text{Cy}(\text{SH})-\text{Gly}\cdot\text{OH}$ ) und das Heptapeptid Glutaminyl-cysteinyl-cysteinyl-alanyl-seryl-valyl-cystein ergeben. ( $\text{H}\cdot\text{Glu}(\text{NH}_2)-\text{Cy}(\text{SH})-\text{Cy}(\text{SH})-\text{Ala}-\text{Ser}-\text{Val}-\text{Cy}(\text{SH})\cdot\text{OH}$  (I)). Zur Synthese des Heptapeptides I wurde das Tripeptid-Derivat N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-alanyl-L-serinmethylester aus N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-alanyl-L-serin-methylester nach der Methode des gemischten Anhydrides synthetisiert. Auch gelang die Synthese ausgehend von N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-alanineazid und Serinmethylester. Bei beiden Synthesen brauchte die Oxy-Gruppe des Serins nicht geschützt zu werden.

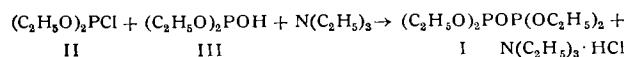


Der Benzylerster von N-Tosyl-L-glutaminyl-S-benzyl-L-cysteinyl-S-benzyl-L-cystein (II) wurde durch Erhitzen von N-Tosyl-L-glutaminyl-S-benzyl-L-cystein mit S-Benzyl-L-cystein-benzylester in Tetraäthyl-pyrophosphit erhalten. Ferner wurde das Hydrobromid von L-Alanyl-L-seryl-L-valyl-S-benzyl-L-cysteinbenzylerster (III) durch Kuppeln von N-Carbobenzoxy-L-alanyl-L-serinazid mit L-Valyl-S-benzyl-L-cysteinbenzylerster erhalten. Die Carbobenzoxy-Gruppe wurde nach Ben Ishai und Berger mit HBr und Eisessig abgespalten. Das Peptid I soll durch Kuppeln der Peptid-Derivate II und III aufgebaut werden.

Beim Arbeiten mit diesen Verbindungen wurde die Abspaltung von Benzylmercaptan vom S-Benzyleystein beobachtet. Da sich Benzylmercaptan an das gebildete Aminoacrylsäure-Derivat anlagern kann, tritt Racemisierung ein.

J. A. MACLAREN, Melbourne: Darstellung des Tetraäthyl-pyrophosphit-Reagens.

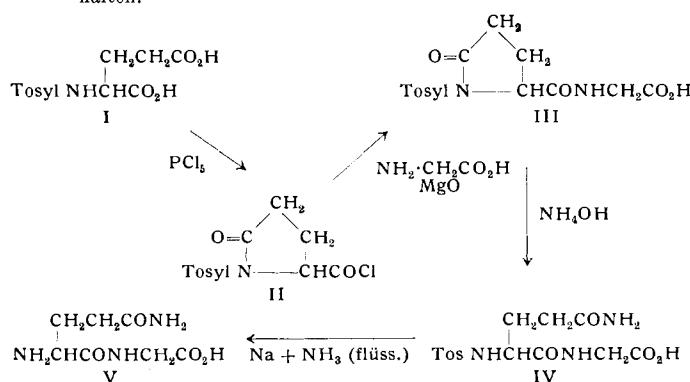
Anderson und Mitarbeiter<sup>19a)</sup> führten Tetraäthyl-pyrophosphit (I) als Reagens für Peptidsynthesen ein. Es wurde gefunden, daß die Darstellung aus II, III und Triäthylamin:



zu einem Substanzgemisch führt. Zur Darstellung von II setzt man Phosphortrichlorid mit Triäthylphosphit um. Chlor-freies Tetraäthyl-pyrophosphit-Reagens läßt sich aus dem rohen, undestillierten Reaktionsprodukt dieses Ansatzes beim Vereinigen mit berechneten Mengen Diäthylhydrogenphosphit und Triäthylamin in Benzol erhalten. Bei der Destillation fällt das Reagens mit einer Aktivität von 86%, bezogen auf die Wirksamkeit bei der Synthese von Benzanilid aus Anilin und Benzoesäure an.

J. M. SWAN, Melbourne: Synthese von L-Glutaminylglycin und L-Isoglutaminylglycin.

Du Vigneaud und Mitarbeiter gaben eine neue Methode zur Darstellung von L-Glutaminylpeptiden an<sup>20)</sup>. Nach dieser Methode wurde L-Glutaminylglycin dargestellt: Aus p-Toluolsulfonyl-L-glutaminsäure (I) und  $PCl_5$  wurde Tosyl-L-pyroglutamyl-chlorid (II) erhalten, welches mit Glycin in wäßriger Mg-O-Suspension Tosyl-L-pyroglutamylglycin liefert (III). Nach dem Öffnen des Pyrrolidon-Ringes mit wäßrigem Ammoniak wurde Tosyl-L-glutaminylglycin (IV) und daraus durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak L-Glutaminylglycin (V) erhalten.



Zur Synthese von L-Isoglutaminylglycin wurde Tosyl-L-pyroglutamid mit Glycinäthyl- und Glycinbenzylester erwärmt, wobei der Äthylester bzw. Benzylester von Tosyl-L-isoglutaminylglycin erhalten wurde. Bei der Verseifung des Äthylesters mit 2 Äquivalenten Alkali, von denen das eine zur Salzbildung an der Sulfonamid-Gruppe dient, wurde Tosyl-L-isoglutaminylglycin erhalten, welches mit Natrium in flüssigem Ammoniak das bisher noch nicht beschriebene L-Isoglutaminylglycin in hohen Ausbeuten lieferte.

Das Benzylamid ergab mit Natrium in flüssigem Ammoniak L-Glutaminsäure- $\gamma$ -benzylamid. Eine Benzyl-Gruppe am Amid-Stickstoff läßt sich daher durch Natrium/Ammoniak nicht abspalten.

#### Untersuchungen von Proteinen mit Röntgenstrahlen und Infrarot

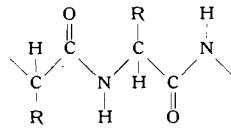
R. B. COREY und L. PAULING, Pasadena, Cal.: Die Konfiguration von Polypeptidketten in Proteinen.

Während der Chemiker in einer Polypeptidkette eine Aneinanderreihung von Aminosäure-Resten sieht, ist diese Kette für den Strukturphysiker eine Kette ebener Amid-Gruppen, welche durch tetraedrische Kohlenstoffatome verbunden werden. An jedem tetraedrischen Kohlenstoffatom ist ein Wasserstoffatom und eine Seitenkette oder R-Gruppe substituiert. Im Sinne dieses strukturellen Gesichtspunktes kann man die Konfiguration einer

<sup>19a)</sup> G. W. Anderson, J. Blodinger u. A. D. Welcher, J. Amer. chem. Soc. 74, 5309 [1952].

<sup>20)</sup> V. Du Vigneaud, C. Ressler, J. M. Swan, C. W. Roberts, P. G. Katsoyannis u. S. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 75, 4879 [1953].

Polypeptidkette nur durch Rotationen um die C-C' und C-N Einfachbindungen ändern.



Auf der Grundlage dieser Überlegungen entstanden auch die verschiedenen neuen Modelle, wie die  $\alpha$ -Helix<sup>21,22,23)</sup>. Die  $\alpha$ -Helix ist sehr dicht gepackt und in ihrem Mittelpunkt ist kein freier Raum. Wenn auch verschiedene Beweise dafür vorliegen, daß Proteine vom Typ des  $\alpha$ -Keratins  $\alpha$ -Helices enthalten, ist die Anordnung derartiger Schraubenketten im einzelnen noch nicht geklärt. Im Gegensatz zu den synthetischen Polypeptiden enthalten Proteine sicherlich keine einfachen hexagonal gepackten Schraubenketten. Vorschläge für die Anordnung der Schraubenketten in  $\alpha$ -Keratinproteinen (z. B. das 7-gliedrige Kabel) sind noch nicht bewiesen.

Von den neuen Modellen für die Anordnung fast gestreckter Polypeptidketten hat sich das Modell des gefalteten Blattes (*pleated sheet*) mit antiparalleler Lage der Ketten als Modell für Seidenfibrin erwiesen. Beim Seidenfibrin wurden zwei Abstände zwischen den Schichten mit 3,5 und 5,7 Å gefunden (*Sandwich-Struktur*). Im Innern des „Sandwich“ werden nur die Wasserstoff-Atome der Glycin-Reste, zwischen den „Sandwiches“ die Aminosäure-Reste mit Seitenketten untergebracht.

Als nicht zufriedenstellend werden folgende in früheren Arbeiten vorgeschlagene Strukturen bezeichnet: die polare *pleated sheet* für  $\beta$ -Keratin, das Modell für Feder-Keratin und das Kollagen-Modell.

W. T. ASTBURY, Leeds: Röntgenstrahlen und die Stöchiometrie von Keratin. Eine erneute Untersuchung.

Es wird postuliert, daß der nicht sehr hohe Anteil an Keratinkomplex, welcher das Röntgenogramm liefert, repräsentativ für das Standardprotein ist, welches bei der Keratinisierung als Originalsubstrat dient. Dieses Material enthält nur konstitutionelle Schwefel in solch kleinen Mengen, wie sie für Cystin in Myosin gefunden werden. Der weniger geordnete Anteil des Keratins unterscheidet sich in seiner Aminosäure-Zusammensetzung besonders infolge der großen Mengen an zusätzlich eingebautem Schwefel. Die kristallinen Bereiche bestehen aus Kettenbündeln, welche in weniger geordnetes Material eingebettet sind, das als schützende Matrix wirkt. Die Geiseln von *Proteus Vulgaris* und *Bacillus subtilis* enthalten weder Cystin noch Cystein (Weibull 1949) und doch liefern sie Röntgendiagramme, die denen von Wolle erstaunlich gleichen. Auf Grund der Aminosäure-Zusammensetzung von Wolle erhält man, wenn man Cystin und Prolin vernachlässigt, ein durchschnittliches Restgewicht der Aminosäuren von 109. Es wird angenommen, daß es einen charakteristischen Plan in der Reihenfolge der Aminosäuren gibt, wenn man nicht von den einzelnen Aminosäuren, sondern von Aminosäure-Typen ausgeht. Eine solche stöchiometrische Betrachtung erleichtert das Verständnis des sehr regelmäßigen Röntgenogramms. Die Identitätsperiode besteht aus Elfer- oder Zwölfer-Gruppen. Eine ganze Periode enthält 133 Aminosäuren. 36 Windungen der Paulingschen Kette liefern eine Langperiode von 197,7 Å. 11 Reste entfallen auf 3 komplette Windungen. Es gibt  $\frac{4}{12}$  von 132 saure und basische Aminosäuren,  $\frac{3}{12}$  oxy- und phenolische Aminosäuren,  $\frac{3}{12}$  leichte, inaktive Aminosäuren und  $\frac{2}{12}$  schwere, inaktive Aminosäuren. Die Röntgendifferenzen sprechen dafür, daß längs der Helix 3 Gruppen zu 44 Aminosäuren vorliegen ( $3 \times 44 = 132$ ). Durch Konstruktion eines eindimensionalen Patterson-Diagramms längs der Helix werden diese Überlegungen geprüft.

R. E. MARSH, R. B. COREY und L. PAULING, Pasadena, Cal.: Die Struktur von Tussah-Seide. Notiz über die Struktur von  $\beta$ -Poly-L-alanin.

In Ergänzung der Strukturuntersuchung der üblichen Naturseide (*Bombyx mori*)<sup>24)</sup> wurde die Struktur der wilden Tussah-Seide untersucht. Es wird angenommen, daß die Unterschiede in der Röntgenstruktur zur Naturseide darauf beruhen, daß die Zusammensetzung in Bezug auf Glycin und Alanin verschieden ist. Die Identitätsperiode beträgt 6,95 Å. Die Zelle ist orthogonal mit  $a = 9,44$  Å,  $b$  (Faserachse) = 6,95 Å,  $c = 10,60$  Å. Die grundlegende Struktureinheit ist die antiparallele *pleated sheet*. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Naturseide

<sup>21)</sup> L. Pauling u. R. B. Corey, J. Amer. chem. Soc. 72, 5349 [1950].

<sup>22)</sup> L. Pauling, R. B. Corey u. H. R. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 37, 205 [1951].

<sup>23)</sup> L. Pauling u. R. B. Corey, ebenda 37, 235 [1951 a].

<sup>24)</sup> R. E. Marsh, R. B. Corey u. L. Pauling, Biochim. Biophys. Acta 16, 1 [1955].

*Bombyx mori* liegen diese Schichten in gleichen Abständen von 5,3 Å von einander entfernt. In diesem Zwischenraum von 5,3 Å sind die Seitenketten der Aminosäuren unterzubringen. Eine Seitenkette einer Schicht wird von 4 Seitenketten der nächsten Schicht umgeben. Jede Seitenkette fällt in den konkaven Raum der benachbarten gefalteten Schicht. Während bei *Bombyx mori* die Abstände zwischen den Schichten abwechselnd 3,5 und 5,7 Å betragen und eine solche Struktur mit der Tatsache übereinstimmt, daß jeder zweite Rest Glycin ist, kann bei der wilden Seide eine derart dichte Packung von 3,5 Å nicht vorliegen, da nur halb soviel Glycin vorhanden ist und somit auf beiden Seiten jeder Schicht Seitenketten untergebracht werden müssen. Es wird angenommen, daß es in dem kristallinen Bereich der Tussah-Seide auch Gebiete gibt, in welchen die *pleated sheets* größere Abstände als 5,3 Å haben, so daß auch die Seitenketten von Tyrosin und anderen Aminosäuren untergebracht werden können. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Bamford<sup>25)</sup> wird geschlossen, daß die Struktur von β-Poly-L-alanin im wesentlichen dieselbe ist, wie die der Pseudoeinheit (kristalline Bereiche ohne Tyrosin) von Tussah-Seide.

H. LINDLEY, Melbourne: Mögliche Modifikationen der α-Helix und Spekulationen über die Möglichkeit von intrachenaren Disulfid-Bindungen in α-Keratin.

Obwohl es starke Hinweise für das Vorkommen der α-Helix in Wolle und anderen α-Keratin-Strukturen gibt, sind einige Schwierigkeiten, wie die Deutung des Meridianreflexes auf dem Röntgenogramm von Haaren bei 5,2 Å und die zu niedrige Dichte von einfachen Helixpackungen, noch nicht behoben worden. Dazu kommt, daß der Einbau von Cystin-Querbrücken in irgendein Schraubenmodell den leichten Übergang der α- in die β-Konfiguration beim Dehnen der Haare sehr erschwert, da nun die Seitenketten in verschiedenen Ebenen um die Schraube herum angeordnet sind. Cystin-Querbrücken in Superhelixmodellen würden eine Dehnung der Faser sterisch enorm erschweren. Insulin enthält 2 Cystin-Querbrücken und 1 intrachenare Cystin-Gruppe. Bei Untersuchungen über die räumliche Anordnung der beiden Teilketten in Insulin wurde an Modellen gefunden, daß die Helix-Struktur zwischen den beiden Halbcystin-Resten der intrachenaren Cystin-Gruppe ihren Richtungssinn von linkshändig nach rechtshändig wechseln muß, da sich sonst eine Schraube nicht konstruieren läßt. Diese Erfahrungen lassen sich auf Wolle übertragen. Nimmt man die Möglichkeit von intrachenaren Disulfid-Bindungen an, wofür Arbeiten von Phillipps<sup>26)</sup> und Lindley<sup>27)</sup> sprechen, in denen zwei verschiedene Typen von Disulfid-Bindungen beobachtet wurden, so kann man auch bei Wolle ein Schraubenmodell aufstellen, bei welchem die α-Helix ihren Richtungssinn ändert. Damit wird die theoretische Möglichkeit eröffnet, daß sich beim Dehnen von Keratihäaren gleichzeitig die links- und rechtshändigen Windungen der Helix öffnen, so daß an einer dazwischen gelegenen interchenaren Disulfid-Querbrücke keine Spannung auftritt. Ferner bleiben nichtdehbare Bereiche unge dehnt und dienen als Muster zur Auslösung der Rückkehr der β- in die α-Konfiguration.

#### Aussprache:

Zahn, Heidelberg: Intrachenare Cystin-Bindungen wurden erstmalig wohl 1940 von Elöd, Nowotny und Zahn<sup>28)</sup> diskutiert. Es wurde angenommen, daß beiderseitig in eine Kette eingesetztes Cystin nur im nichtmizellaren Anteil vorliegt und derartiges Cystin kann verschiedene Mizellen miteinander vernetzen. Allerdings waren in diesem Modell von 1940 je eine Amino- und Carboxy-Gruppe frei. Baut man zwischen diese Gruppen weitere Aminosäure-Reste ein, so gelangt man zu Disulfidierungspalten, wie sie im Oxytocin und Insulin vorliegen. Die Möglichkeit derartiger Strukturen in Wolle wurde von Richard Kuhn in Heidelberg diskutiert<sup>29)</sup>. Für solche intrachenaren Cystin-Reste, die Glieder eines Ringes sind, spricht der Befund<sup>30)</sup>, daß reduziertes Keratin eine stark erhöhte Bruchdehnung besitzt und daß sich das Röntgenogramm erst oberhalb einer Dehnung von 40–60 % von α- in β-Keratin verwandelt. In reduziertem Keratin entfällt ein Teil der Dehnung auf die Streckung des geöffneten Ringdisulfids. Dann erst werden die gefalteten Ketten der kristallinen Bereiche von den Dehnungskräften erfaßt und das α- geht in das β-Röntgenogramm über.

R. D. B. FRASER, Melbourne: Molekulare Orientierung und Konfiguration bei Keratinen.

Mit polarisiertem Infrarotlicht wurden Spektren von Wolle, Haar und regenerierten Proteinen im Bereich von 4000–5500 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Präparate wurden in Hexachlorbutadien eingebettet. Völlig trockene Präparate zeigen eine schwache Ab-

<sup>25)</sup> C. H. Bamford, L. Brown, A. Elliott, W. E. Hanby u. I. F. Trotter, Nature [London] 173, 27 [1954].

<sup>26)</sup> H. Phillipps, Symposium on "Fibrous Proteins" 1946, S. 39 (Soc. Divrs. a. Colorists Bradford).

<sup>27)</sup> H. Lindley, Biochem. J. 42, 481 [1948].

<sup>28)</sup> E. Elöd, H. Nowotny u. H. Zahn, Kolloid-Ztschr. 93, 50 [1940].

<sup>29)</sup> R. Kuhn, Diskussionsbemerkung zum Vortrag H. Zahn, Heidelberg, November 1953.

<sup>30)</sup> H. Zahn, Physik. u. chem. Probleme der Keratinforschung, Habilitationsschrift, Heidelberg 1948, S. 201.

sorptionsbande bei 5050 cm<sup>-1</sup> mit senkrechtem Dichroismus, welche als Kombinationsschwingung von Amid-Gruppen in der Seitenkette aufgefaßt wird. Ferner wurden gefundene Kombinationsschwingungen der Peptidbindung. Der starke senkrechte Dichroismus der seitenständigen Amid-Gruppen bedeutet eine ausgeprägte Tendenz der CONH<sub>2</sub>-Gruppe derart, daß die Linie, welche die beiden Wasserstoffatome verbindet, senkrecht zur Faserachse liegt. Diese Anordnung dürfte durch zwischenmolekulare Wasserstoff-Brücken stabilisiert werden. Beim Strecken von Haar um 90 % in Danupi verschwindet dieser Dichroismus der Amid-Bande. Taucht man getrocknete Wolle in schweres Wasser und nimmt das Infrarotspektrum erneut auf, so findet man, daß die optische Dichte der Peptidbande bei 4870 cm<sup>-1</sup> auf die Hälfte ihres Ausgangswertes absinkt und die Amid-Bande nicht mehr festzustellen ist. Da nach Speakman<sup>31)</sup> die kristallinen Bereiche in Wolle für schweres Wasser nicht zugänglich sind, ist zu schließen, daß die Amid-Gruppen in den amorphen Bereichen der Faser gehäuft sind, aber an Stellen, wo die Molekelketten parallel zur Faser vorzugsweise orientiert sind. Es besteht also keine gleichförmige Verteilung der Seitenketten in den kristallinen und amorphen Bereichen. Der Anteil an amorphen Bereichen in Wolle wird aus der Austauschreaktion von H gegen D der Peptidbindung auf etwa 50 % geschätzt.

D. S. BARMBY und G. KING, Leeds: Wirkung von starken Quellmitteln auf die Infrarotspektren von Nylon.

Viele Peptide sind in normalen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Lacher<sup>32)</sup> hat Spektren von Aminosäuren in geschmolzenem Antimontrichlorid aufgenommen. Diese Verbindung absorbiert im Gebiet der Grundschwingungen von CO und NH nur sehr wenig. Nylon und Seide lösen sich in geschmolzenem Antimon- und Arsentrichlorid. Die Lösungsmittel mußten peinlich wasserfrei gemacht werden. Im Gebiet von 5000 bis 1250 cm<sup>-1</sup> war das Lösungsmittel in einer 5 cm-Zelle völlig durchlässig. Die Messungen mit SbCl<sub>3</sub> wurden bei 80 °C ausgeführt. Weitere Messungen von Nylon wurden in Gegenwart von Ameisensäure oder Phenol aufgenommen. Die NH-Bande bei 3300 cm<sup>-1</sup> im Nylon (Wasserstoff-Brücke) nimmt in Gegenwart von SbCl<sub>3</sub> ab, während eine neue Bande bei 3375 erscheint. Die schwache Bande bei 3070 verschwindet völlig. Ameisensäure verschiebt bis zu einer Konzentration von 1,2 Molen pro 100 g Nylon die NH-Frequenz bei 3300 cm<sup>-1</sup> nicht. Der Ersatz der 3300 Bande durch die neue Bande bei 3375 bedeutet, daß Antimonchlorid alle Wasserstoff-Brücken im Nylon gespalten hat und daß die NH-Gruppe nunmehr eine schwächere Bindung mit dem Trichlorid eingegangen ist, deren Bindungsenergie etwa 2 kcal pro Mol beträgt. Die Trichloride bilden starke Bindungen mit der CO-Gruppe des Nylon.

M. FEUGHELMAN, Sydney: Dipolwechselwirkung von Amid-Gruppen in Keratin.

Cannon<sup>33)</sup> hat gezeigt, daß nicht Wasserstoff-Brücken, sondern Dipolkräfte die Ketten im Nylon zusammenhalten. Die NH-Bande im Infrarotspektrum beträgt 3304 cm<sup>-1</sup>. Nach Ambrose und Elliott<sup>34)</sup> liegt die Frequenz derselben Bande bei α-Keratin (Haar) bei 3300 cm<sup>-1</sup>. Beim Übergang von α- in β-Keratin wird eine Potentialschwelle von 26 kcal/g-mol überwunden. Unter Verwendung dieser Zahlen berechnet sich das Dipolmoment einer Peptid-Gruppe im Keratin zu 4,54 Debye. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit dem Dipolmoment von Amid-Gruppen, die untereinander in Wechselwirkung stehen. Es wird angenommen, daß Dipolkräfte, welche von den Amid-Gruppen ausgehen, für die Stabilität von α-Keratin wichtige Faktoren sind. Da Dipolkräfte mit der Entfernung nicht so rasch abklingen wie Wasserstoffbrücken-Kräfte, sind für die Form der Ketten im α-Keratin weniger strenge Anforderungen zu stellen.

S. G. TOMLIN, Adelaide: Struktur von Kollagenfasern.

Rinder-Sehnenfasern wurden in einer Kleinwinkelkamera röntgenographiert und die Intensitäten von 25 Ordnungen vermessen. Die Meßergebnisse ließen sich mit einem einfachen Modell einer langen, dünnen, zylindrischen Einheit (Durchmesser 12 Å), in der Banden und Zwischenbanden periodisch wechseln, gut erklären. Die Periode trockener Fasern war 635 Å und feucht 670 Å. Die Länge der Interbande betrug 373 Å bzw. 362 Å. Die Länge der Bande vergrößert sich beim Befeuchten der Faser von 262 auf 308 Å. Die Banden werden als die weniger geordneten Bereiche der Faser aufgefaßt (Vgl. Bear<sup>35)</sup>). Vorgeschlagen

<sup>31)</sup> J. B. Speakman, J. Soc. Leath. Tr. Chem. 37, 37 [1953].

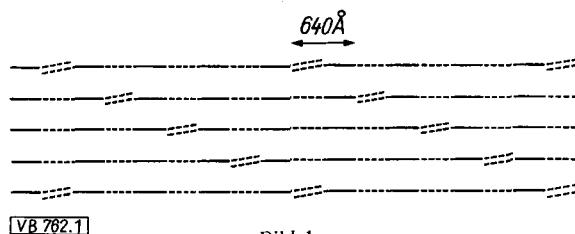
<sup>32)</sup> J. R. Lacher, V. D. Croy, A. Kianpour u. J. D. Park, J. Physic. Chem. 58, 206 [1954].

<sup>33)</sup> C. Cannon, Mikrochim. Acta [Wien]. 1955, 555.

<sup>34)</sup> E. J. Ambrose u. A. Elliott, Proc. Roy. Soc. A 206, 206 [1951].

<sup>35)</sup> R. S. Bear, Adv. Protein Chem. 7, 89 [1952].

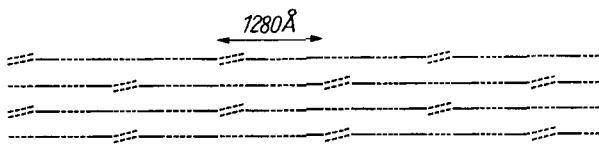
wird das Modell (Bild 1), in welchem die Einheiten gegenseitig um eine Periode verschoben sind und das Auftreten der Periode von 640 Å erklärt wird. Um auch Periodizitäten von 2 bzw. 3 mal 640 Å zu erklären, wird das Modell des Bildes 2 mit einer doppelten Phasenverschiebung der Ketten vorgeschlagen.



VB 762.1

Bild 1

Anordnung von Kollagen-Ketten zur Erklärung einer Periode von 640 Å in Faserrichtung



VB 762.2

Bild 2

Anordnung von Kollagen-Einheiten zur Erklärung des Auftretens einer Periode von 1200 Å längs der Faser

### Enzym- und Protein-Chemie

E. L. SMITH und J. R. KIMMEL, Salt Lake City, Utah (USA): Enzymatische und chemische Eigenschaften von kristallinem Papain.

Die Aminosäure-Zusammensetzung von Papain wurde in Hydrolysaten ( $6n$  Salzsäure 105 °C, 20, 70 und 140 h) nach der Moore- und Stein-Technik untersucht. Auffallend ist der hohe Tyrosin- und Glycin-Gehalt. Auf eine Molekel Papain (Mol.-Gew. 20300) entfallen 23 Glycin und 17 Tyrosin-Reste.

Aminosäure-Rest	Zahl	Aminosäure-Rest	Zahl
Alanin	13	Lysin	8
Asparaginsäure	17	Phenylalanin	4
Arginin	9	Prolin	9
$\frac{1}{2}$ Cystin+Cystein	6	Serin	11
Glutaminsäure	17	Threonin	7
Glycin	23	Tryptophan	5
Histidin	1	Tyrosin	17
Isoleucin	9	Valin	15
Leucin	9	Amid-Gruppen	19

Zahl der Aminosäure-Reste, welche auf 1 Molekulargewicht von 20300 entfallen

Der Schwefelgehalt beträgt 1,22 % oder 8 Schwefel-Atome/Molek. Im Hydrolysat von oxydiertem Papain (Perameisensäure) wurden jedoch nur 6 Schwefel-Atome als Cysteinsäure gefaßt. Papain enthält 2, 4 oder 6 Sulfhydryl-Gruppen, maximal 2 Cystein-Reste und 2 Schwefel-Atome in einer unbekannten Form. Labile Sulfatester sind nicht vorhanden. Läßt man vollständig deionisiertes Papain durch eine Thioglycolat enthaltende Säule laufen, so wird das Papain vollständig reduziert. Beim Passieren des reduzierten Papains durch eine Säule, welche Quecksilber-Thioglykolat enthält, isoliert man ein Produkt mit 1,01 % Quecksilber (1 Mol. Quecksilber pro Mol. Papain). Das Silber-Derivat des reduzierten Papains ist bei leicht alkalischen pH-Werten in der Ultrazentrifuge monomer. Argentinpapain ist gegen Licht extrem empfindlich. Durch Photoreduktion wird metallisches Silber gebildet. Aus oxydiertem Papain wurde ein Partialhydrolysat mit  $12n$  Salzsäure bei 37 °C (7 Tage) hergestellt und aufgearbeitet. Es wurden Cysteinsäure-Peptide isoliert, welche außer der Sulfonsäure Serin, Asparaginsäure, Glycin, Valin und Prolin enthalten. Die größte Ausbeute wurde an dem Peptid Seryl-cysteinsäure erzielt. Die Sequenz Cystein-glycyl-asparaginsäure wurde sichergestellt. Möglicherweise liegt Seryl-cystein-cysteinsäure vor. Quecksilber-papain wurde mit Perameisensäure oxydiert und bei pH 7,5 mit kristallinem Trypsin behandelt. Die hierbei gebildeten Peptide wurden mit Hilfe einer Dowex-50-X2-Säule aufgetrennt. In Übereinstimmung mit der Theorie (Trypsin greift nur in Peptidbindungen an, welche das Carboxyl von Lysin oder Arginin enthalten) wurden 18 Peptide isoliert, von denen 16 in reiner Form vorlagen. Peptid 3 ist z. B. ein

saueres Octapeptid, Peptid 6 ein Tetradeka-Peptid. In diesem Peptid sind 2 Glutamin- und 1 Asparagin-Rest eingebaut. Peptid 1 enthält 27 Aminosäure-Reste und stellt die C-terminalen Sequenzen des Papains dar. Wahrscheinlich enthält das C-Ende von Papain das aktive Zentrum. Im Peptid 1 sind 2 Cystein-Reste eingebaut. Man unterscheidet zwischen für die Aktivität wesentlichen und unwesentlichen Gruppen. Ein Cystein-Rest sitzt in der Nähe des Amino-Endes von Papain und läßt sich durch Leucin-aminopeptidase abspalten, ohne daß die enzymatische Aktivität von Papain beeinträchtigt wird. Läßt man auf Merkur-papain Aminopeptidase einwirken, so werden 19 Aminosäuren quantitativ abgespalten, ohne daß die Aktivität des Enzyms im geringsten leidet. Daraus geht hervor, daß die aktive Stelle des Enzyms nichts mit den sonstigen 19 Aminosäuren am Amino-Ende zu tun hat.

B. S. HARRAP, Melbourne: Eine Untersuchung über monomolekulare Insulin-Filme.

Insulin wurde gegen 0,033 n Salzsäure zwecks Entfernung des Zinks dialysiert. Für Spreitungsversuche wurden 0,01 %ige Lösungen angesetzt. Das Molekulargewicht läßt sich aus der Abhängigkeit des Oberflächendruckes von der Filmoberfläche berechnen. Kurven, in welchen diese Verhältnisse für Insulin in einem weiten pH-Bereich wiedergegeben werden, zeigen, daß das Mol.-Gew. bei unbegrenzter Oberflächenverdünnung unabhängig vom pH oder der Ionenstärke der wäßrigen Lösung einem Wert von 6000 zustrebt. Mit abnehmender Ladung des Proteins wird die Aggregation größer. Der isoelektrische Punkt von Insulin läßt sich aus der Kurve: Oberflächendruck - pH berechnen, die hier ein scharfes Minimum aufweist.

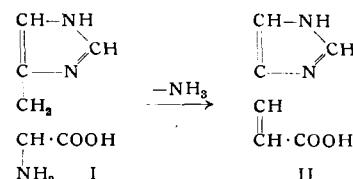
S. J. LEACH, Melbourne: Kinetik und Mechanismus der Freilegung von Asparaginsäure aus Proteinen.

Bekanntlich sind die Peptidbindungen auf beiden Seiten eines eingebauten Asparaginsäure-Restes im Protein gegen Säuren besonders empfindlich<sup>36)</sup>. Um den Mechanismus der bevorzugten Freilegung von Asparaginsäure aufzuklären, wurde die Kinetik der Amid- und Peptid-Spaltung an verschiedenen L-Asparagin-peptiden und Glycyl-DL-asparaginsäure bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen untersucht. Bis zu 50 % der eingebauten Asparaginsäure lassen sich mit 0,2 n Salzsäure oder 0,1 n Salzsäure bei 100 °C aus Serumalbumin, Hämoglobin und Wolle bei 100 °C abspalten, bevor andere freie Aminosäuren in meßbaren Mengen auftreten. Bei Asparaginpeptiden wird die Amid-Seitenkette 10 mal rascher gespalten als die benachbarte Peptidbindung. Die bevorzugte Abspaltung von Asparaginsäure wird am besten durch den ursprünglichen Mechanismus von Partridge und Davins<sup>37)</sup> erklärt, welche eine Protonen-Quelle in der freien Carboxyl-Gruppe annehmen. Die kinetischen Daten werden nur dann quantitativ belegt, wenn man als Konzentration des Peptids diejenige der nichtionisierten Form mit freien Carboxylen einsetzt.

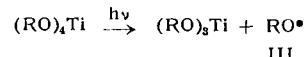
### Die chemische Modifizierung von Wolle

H. P. LUNDGREN, Albany, Cal., USA: Beiträge zur Wollchemie.

Es wurde gefunden, daß das Vergilben von Wolle in der Wärme bei hohen Feuchtigkeiten\*) von der Urocansäure II begünstigt wird, welche als Spaltprodukt von Histidin I im menschlichen Schweiß und Wollschweiß vorkommt. Das Vergilben von Wolle im UV-Licht läßt sich verhüten, wenn man die Faser mit Alkyl-orthophosphorsäureestern, wie z. B. Tributylphosphat,



in methanolischer Lösung imprägniert. Auch die Tetraalkyl-titanate, besonders Butyltitantan, erwiesen sich als sehr wirksam. Es war bereits bekannt, daß sich die Titanester als Flammeschutzmittel für Cellulose eignen. Ihre Wirksamkeit beruht auf dem Zerfall in ein RO-Radikal und blauen Titan(III)-Ester.



<sup>36)</sup> H. B. Bull, J. W. Hahn u. V. H. Baptist, J. Amer. chem. Soc. 71, 550 [1949].

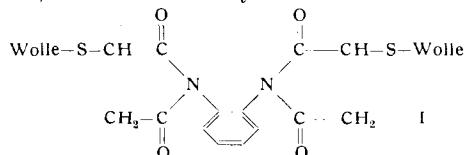
<sup>37)</sup> S. M. Partridge u. H. F. Davis, Nature [London] 165, 62 [1950]. \* 1 g Wolle wird mit 25 ml Pufferlösung (pH 5,5; 7,0; 8,5) 21 Tage bei 53 ° gehalten.



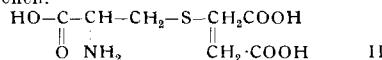
zurückgebildet und die durch die Reduktion der Wolle entstandenen Schädigungen wieder ausgeglichen, dazu kommt die stabilisierende Wirkung, welche man bei der Ninhydrin-Behandlung intakter Wolle erhält (vgl. 3. Mitt.).

J. E. MOORE und H. P. LUNDGREN, Albany; Cal.: *Dimaleimidimide als Quervernetzungsmittel für reduzierte Wolle.*

Wolle wurde mit 0,4 molarer 2-Mercapto-äthanol-Lösung bei 50 °C in 1 h bei pH 5,0 reduziert und mit der Suspension eines Maleinimids, wie o- und m-Phenylendimaleinimid



in einem 0,1 molaren Boraxpuffer so lange geschüttelt, bis die SH-Reaktion der reduzierten Wolle negativ geworden war. Die neuen Reagenzien haben die zugänglichen SH-Gruppen der reduzierten Wolle vernetzt (vgl. Forniel I), was aus folgenden Beobachtungen hervorgeht: Alkalilöslichkeit (0,1 mol. Natronlauge 65 °C, 1 h), Säurelöslichkeit (4 n Salzsäure 65 °C, 1 h), Ammoniaklöslichkeit nach Peressigsäure-Oxydation, Superkontraktion (5%ige NaHSO<sub>3</sub> Lösung, 100 °C, 1 h) waren herabgesetzt. Im Hydrolysat konnten zwar keine Brücken-bis-aminosäuren nachgewiesen werden, weil die Imid-Bindung in I die saure Hydrolyse nicht aushält. Mono- und Dimaleinimide liefern dieselbe Aminosäure: 2-Amino-2-carboxyäthyl-mereapto-bernsteinsäure II. Auf dem Papyrogramm des Hydrolysates der behandelten Wolle wurde dieses Derivat nachgewiesen und mit dem synthetischen Präparat verglichen.



H. Zahn, Heidelberg, wies in der Aussichtsrechnung darauf hin, daß er entgegen einem früheren Vorschlag jetzt nicht, 4 sondern 4,5 n Salzsäure für die Säurelöslichkeitsprobe verwendet.

### Chemische Technologie von Wolle

J. B. SPEAKMAN, Leeds: *Die Zukunft der Wolle.*

Das Wollhaar ist gleichzeitig plastisch und elastisch. Die Plastizität läßt sich leicht bestimmen, wenn man die Dehnungsgeschwindigkeit einer Faser in destilliertem Wasser bei 22,2 °C bei einer konstanten Belastung von 700 kg/cm<sup>2</sup> mißt. Die Neigung der Kurve zwischen log (E-E<sub>f</sub>) gegen die Zeit t (E = Grenzdehnung 75 %) ist ein Maß für die Plastizität<sup>44</sup>. Es wurde gefunden, daß Fasern die kleinste Plastizität haben, welche von den erstgebildeten Follikeln stammen. Das Verhältnis zwischen sek. zu prim. Follikeln (S/P) wurde in Beziehung zur Bearbeitung von Wolle gebracht. In Merinowolle ist dieses Verhältnis groß, die Fasern sind homogener hinsichtlich der Plastizität. Eine Fixierung von Strukturen im Gewebe ist weniger notwendig als bei Geweben aus Kreuzzuchtwolle, der ein niedriges S/P-Verhältnis znkommt. Mit der Methode der Zugänglichkeitsbestimmung mit schwerem Wasser wurde das Verhältnis kristallin/amorph ermittelt und gefunden, daß die Plastizität dem Anteil an kristallinen Bereichen umgekehrt proportional ist. Ferner besteht eine Beziehung zum Tyrosin-Gehalt. Plastischere Fasern enthalten mehr Tyrosin. Obwohl man Wollwaren nach bekannten Methoden<sup>45</sup>) dauerhaft plissieren kann (Beständig gegen Chemischreinigung und Waschen) werden diese wissenschaftlichen Erkenntnisse erst jetzt von der Industrie verwertet, seit man weiß, daß Gewebe aus 55 % Terylene und 45 % Wolle dauerhafte Plissierungseffekte erhalten können. Die stärkste Stabilisierung von Wolle gegen mikrobiologischen Angriff verleiht Benzochinon, Ninhydrin und Peri-Naphthindiantron.

Die Zukunft der Wolle kann angesichts des sich ausbreitenden Angebots von Textilfasern kaum als gesichert angesehen werden, bis die Woll-Textil-Industrie gewillt ist, darauf zu bestehen, daß die technische Leitung in den Händen derjenigen liegt, welche in Textiltechnologie ausgebildet sind, wobei diese Ausbildung auf einer angemessenen Kenntnis der reinen Wissenschaft begründet sein muß.

J. F. SINCLAIR, Geelong: *Eine Methode zur Lösungsmittel-Entfettung von Wolle.*

Bei der heute üblichen Seifen-Soda-Wäsche von Schweißwolle ist ein gewisses Filzen und eine Faserverschlingung nicht zu vermeiden. Die Beseitigung der Abwässer ist schwierig. Es wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Entfettung von Rohwolle mit Benzin, wie es in der Chemischreinigungs-Industrie verwendet

<sup>44)</sup> J. B. Speakman, Nature [London] 159, 338 [1947]; J. Text. Inst. 38, T 121 [1947].

<sup>45)</sup> J. B. Speakman, J. Soc. Dyers a. Colourists 52, 335 [1936].

wird, ausgearbeitet. Die Wolle wird auf einem Messingrost transportiert, dessen Porosität 60 % beträgt. Benzin wird unter Druck von oben aufgesprührt. In der Benzinlösung befinden sich Wollfett, ein Teil des Wollsweißes und Schmutz. Die Wolle wird auf ihrem weiteren Weg mit Wasser berieselt und damit der Rest des Wollsweißes entfernt. Es folgt die Trocknung. Eine Anlage für die Wiedergewinnung des Lösungsmittels liefert gleichzeitig in sehr einfacher Weise das Wollfett als Destillationsrückstand. Über 90 % des Wollwachses der Rohwolle lassen sich in verkaufsfähiger Form wiedergewinnen. Das neue Verfahren liefert weniger verfilzte und offene Wolle, die Maschinenanlagen erfordern weniger Platz als beim üblichen Verfahren. Die Anlage- und Betriebskosten sind konkurrenzfähig. Es wurden bereits 10 t Wolle in einer Versuchsanlage verarbeitet.

### Aussprache:

J. B. SPEAKMAN, Leeds: Zu den Vorteilen der Chemiefaserindustrie gehört die kontinuierliche Arbeitsweise. Man müßte das Krempeln mit der Wollwäsche kombinieren können. Bei dem australischen Verfahren ist jedoch durch die Nachwäsche mit Wasser eine Trocknung notwendig. M. Lipson: Die Wasserwäsche ist wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (Rückgewinnung des Lösungsmittels). F. O. Howitt: In Torridon hat man die Seifen-Sodawäsche so verbessert, daß sie sehr gut mit dem australischen Lösungsmittelverfahren konkurrieren kann.

C. A. ANDERSON, Geelong: *Wiedergewinnung von Lanolin aus Wollwaschflößen.*

Das Verfahren von Evans und Ewers<sup>46)</sup> zur Rückgewinnung von Lanolin aus Waschflößen ergab im Laboratorium eine 40-%ige Ausbeute, die jedoch mit steigendem Seifengehalt bis auf 15 % absinkt. Es wurde gefunden, daß hier der Zusatz von 0,1 % Calciumchlorid die Ausbeute in einem Fall von 26,8 auf 40,2 % erhöht. Die Waschflößen müssen unmittelbar verarbeitet werden, um Zersetzung zu vermeiden. Eine größere Versuchsanlage produziert 350 kg Lanolin in der Woche bei Produktionskosten von 65 Pf. pro Kilo.

JOEL LINDBERG und SVEN EKEGREN, Gothenburg: *Eine neue Methode zur Lösungsmittelwäsche von Rohwolle.*

Wolle wird mit Petroleumfraktionen gewaschen, die extrahierte Wolle zentrifugiert, der Schlamm separiert und das Lösungsmittel zurückgewonnen. Lanolin läßt sich leicht isolieren und die erhaltene Wolle ist nicht verfilzt und sehr offen. Die zentrifugierte und getrocknete Wolle läßt sich gut krempeln. Die durchschnittliche Faserlänge ist 20 % größer als die von Wolle, welche nach dem üblichen Verfahren gewaschen wurde.

F. O. HOWITT, Leeds: *Das Waschen von Rohwolle.*

Einige physiko-chemische Gesichtspunkte der Waschwirkung von Seifen-Soda-Systemen, wie Oberflächenwirkung, Pufferungsmöglichkeit und Wirkung des pH-Wertes bei der industriellen Seifen-Sodawäsche werden behandelt und Ergebnisse von Versuchen auf der Versuchsanlage zur Wollwäsche in Torridon mitgeteilt. Bei der pH-Messung der Waschflößen zwischen 50 ° und 55 °C erhält man um 0,2 bis 0,3 Einheiten niedrigere Werte. Kontinuierliche pH-Schreiber haben sich besonders bewährt. Zur Untersuchung von Waschflößen wurde die Ionenaustausch-Chromatographie herangezogen. Man läßt Lösungen von Seife oder ionischen Waschmitteln durch eine Säule laufen, welche aus einem Gemisch von Tierkohle und einem Ionenaustauscher besteht. Heißes Trichloräthylen eluiert Lanolin quantitativ aus einer Zeokarb 225-Säule. Fettsäuren werden vorher mit heißem Alkohol eluiert.

M. OKU und I. SHIMIZU, Kobe, Japan: *Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Schweißwolle und Wirkung auf das Waschen und das Carbonisieren.*

Schweißwolle wurde mit Wasser gewaschen und anschließend mit einer angesäuerten 1%igen Hexamethylentetramin-Lösung 35–40 min in Gegenwart eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels (Polyäthylenglykollaurylester) auf 90 °C erwärmt. Zur Beurteilung der Stabilisierung der Wolle durch die Formalisierung diente die Zeit, welche nötig ist, um die behandelte Wolle in 15 %iger Kalilauge zu lösen sowie die Alkalilöslichkeit nach Harris und Smith. Es wurde gefunden, daß es möglich ist, selbst fetthaltige Wolle bei 90 °C ohne ein Filzen zu bewirken, zu formalisieren. Die behandelte Wolle wird alkalifest und während der Behandlung entfettet. Einer anschließenden Carbonisierung mit Schwefelsäure hält die formalisierte Wolle besser stand als unbehandelte Wolle.

W. G. CREWTHORPE, Melbourne: *Eine neue Methode zum Schutz von Wolle beim Carbonisieren.*

Beim Carbonisieren von Wolle mit Schwefelsäure zur Entfernung von pflanzlichen Bestandteilen gehen 5–20 % der Wollsubstanz verloren. Auch ist carbonisierte Wolle häufig mehr oder

<sup>46)</sup> L. F. Evans u. W. E. Ewers, Aust. J. Appl. Sci. 4, 552 [1953].

weniger geschädigt. In Laboratoriumsversuchen wurde gefunden, daß kationische, anionische und nichtionische Netzmittel Festigkeitsverluste der Wollhaare verhindern, wenn man sie der Carbonierschwefelsäure zusetzt. Bei carbonisierter Wolle wurden mit der Sanger-Methode zusätzliche Serin- und Threoninamino-Endgruppen gefunden. Bei Wolle, welche in Gegenwart eines Netzmittels carbonisiert wurde, war der Zuwachs an Endgruppen und damit die Hydrolyse an Peptidbindungen viel kleiner. Als Mechanismus des Schutzeffektes wird angenommen, daß die Sulfatierung der Serin- und Threonin-Gruppen verhindert wird.

*M. OKU und I. SHIMIZU, Japan: Eine neue Methode zur Bestimmung von restlichen Mineralsäuren in Wolle.*

Es wird vorgeschlagen, die in Wolle gebundene Schwefelsäure durch Erwärmen mit 0,13 bis 0,25 n Salzsäure auf 75 °C (20 min) und anschließende Titrierung der Gesamtsäure mit  $n/10$  Natronlauge und des Chlorids mit  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  zu bestimmen. Die Methode ist genau und einfach. Auch gebundene Salzsäure läßt sich durch Verdrängen mit Schwefelsäure nach demselben Prinzip ermitteln.

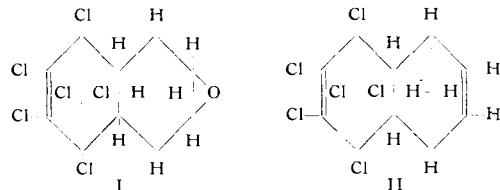
*M. LIPSON, Geelong: Mottenechtausrüstung von Wolle I. Mitt. Die Anwendung anionischer oberflächenaktiver Mittel.*

Wollgewebe wurden mit den wäßrigen Lösungen oberflächenaktiver Mittel in Gegenwart von Mineralsäure erwärmt, gründlich gewaschen, getrocknet und im Mottenfraßversuch (14 Tage, 27 °C) auf Beständigkeit gegen die Mottenlarven geprüft. Es ergab sich, daß der optimale  $p_H$ -Wert unter 2 liegt, daß die optimale Temperatur zwischen 50 ° und 60 °C liegt und daß ein guter Schutz an Konzentrationen von mindestens 3–5 % oberflächenaktives Mittel bezogen auf das Wollgewicht gebunden ist. Hinsichtlich der Konstitution erwies sich die Kettenlänge als wichtig, besonders bei den aliphatischen Verbindungen. Produkte, welche Oleylsulfat, Cetylssulfat und ein sek. Alkylsulfat mit etwa 12 Kohlenstoffatomen enthalten, erwiesen sich als wirksam.

Obwohl eine zufriedenstellende Beständigkeit gegen Chemisch-reinigung erreicht werden konnte, reichen Wasch- und Lichtechtheit für einen dauerhaften Schutz nicht aus. Die Methode dürfte sich für den vorübergehenden Mottenschutz gefärbter Ware während der Lagerung in den Betrieben eignen. Unter den wirk-samen oberflächenaktiven Mitteln befinden sich u. a.: Liissapol C (ICI), Teepol (Shell), Aerosol OT (American Cyanamid), Santomerse D (Monsanto), Basopal NA conc. (BASF), Nekal BX (BASF), Natrium-lauryl-sulfat.

*M. LIPSON und R. J. HOPE, Geelong: Mottenechtausrüstung von Wolle 2. Mitt. Die Wirkung von Dieldrin und verwandten Verbindungen.*

Lipson und Hope<sup>47)</sup> fanden, daß Dieldrin (I) in niedrigen Konzentrationen Wolle mottenecht macht, wobei eine ungewöhnlich hohe Beständigkeit der Ausrüstung gegen Waschen und Chemisch-reinigung beobachtet wurde. Versuche wurden mit aus Aceton umkristallisiertem Dieldrin und DDT ausgeführt. Die Pulver wurden in Petroläther aufgelöst. Emulgierbare Konzentrate wurden mit Wasser verdünnt. Die Wolle wurde bei einem Flotten-verhältnis von 1:20 bei Zimmertemperatur in die Lösung des Insektizids eingetaucht und abgequetscht. Hierauf ließ man trocknen. Man wusch mit 0,2%iger Seifenlösung bei 45 °C in einer Waschmaschine. Ein Mottenschutz mit Aldrin (II) erfordert 0,1%, bei Dieldrin (I) dagegen nur 0,01–0,05 % vom Wollgewicht. Bei DDT benötigt man 0,1%. Um eine gegen 1 h Wäsche beständige Ausrüstung zu erzielen, benötigt man 0,025 % Dieldrin. Bei DDT genügen hierfür 0,5 % nicht. Auch aus wäßrigen Emulsionen läßt sich Dieldrin anwenden. Selbst eine 4 Monate lange Bewetterung der ausgerüsteten Gewebe oder eine 4 Monate lange Erwärmung auf 60 °C änderte die Wirksamkeit der Ausrüstung gegen Mottenfraß nicht.



Wegen der unerwarteten Beständigkeit der Dieldrin-Ausrüstung wurden Versuche einer Dieldrin-Behandlung mit lebenden Schafen vorgenommen. Hierzu wurden die Schafe in Dieldrin-Emulsionen eingetaucht, welche 0,0005–0,01 %ig an Dieldrin waren. Hierbei werden nur die Wollspitzen behandelt. Di-

<sup>47)</sup> Nature [London] 171, 599 [1955].

eindrin kann jedoch während des Wachstums der Haare zur Haarbasis diffundieren. Nach 3 Monaten wurden die Schafe geschoren, die Schurwolle 3mal in einer 0,2%igen Seifen- und 0,1%igen Soda-Lösung bei 48 °C gewaschen und mit Wasser gespült. Die Wolle erwies sich als mottenfest.

Als Ursache für die große Beständigkeit der Ausrüstung wird an eine chemische Verbindung der Dieldrin-Molekel über ihre Epoxy-Gruppe mit den Wollproteinen gedacht.

*HIROSHI SOBUKE, Tokio: Zusammenhänge zwischen der Spaltung von Cystin-Bindungen und den mechanischen Eigenschaften von Wollfasern.*

Wolle wurde mit 0,18 n Thioglykolsäure bei  $p_H$  5–6 und einer Temperatur von 35 °C 20 h reduziert. 80 % der Cystin-Bindungen wurden gespalten. Die Trockenfestigkeit blieb unverändert. Dagegen waren Naßfestigkeit und Elastizitätsmodul verringert.

*J. DELMENICO, Geelong: Schrumpfchtausrüstung von Wolle im Versuchsbetrieb. I. Mitt. Anwendung von Methoxy-methyl-nylon.*

Jackson und Lipson<sup>48)</sup> haben ein Verfahren zur Verminderung des Filzens von Wolle erfunden, bei welchem man N-Methoxy-methyl-nylon anwendet und anschließend durch Hydrolyse einen Nylon-Film auf der Faser erzeugt. Das Verfahren erfordert eine Vorbehandlung der Wolle mit äthanolischer Kalilauge<sup>49)</sup>, wobei die Eigenschaften der Wolle am wenigsten verändert werden. Beim kombinierten Verfahren wird die Kalilauge direkt in der Kunstharszdispersion aufgelöst. Kunstharsz (2 %) und Kaliumhydroxyd (2 %) wurden in Alkohol (2–3 % Wassergehalt) aufgelöst. Die Wolle wird in 2 bis 3 sec völlig durchtränkt, überschüssige Lösung wird abgepreßt. Man trocknet mit einem Föhn, hydrolysiert das Nylon-Derivat mit wäßriger 2n Salzsäure in 30 bis 45 min, neutralisiert das Gewebe mit Soda oder Bicarbonat und spült. Anstelle von Kaliumhydroxyd kann man auch Natriumhydroxyd verwenden. Die Chemikalien-Kosten des Verfahrens betragen 1,40 DM pro Kilo behandelte Wolle. Die Flächen-schrumpfung derartig behandelter Gewebe liegt zwischen 0 und 3 %, während die unbehandelte Kontrollprobe um 40 % eingeht.

*J. DELMENICO, Geelong: Schrumpfchtausrüstung von Wolle im Versuchsbetrieb. II. Mitt. Eine verbesserte Methode der Behandlung mit alkoholischem Alkali.*

Bei der bisherigen Methode der Schrumpfchtausrüstung von Wolle mit äthanolischem Alkali taucht man die Wolle 45 min in alkoholische Kalilauge ein und neutralisiert das restliche Alkali mit Schwefelsäure. Nachteilig bei diesem Verfahren<sup>50)</sup> ist der Übergang von Wasser aus der Wolle in die Lösung, wenn man von normalfeuchter Wolle (12–16 % Feuchtigkeit) ausgeht. Weiter ist unvorteilhaft die Anwendung eines stehenden Bades alkoholischer Säure zum Neutralisieren. Es wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem die Wolle mit einer kleinen Menge äthanolischer Kalilauge imprägniert wird, welche nicht zurückgewonnen wird, und das Restalkali mit  $\text{CO}_2$  neutralisiert wird. Man behandelt hierbei die Wolle mit einer 5%igen KOH-Lösung in Alkohol 5 bis 10 min bei 25–30 °C bei einem Verhältnis Flüssigkeit/Wolle von 1:1. Nach diesem Verfahren behandelte Wolle zeigte dieselben mechanischen und chemischen Daten wie Wolle, die nach dem älteren Verfahren<sup>50)</sup> ausgerüstet war. Die Methode läßt sich auf betriebliche Verhältnisse übertragen. Die Material-kosten belaufen sich auf 0,83 DM pro Kilo Wolle.

*D. L. C. JACKSON, Geelong: Wirkung von Caseinbehandlungen zur Verhinderung des Schrumpfens auf die Eigenschaften von Wolle.*

Chemische Vorbehandlungen von Wolle erleichtern die Ausrüstung mit makromolekularen Stoffen zur Verhütung des Schrumpfens. Wolle wurde mit 2 Vol.-%igem Wasserstoffperoxyd bei 50 °C und  $p_H$ -Werten zwischen 6 und 9 behandelt, anschließend mit einer 3,5%igen wäßrigen Dispersion von Casein bei  $p_H$  8,5 imprägniert und mit einer 1%igen Formaldehyd-Lösung gehärtet. Auch die Einwirkung von Formaldehyd allein wurde studiert. Mechanische und chemische Messungen an den behandelten Fasern ergaben, daß Peroxyd und Formaldehyd allein die Filzschrumpfung verringern, daß die Formaldehyd-Einwirkung die Alkalilöslichkeit unter den Wert der Originalwolle drückt und daß die Caseinbehandlung die Reißfestigkeit der Garne deutlich erhöht.

<sup>48)</sup> D. L. C. Jackson u. M. Lipson, Text. Res. J. 20, 156 [1951].

<sup>49)</sup> J. Delmenico, D. L. C. Jackson u. M. Lipson, ebenda 24, 828 [1954].

<sup>50)</sup> J. Coun. Sci. Industr. Res. Aust. Pamph. No. 94 [1940]; 14 25 [1941]; No. 115 [1942].

**K. LEES und F. F. ELSWORTH**, Leeds: *Löslichkeit von Wolle in Harnstoff-Bisulfit und ihre Verwendung zur Messung von Faserveränderungen.*

Bei alkalisch behandelten Wollen versagt die Alkalilöslichkeitsprobe nach *Harris* und *Smith*<sup>51</sup>), da derartige Proben einen geringeren Gewichtsverlust in n/10 Natronlauge erleiden. Es wurde gefunden, daß eine 3 %ige Natriumbisulfit-Lösung in 50 %igem Harnstoff bei einem pH-Wert von 7,0 ( $\pm 0,1$ ) völlig unbehandelte Wolle bei 65 °C in 1 h zu etwa 50 % auflöst. Werden die Disulfid-Bindungen in Wolle durch Einwirkung von Sodalösung angegriffen, so nimmt die Harnstoff-Löslichkeit stark ab, was auf die Bildung von Lanthionin-Brücken zurückgeführt wird. Behandlungen von Wolle mit Reagenzien, welche Peptidbindungen spalten, erhöhen die Harnstoff-Löslichkeit. Das Harnstoff-

<sup>51)</sup> M. Harris u. A. L. Smith, J. Res. Nat. Bur. Stand 17, 577–83 [1936].

Bisulfit-Reagens ist am empfindlichsten in demjenigen Gebiet alkalischer Einwirkungen auf Wolle, wo die Änderungen im Cystin-Gehalt noch gering sind.

**K. LEES und F. F. ELSWORTH**, Leeds: *Beziehungen zwischen der Alkalilöslichkeit von Wolle und der Scheuerfestigkeit.*

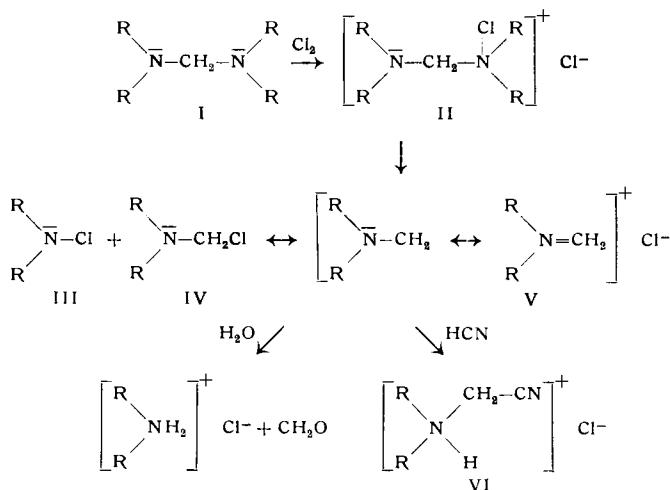
Trägt man die Alkalilöslichkeit von Wolle gegen die Scheuerfestigkeit auf, so findet man eine sehr gute Korrelation zwischen dem chemischen Test und der mechanischen Prüfung, wenn es sich um gebleichte und mit Säuren behandelte Wolle handelt. Chloren von Wolle führt dagegen zu einer sehr viel stärkeren Abnahme der Scheuerfestigkeit als Zunahme der Alkalilöslichkeit. Sobald die Alkalilöslichkeit einen Wert von 20 % erreicht, nimmt die Scheuerfestigkeit rapid ab. Bei einer gegebenen chemischen Vorbehandlung kann demnach die chemische Wollprüfung zur Bewertung der Gebrauchstüchtigkeit der Wolle herangezogen werden. [VB 762]

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 31. Januar 1956

**H. BÖHME**, Marburg: *α-Halogenierte Amine und ihre Umsetzungen.*

α-halogenierte Amine wurden als Zwischenprodukte bei der thermischen Zersetzung der Halogen-Additionsprodukte tert. Amine angenommen<sup>1)</sup> sowie bei der Solvolysen von monoquartären Salzen der Methylen-diamin-Reihe<sup>2)</sup>, ohne daß bisher eine Isolierung möglich war. Dies gelang jedoch mit E. Mundlos durch Umsetzung von Tetraalkyl-diamino-methanen (I) mit Chlor, wobei das zunächst entstehende Additionsprodukt (II) bereits bei Zimmertemperatur in N-Halogen-amin (III) und α-halogeniertes Amin (IV) spaltet. Letztere sind meist feste, salzartige Produkte und können auch als resonanzstabilisierte Imonium- bzw. Carbeniumsalze (V) formuliert werden.



Bei der Hydrolyse entstehen aus α-halogenierten Aminen äquimolare Mengen Formaldehyd, Halogenwasserstoff und sekundäres Amin, beim Lösen in wasserfreier Blausäure die halogenwasserstoffsauren Salze substituierter Amino-acetonitrile (VI). Ferner wurden Umsetzungen besprochen mit Grignard- und β-Dicarbonyl-Verbindungen, mit Nitroalkanen und aliphatischen Diazo-Verbindungen sowie Kupplungsreaktionen mit aromatischen Aminen und Phenolen. Im Zusammenhang mit der Besprechung bereits von anderer Seite beschriebener Verbindungen dieses

<sup>1)</sup> H. Böhme u. W. Krause, Chem. Ber. 84, 170 [1951].

<sup>2)</sup> H. Böhme u. N. Kreutzkamp, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, 3 [1953].

Typs werden weitere Darstellungsmöglichkeiten behandelt. Von Bedeutung scheint neben der Umsetzung von Enaminen mit Halogenwasserstoffen oder Alkylhalogeniden vor allem die mit W. Lehnerts gefundene Spaltung von Tetraalkyl-diamino-methanen mit Halogenwasserstoffen, die der Acetal-Spaltung an die Seite zu stellen ist. Um auch in der Nomenklatur das gleichartige reaktive Verhalten von Acetalen, Mercaptalen und Methylen-diamin-Abkömmlingen zum Ausdruck zu bringen, wird vorgeschlagen, letztere als Aminale zu bezeichnen. [VB 763]

### Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 9. Februar 1956

**G. PFEFFERKORN**, Münster: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zum Nadelwachstum bei der Korrosion von Metalloberflächen.*

Auf Kupfer-Oberflächen, die bei 200–500 °C getempert werden, bilden sich lange Nadeln von CuO, die einige  $1/10 \mu$  dick sind und meist senkrecht auf der Unterlage stehen. Ähnliche Erscheinungen werden u. a. an Tantal und Zink beobachtet. An Eisen, Nickel und Molybdän treten daneben auch noch dünne Blättchen auf. Auch Sulfide und Halogenide bilden solche Kristalle, die in den freien Raum hineinwachsen. Bei Raumtemperatur bildet Kupfer Nadeln, wenn es mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydiert wird. Alle diese Nadeln sind Einkristalle, wie sich durch Elektronenbeugung nachweisen läßt. Die Wachstums geschwindigkeit wurde für Cu bei 400 °C zu 0,02  $\mu/\text{sec}$  beobachtet. Im allgemeinen gilt die Regel, daß die Nadeln um so dicker sind, bei je höherer Temperatur sie gewachsen sind. Setzt man dieselbe Probe nacheinander verschiedenen Temperaturen aus, so lassen sich Nadeln züchten, die in verschiedener Höhe verschieden dick sind. Beobachtungen an solchen Nadeln zeigen, daß sie an der Spitze wachsen und nicht aus der Unterlage herausgeschoben werden. Für eine quasiflüssige Oberflächenschicht, die den Transport zur Spitze bewirkt, sprechen meniskusartige Verwachsungen an den Stellen, wo sich 2 Nadeln treffen. Auch verkleben die Nadeln sofort, wenn sie im Ofen durch Er schütterungen abbrechen. Versuche zur Entscheidung, ob Metall oder Metalloxyd wandert, sind im Gange. Ein Angriff durch Reduktionsmittel oder durch Elektronenstoß im Mikroskop setzt zuerst an bestimmten Stellen ein, an denen die Nadeln dann abknicken. Sie werden als Störstellen gedeutet, zwischen denen ideale Kristallbereiche liegen. Die gleichmäßigen Abstände der Störstellen längs der Nadeln werden so gedeutet, daß Verunreinigungen zwar auch in der Oberflächenschicht zur Spitze mitwandern, aber immer erst dann eingebaut werden, wenn sie dort eine gewisse Konzentration erreicht haben. Bei weiterer Reduktion bilden sich auf den Nadeln Schmelzperlen. Die Nadeln erhöhen die katalytische Wirksamkeit im Vergleich zu glatten Oxydschichten. Besonders die dünnen Nadeln weisen ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für Staub- und Flüssigkeitsteilchen auf, das in Filtern eine Rolle spielt. [VB 766]