

# Chemische Veränderungen unbehandelter und modifizierter Wolle durch Reaktorstrahlung sowie $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff

Von Dr. E.-R. FRITZE\*), Dr. H. PFANNMÜLLER\*) und Prof. Dr. H. ZAHN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der T.H. Aachen

Unbehandelte und chemisch modifizierte Wolle wurden  $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung bzw. Reaktor-Strahlung (in Gegenwart von Luftsauerstoff) ausgesetzt. Wasserdampf-Aufnahmefähigkeit, Alkali-Löslichkeit, Cystein-säure-Zunahme, Tyrosin- und Tryptophan-Abbau, Zunahme des Ammoniak-Stickstoffs und des wasserlöslichen Stickstoffs sowie mechanische Faserschädigung lassen auf bevorzugte Angriffsstellen im Wollkeratin gegenüber Strahlungen hoher Energie schließen. Eine deutliche Stabilisierung gegen die Strahlungseinwirkung kann man durch Einbau aromatischer Gruppen erreichen.

## Einleitung

Starke und stärkste Strahlungsquellen sind in den letzten Jahren immer bequemer zugänglich geworden. Die Anzahl und Bedeutung strahlenchemischer Untersuchungen an organischen Substanzen haben sich daher auch beträchtlich vergrößert. So konnten E. Collinson und A. J. Swallow<sup>1)</sup> 1956 bereits etwa 700 Arbeiten über das strahlenchemische Verhalten organischer Verbindungen, biochemisch interessanter Stoffe sowie natürlicher und synthetischer Hochpolymerer referieren.

Als ein Bestandteil der Strahlungsschemie im weiteren Sinne ist das photochemische Verhalten organischer Substanzen anzusehen. Da besonders das photochemische Verhalten von Fasermaterialien im allgemeinen und für uns dasjenige von Wolle im einzelnen von großem Interesse ist, versuchten wir mit Hilfe von Strahlungen hoher Energie, wie sie von einem Atomreaktor oder einer Cobalt(60)-Quelle geliefert werden, Aufschlüsse über bevorzugte Angriffsstellen in den Molekülen des Wollkeratins zu bekommen.

Erstmals hat K. Little<sup>2)</sup> Anfang 1953 Wollfasern neben zahlreichen anderen organischen Substanzen einer Reaktor-Kernstrahlung ausgesetzt, ohne jedoch die Versuche chemisch ausgewertet zu haben (hauptsächlich röntgenographische Untersuchungen). Zwei Jahre später haben R. D. Kirby und H. A. Rutherford<sup>3)</sup> über Versuche an Wolle im Raleigh-Research-Reaktor, Brookhaven (USA), berichtet und einige vorläufige Ergebnisse mitgeteilt.

Die Versuche zur vorliegenden Arbeit schließen außer Untersuchungen an unbehandelter Wolle auch solche an einigen vorher chemisch modifizierten Wollen ein. Dabei haben wir uns weitgehend auf rein chemische und physikalisch-chemische sowie röntgenographische Ergebnisse beschränkt. Das fasermechanische Verhalten der bestrahlten Wollen wird nur kurz gestreift, da hierüber in einer Parallelarbeit noch ausführlich berichtet wird.

## Materialien

Bestrahlt und untersucht wurden:

1.) Unbehandeltes, bei  $\text{p}_\text{H}$  4,5 gewaschenes Wollgarn (Schenmayr, Mann & Cie., Salach (Württ.)). Dieses Sportwollgarn Spinn-Nr. 11 $\frac{1}{2}$ /4, Crossbred roh und uncarbonisiert, lag auch bei den folgenden chemischen Vorbehandlungen und Modifizierungen zugrunde.

2.) Chinon-Wolle. Es wurde nach einer Vorschrift von H. Zahn, A. Würz und A. Räuchle<sup>4)</sup> zur Herstellung mikrobiologisch

\*) Stipendiaten des Internationalen Wollsekretariats, London und Düsseldorf.

<sup>1)</sup> Chem. Rev. 56, 471 [1956].

<sup>2)</sup> K. Little, „The effects of ionising radiation on organic highpolymers“, Sympos. 23/[24]. II. 1953 Harwell, Engl. U. K. Atomic Energy Research Establishment Report C/R 1231 [1953].

<sup>3)</sup> Rosa D. Kirby u. H. A. Rutherford, Textile Res. J. 25, 569 [1955].

<sup>4)</sup> H. Zahn, A. Würz u. A. Räuchle, Melland Textilber. 36, 121 [1955].

resistenter Wolle gearbeitet. 70 g isoelektrisch gewaschener Wolle wurden 1 h in 6 l 0,5 proz. wäßriger Chinon-Lösung unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde 2 h mit fließendem Wasser gewaschen und weitere 2 h mit dest. Wasser gewässert und an der Luft getrocknet.

3.) Metachrom-Wolle. Es wurde eine Blindbeize nach dem Metachromverfahren vorgenommen. 16 % Metachrombeize, bezogen auf Fasergewicht, 5 % Glaubersalz, 70 g Wolle, bei 40 °C eingegangen, Flottenverhältnis 1:60. Innerhalb 30 min auf 100 °C gebracht und 90 min so gehalten. Spülen mit handwarmem dest. Wasser und anschließend 8 h in mit Ammoniak auf  $\text{p}_\text{H}$  8 eingestelltem Wasser gewässert. End- $\text{p}_\text{H}$  5. Nochmaliges Spülen mit dest. Wasser und Trocknen an der Luft.

4.) Vernetzung mit 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol (FFDNB-Wolle).

Es wurde nach der Vorschrift von H. Zahn und J. Meienhofer<sup>5)</sup> gearbeitet. 11,3 g isoelektrisch gewaschenes Wollgarn wurden mit 5,6 g Difluor-dinitrobenzol, gelöst in 360 ml Aceton, und 7 g NaHCO<sub>3</sub>, gelöst in 120 ml Wasser, unter Einleiten von CO<sub>2</sub> 24 h bei 40 °C behandelt. Anschließend wurde mehrmals mit Aceton gewaschen und nochmals in einem 65 °C warmen Bad von 5 l n/10 Essigsäure umgezogen; dann wurde die Wolle 24 h in 5 l n/10 HCl eingelegt und zum Schluß mit mehrmals erneuertem dest. Wasser gespült.

5.) Vernetzung mit 1,3-Bis-(chlormethyl)-4,6-dimethylbenzol. Eine Stammemulsion aus 42 g in 150 ml Toluol gelöstem Bis-chlormethyl-dimethylbenzol und einer Lösung von 40 g Emulphor EL (BASF) wurde in 50 ml Toluol und 500 ml Boraxpuffer ( $\text{p}_\text{H}$  8,5) hergestellt. Diese Stammemulsion wurde mit Boraxpuffer auf 6 l aufgefüllt. Hierin wurden 70 g Wolle bei 67 °C 5 h behandelt; zur Aufrechterhaltung der Emulsion wurde in mäßigem Strom Luft durchgeblasen. Mit dest. Wasser und anschließend mit Aceton wurde mehrmals gründlich gespült und 12 h in Essigsäure/Natriumacetat-Puffer  $\text{p}_\text{H}$  4,5 eingelegt und nach letztmaligem Spülen, mit dest. Wasser, an der Luft getrocknet.

## Strahlungsquellen und Bestrahlungen

1.)  $\gamma$ -Strahlung. Die ca. 2,5 g schweren Proben wurden vor der Bestrahlung 30 h bei 90–95 °C getrocknet und in verschlossenen Aluminium-Behältern (Höhe: 7 cm, Ø 2,4 cm) in Gegenwart von Luftsauerstoff (ca. 8,5–9,0 mg) bei 20 °C der  $\gamma$ -Strahlung einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle ausgesetzt. Die hauptsächlich wirksame  $\gamma$ -Strahlung hat eine Energie von 1,33 MeV (daneben treten noch  $\gamma$ -Strahlen mit 1,17 MeV und  $\beta$ -Strahlen mit 0,3 MeV beim radioaktiven Zerfall von  $^{60}\text{Co}$  auf). Die Strahlungsdosis betrug  $10^7 \text{ r} \pm 5\%$ .

2.) Neutronen-Strahlung. Bestrahlt wurde im größeren Atomreaktor des *Atomic Energy Research Establishment* (A.E.R.E.) Harwell/Berks., England, dem British Experimental Pile (B. E. P. O.), an Stellen gleicher Strahlungsdichte. Es handelt sich um einen Reaktor mit Graphit-Moderator. Es war bekannt<sup>3)</sup>, daß ein Neutronen-Fluß von  $< 10^{16} \text{ Neutronen/cm}^2$  so gut wie keine Veränderung der Wolle bewirkt, daß hingegen  $> 10^{18} \text{ Neutronen/cm}^2$  die charakteristischen Fasereigenschaften völlig zerstören. Wir wählten eine Gesamtbestrahlungsdosis von  $0,515 \cdot 10^{17}$  langsamem Neutronen/ $\text{cm}^2$  (12 h, Pile-Faktor  $\sim 12$ ), was ca. einer halben Pile-Unit entspricht. Der als Maß dienende Fluß der langsamten und thermischen Neutronen (Maxwellsche Verteilung um 0,025 eV, 20 °C), wird von schnellen Neutronen, sowie von  $\gamma$ -Strahlung begleitet. Die Verteilung zwischen langsamem und schnellen Neutronen sowie der  $\gamma$ -Strahlung ist im B. E. P. O. nicht genau bekannt

<sup>5)</sup> H. Zahn u. J. Meienhofer, ebenda 37, 432 [1956].

und hängt von der jeweiligen Entfernung von den Uran-Stäben ab. Bezüglich einer bestimmten Position im Innern des Reaktors herrscht jedoch, konstantes Arbeiten des Pile vorausgesetzt, Proportionalität zwischen dem Fluß der langsamen Neutronen und dem Fluß der assoziierten Strahlung. In unserem Falle kann man bei dem angewendeten Fluß von  $1,2 \cdot 10^{12}$  langsamen Neutronen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}$  etwa doppelt so viele schnelle Neutronen annehmen, von denen jedoch höchstens ein Zehntel (ca.  $10^{11} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) hohe Energie,  $> 100 \text{ KeV}$ , haben dürfen. Der  $\gamma$ -Fluß ist wahrscheinlich weniger als  $10^{12} \text{ Photonen/cm}^2 \cdot \text{sec}$ . — Die langsamen Neutronen, welche für eine Ionisierung im bestrahlten Material nicht direkt in Frage kommen, werden ab einer Energie  $< 0,5 \text{ eV}$  von einzelnen Atomen (z. B. S, N, C und H) dieses Materials, nach Maßgabe ihrer Einfangquerschnitte, jedoch bevorzugt von Wasserstoff-Atomen (Einfangquerschnitt für Neutronen = 80 barn) eingefangen, wobei unmittelbar Sekundärstrahlungen auftreten, im letzteren Falle eine 2 MeV  $\gamma$ -Strahlung, die auf Grund ihrer hohen Energie wirksam werden kann; daneben tritt noch Deuterium-Rückstoß mit einer Energie von 1,4 KeV auf.

Die Proben wurden ebenfalls in Gegenwart von Luftsauerstoff in gleichartigen Aluminium-Behältern, wie bei der  $\gamma$ -Reihe beschrieben, nach vorherigem Trocknen, bestrahlt. Die Graphit-Temperatur betrug an den entsprechenden Stellen des Reaktors etwa 75 °C.

### Untersuchungsmethoden

#### Untersuchungen am intakten Faserprotein:

- 1.) Weitwinkel-Faser-Röntgenogramme wurden angefertigt.
- 2.) Die isotherme Wasserdampf-Sorption wurde bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 65 % und 20 °C gemessen.
- 3.) Zur Ermittlung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden die Garnen Einzelfasern entnommen und bei einer Einspannlänge von 10 mm gerissen; Reißdauer etwa 20 sec. Die Zahl der Einzelmessungen war bei den unbestrahlten und  $\gamma$ -bestrahlten Proben je 100, bei den n-bestrahlten je 50. Es wurde sowohl trocken als auch naß gerissen.
- 4.) Die Bestimmung der Alkalilöslichkeit nach M. Harris und A. L. Smith<sup>6</sup>) wurde als weitere Methode zur Ermittlung des Schädigungsgrades der bestrahlten Wollfasern herangezogen.
- 5.) pH-Messungen wurden nach der IWT<sup>7</sup>o-Standard-Methode vorgenommen. Dazu wurden je 200 mg lufttrockenen Materials mit 10 ml dest. Wasser in Kölbechen aus Jenaer Glas 1 h geschüttelt. Gemessen wurde mit einem Polymetron-Gerät unter Verwendung einer besonders angefertigten Messzelle.

Folgende Untersuchungen wurden am aufgeschlossenen Faserprotein vorgenommen:

- 1.) Quantitative Analysen einiger Aminosäuren. Die Summe Cystin + Cystein wurde nach der Methode von O. Folin und A. D. Marenzi<sup>8</sup>) in einer Variante von H. Zahn und K. Traumann<sup>9</sup>) bestimmt. Hierbei wird die Blaufärbung kolorimetriert, welche nach der Hydrolyse bei Zusatz von Sulfit und Phosphor-9-Wolframsäure entsteht. — Die Bestimmung des Tyrosin-Gehalts wurde auf Grund der Millonschen Rotfärbung nach E. R. Fritze und H. Zahn<sup>10</sup>) ausgeführt. — Zur Tryptophan-Analyse wurde eine Methode von G. Mazingue, G. Decroix und M. Van Overbeke<sup>11</sup>) herangezogen, bei welcher nach schwefelsaurer Hydrolyse durch Zugabe von p-Dimethylamino-benzaldehyd im Falle der Wolle eine für Tryptophan spezifische kolorimetrierbare Blaufärbung erzeugt wird. Cystinsäure wurde quantitativ nach einer Mikromethode unter Verwendung der Hochspannungselektrophorese von H. Zuber, K. Ziegler und H. Zahn<sup>12</sup>) bestimmt. Sie wird in Kürze an anderer Stelle ausführlich publiziert werden.
- 2.) Elementaranalysen und Ammoniak-Stickstoff. Die Bestimmungen des Gesamtstickstoffs sowie des Ammoniak- oder

Amid-Stickstoffs wurden aus den Hydrolysaten der Cystin-Analyse in einer Mikro-Kjeldahl-Apparatur nach Parnaf-Wagner vorgenommen. Die Destillationsdauer betrug in beiden Fällen 4 min, aufgefangen wurde in Borsäure-Lösung. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wurden in der üblichen Weise durch Verbrennung bestimmt. Außerdem wurde in den Eluaten für die pH-Messungen der Gesamtstickstoff nach der Mikro-Kjeldahl-Methode als Maß für den wasserlöslichen Protein-Anteil bestimmt.

### Ergebnisse

Als röntgenographischer Befund ergab sich, daß, mit Ausnahme der nicht vorbehandelten Wolle, die Weitwinkel-Faserdiagramme nach der  $\gamma$ -Bestrahlung so gut wie keine Veränderung zeigten; bei ersterer war lediglich ein Diffuserwerden des Meridianreflexes von 5,1 Å zu erkennen. Auch nach der Neutronenbestrahlung wies das Röntgenogramm der unbehandelten Wolle gegenüber den anderen Proben die ausgeprägtesten Veränderungen auf. Es war dabei deutlich eine beginnende Desorientierung des Seitenkettenreflexes von 9,8 Å und ein Diffuserwerden des Meridianreflexes zu erkennen. Der Effekt von Desorientierung und Diffuserwerden bei den übrigen Wollen nimmt etwa in folgender Reihenfolge zu: Chinon-Wolle → Metachrom-Wolle → Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle → FFDNB-Wolle. Eine Umwandlung zum d-Keratin oder zum  $\beta$ -Keratin wurde nirgends beobachtet.

Aus den Werten der prozentualen Abnahme der Sorptionsfähigkeit (Tabelle 1) ist ersichtlich, daß durch beide Bestrahlungsarten in allen Fällen die Fähigkeit zur Absorption von Wasserdampf gegenüber den nichtbestrahlten Materialien zurückgegangen ist. Auch zeigte der vollständige, hier nicht wiedergegebene Verlauf der Absorptions- und Desorptionsisothermen eine geringe Vergrößerung der jeweiligen Hysteresisflächen, und zwar nach Neutronenbestrahlung ausgeprägter als nach  $\gamma$ -Bestrahlung.

Es werden hier zum Vergleich der Faserfestigkeiten nur die mittleren Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen von Einzelfasern herangezogen<sup>13</sup>). In der letzten Spalte der Tabelle 2 sind die prozentualen mechanischen Faserschädigungen zusammengestellt. Diese Werte sind das

Probe	Wasserdampfaufnahme %				
	unbe-strahlt	$\gamma$ -bestrahlt	Abnahme %	n-bestrahlt	Abnahme %
1.) Unbehandelte Wolle ...	13,92	13,20	5,2	11,50	17,4
2.) Chinon-Wolle .....	13,10	12,75	2,7	12,10	7,6
3.) Metachrom-Wolle .....	14,68	13,85	5,7	12,15	17,2
4.) FFDNB-Wolle .....	12,65	12,00	5,1	11,05	12,6
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle ..	13,38	12,65	5,5	11,36	15,1

Tabelle 1. Isotherme Wasserdampf-Sorption bei 65 % rel. Luftfeuchtigkeit und 20 °C

Mittel aus den prozentualen Abnahmen der Trocken- und Naßfestigkeiten gegenüber dem jeweils unbestrahlten Material. Die Naßfestigkeiten sind zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften unbedingt zu berücksichtigen. Man sieht, daß sich die Metachrom-Wolle und die Bis-chlormethyl-dimethyl-benzol-Wolle etwa wie die unbehandelte Wolle verhalten, die beiden übrigen Proben aber eine Stabilisierung gegenüber der Reaktorbestrahlung zeigen. Diese Stabilisierung ist bei der FFDNB-Wolle ganz besonders deutlich. Die  $\gamma$ -Bestrahlung hatte in der angewendeten Dosis in keinem Falle eine sehr tiefgreifende Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften. Auffallend sind die nied-

<sup>6</sup>) M. Harris u. A. L. Smith, J. Res. Nat. Bur. Stand. USA 17, 577 [1936].  
<sup>7</sup>) Auf Vorschlag von J. Barrit beim International Wool Textile Organisation-Kongreß in München 1955 vom Technical Committee angenommen; s. H. Zahn, Berichte d. dtsch. Forschungsgem. Wolle 11, 2 [1956].  
<sup>8</sup>) O. Folin u. A. D. Marenzi, J. biol. Chemistry 83, 103 [1929].  
<sup>9</sup>) H. Zahn u. K. Traumann, Melland Textilber., 35, 1069 [1954].  
<sup>10</sup>) E. R. Fritze u. H. Zahn, ebenda 36, 1136 [1955].  
<sup>11</sup>) G. Mazingue, G. Decroix u. M. Van Overbeke, Bull. Inst. Text. France 6/1, 37 [1956].  
<sup>12</sup>) H. Zuber, K. Ziegler u. H. Zahn, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>13</sup>) Andere wichtige mechanische Daten, wie 30 %-Indices usw., werden zusammen mit histologischen Befunden, in einer Parallelarbeit in der Textil-Praxis veröffentlicht werden (G. Sallnow u. H. Zahn).

ren Werte der Trockenbruchdehnung bei unbehandelter und Metachrom-Wolle im Falle der Neutronenbestrahlung (hohe „Zugsprödigkeit“).

Probe	Strahlenart	Zugfestigkeit kg/mm <sup>2</sup>		Bruchdehnung %		Mechan. Faserschädig. %
		trocken	naß	trocken	naß	
1.) Unbehandelte Wolle . . .	0	15,0	11,7	38,7	53,1	—
	γ	12,3	11,1	35,4	43,9	12
	n	5,9	5,0	2,9	36,7	59
2.) Chinon-Wolle . . . . .	0	17,1	11,6	35,3	43,8	—
	γ	14,0	14,1	36,7	37,4	0
	n	10,5	5,1	16,8	35,3	47
3.) Metachrom-Wolle . . . . .	0	16,4	11,8	40,7	51,8	—
	γ	13,8	11,1	32,9	40,9	11
	n	7,8	3,4	2,5	27,9	60
4.) FFDNB-Wolle . . . . .	0	15,1	10,3	34,0	45,1	—
	γ	15,5	10,2	31,7	36,0	0
	n	9,9	9,0	12,2	35,9	23
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle . . . .	0	17,1	12,4	39,0	49,6	—
	γ	15,6	10,3	32,9	42,4	13
	n	8,4	3,9	13,5	24,7	60

Tabelle 2. Mittlere Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Einzelfasern (trocken und naß) sowie prozentuale mechanische Faserschädigung nach Gamma- und Neutronenbestrahlung

Zur chemischen Beurteilung des Schädigungsgrades von Wolle wird fast immer die Alkalilöslichkeit herangezogen. Die drei zur Brückebildung zwischen den Molekülen des Wollkeratins befähigten Vernetzungsreagenzien, Chinon, FFDNB und Bis-chlormethyl-dimethylbenzol, schützen die Wolle beträchtlich gegen einen alkalischen Angriff. Aber auch nach der Bestrahlung mit γ- oder Neutronenstrahlen lässt, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, vor allem die

Probe	unbestrahlt	γ-bestrahlt	n-bestrahlt
1.) Unbehandelte Wolle	14,7	41,9	89,8
2.) Chinon-Wolle . . . . .	8,9	7,1	33,4
3.) Metachrom-Wolle ..	13,7	30,9	86,8
4.) FFDNB-Wolle . . . . .	7,3	12,8	56,9
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle	8,7	21,4	77,9

Tabelle 3  
Alkalilöslichkeit in Prozenten, 1 h, n/10 NaOH, 65 °C

mit Chinon modifizierte Wolle eine beachtlich niedrige Alkalilöslichkeit erkennen. Auch die FFDNB-Wolle zeigt eine deutliche Widerstandsfähigkeit, während sich die Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle besonders bezüglich der n-Bestrahlung nur verhältnismäßig wenig von der unbehandelten Wolle abhebt.

Tabelle 4 zeigt Ergebnisse der pH-Messungen. Die Werte steigen durch die n-Bestrahlung deutlich um etwa 0,5 bis 0,6 pH-Einheiten an. Bei der FFDNB-Wolle wurde bereits nach der γ-Bestrahlung ein Anstieg um 0,7 Einheiten erhalten, während die übrigen Proben zu vernachlässigende Änderungen ergeben; dieser Tendenz entspricht auch der verhältnismäßig starke Anstieg um 1,5 pH-Einheiten nach der n-Bestrahlung.

In Tabelle 5 sind die Daten einiger quantitativer Aminosäure-Analysen zusammengestellt. Der Prozentgehalt der Summe Cystein + Cystin wird bei der Chinon-Wolle auf Grund eines unreal hohen Cystein-Blindwertes, von > 2%, durchweg zu hoch befunden, was aber für die Beurteilung der prozentualen Abnahme durch Bestrahlung ziemlich belanglos sein

Probe	unbestrahlt	γ-bestrahlt	n-bestrahlt
1.) Unbehandelte Wolle	4,53	4,45	5,10
2.) Chinon-Wolle . . . . .	6,78	6,66	7,03
3.) Metachrom-Wolle ..	4,55	4,59	4,67
4.) FFDNB-Wolle . . . . .	4,34	5,03	5,85
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle	4,02	3,95	4,65

Tabelle 4  
pH-Messungen an wäßrigen Extrakten von γ- und Neutronen-bestrahlten Wollen

dürfte. Es sei besonders auf die allgemein starke Zunahme des Cysteinsäure-Gehalts hingewiesen, der offensichtlich mit der Abnahme des Cystin-Gehalts gekoppelt ist. Auffällig ist ferner der starke Angriff auf das Tryptophan, während sich das Tyrosin im allgemeinen widerstandsfähiger zeigte. Die Zunahme des Tyrosin-Gehalts bei der FFDNB-Wolle erklärt sich aus der teilweisen Aufspaltung der Tyrosinphenyläther-Bindungen durch beide Strahlungarten. Bei der Chinon-Wolle ist der Tyrosin-Abbau nur sehr gering.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, bleiben unter den gegebenen Strahlungseinflüssen die Elementaranalysenwerte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Gesamtstickstoff innerhalb der Fehlertoleranzen ziemlich unverändert. Als empfind-

Probe	Strahlenart	Cystin + Cystein		Cysteinsäure		Tyrosin		Tryptophan	
		Gehalt %	Abbau %	Gehalt %	Zuwachs %	Gehalt %	Abbau %	Gehalt %	Abbau %
1.) Unbehandelte Wolle . . .	0	11,16	—	0,17	—	4,87	—	0,57	—
	γ	10,75	3,6	0,51	200	4,64	4,7	0,43	23,8
	n	8,55	23,3	1,10	547	3,83	21,4	0,17	69,6
2.) Chinon-Wolle . . . . .	0	14,00	—	0,09	—	4,11	—	0,32	—
	γ	13,43	4,0	0,17	89	4,10	0,2	0,31	1,8
	n	11,54	17,6	0,46	411	4,07	1,0	0,17	46,7
3.) Metachrom-Wolle ..	0	11,39	—	0,22	—	4,83	—	0,43	—
	γ	10,16	10,8	0,49	123	4,58	5,2	0,37	13,4
	n	8,11	28,7	0,89	304	3,90	19,3	0,20	53,8
4.) FFDNB-Wolle . . . . .	0	10,91	—	0,18	—	2,18	—	0,44	—
	γ	10,46	4,2	0,31	72	2,38	+9,2	0,33	24,1
	n	9,40	13,9	0,83	361	2,40	+9,9	0,15	64,7
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle . . . . .	0	10,87	—	0,22	—	4,60	—	0,26	—
	γ	10,60	2,5	0,44	100	4,34	5,7	0,25	4,6
	n	8,56	21,2	0,88	300	3,47	24,6	0,09	66,2

Tabelle 5. Analysendaten einiger Aminosäuren des Wollproteins und Veränderungen ihres Gehalts bei γ- und Neutronen-Bestrahlung

licher Indikator für den Angriff beider Strahlungsarten auf das Wollprotein erwies sich der Amid- oder Ammoniastickstoff ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), der bei allen Proben angestiegen ist. In der letzten Spalte der Tabelle 6 ist derjenige Prozentsatz des Gesamtstickstoffs aufgeführt, der durch einstündiges Schütteln mit Wasser von 20 °C extrahierbar ist. Dieser lösliche Stickstoff kann direkt als Maß für den löslichen Anteil des Gesamtproteins angesehen werden. Unbehandelte

### Molekulare Anregungszustände

Aus dieser weitgehenden Proportionalität, die sich bei der messenden Verfolgung recht verschiedener Veränderungen der Wolle erkennen läßt, sowie der Tatsache, daß kein spezifischer Angriff einer Strahlungsart beobachtet werden konnte, läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß aus der endgültigen Energieverteilung im bestrahlten Wollmaterial bei  $^{60}\text{Co}$ - und Reaktor-Bestrahlung

Probe	Strahlenart	C %	H %	N %	S %	$\text{NH}_3\text{-N}$	Lösl. N bez. auf Gesamt-N %
1.) Unbehandelte Wolle ...	0	48,1	6,8	16,8	3,8	1,26	0,0
	$\gamma$	47,9	6,9	16,9	3,8	1,43	1,8
	n	47,9	7,2	16,9	3,7	2,03	6,2
2.) Chinon-Wolle .....	0	49,2	6,7	15,4	3,4	1,45	0,0
	$\gamma$	49,2	6,6	15,8	3,4	1,48	0,6
	n	48,8	6,8	15,9	3,3	1,82	2,5
3.) Metachrom-Wolle .....	0	46,9	6,9	16,8	3,7	1,28	0,0
	$\gamma$	47,3	7,1	16,5	3,4	1,50	1,8
	n	47,4	7,0	16,7	3,6	2,04	5,7
4.) FFDNB-Wolle .....	0	47,6	6,7	16,6	3,4	1,37	0,0
	$\gamma$	47,9	6,7	16,6	3,5	1,43	0,0
	n	47,5	6,2	16,6	3,4	1,90	3,1
5.) Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle .....	0	48,0	6,4	16,9	3,5	1,35	0,0
	$\gamma$	48,3	6,2	16,3	3,7	1,42	0,0
	n	48,0	6,6	16,0	3,7	1,81	4,0

Tabelle 6. Elementaranalysen, Ammoniakstickstoff und löslicher Stickstoff

und Metachrom-Wolle zeigen etwa gleich hohe lösliche Anteile, während die drei aromatisch modifizierten Wollen 2., 4. und 5. einen deutlich verringerten Abbau erkennen lassen. Besonders sei hier noch darauf hingewiesen, daß in unserem Falle der Schwefel-Gehalt von der Bestrahlung unbeeinflußt blieb.

### Diskussion

#### Vergleich der Energieaufnahmen

Zunächst ergibt sich aus den Untersuchungsergebnissen bei beiden Strahlungsarten ganz allgemein eine mehr oder weniger starke chemische Veränderung, sowohl am ursprünglichen, als auch am modifizierten Wollprotein. Vergleicht man den Grad dieser Veränderungen, welcher durch die reine  $\gamma$ -Strahlung der  $^{60}\text{Co}$ -Quelle hervorgerufen wurde, mit dem durch Reaktorbestrahlung bedingten, so ergibt sich für letztere im Mittel eine etwa vier- bis sechsfache Wirkung bezüglich der gegebenen Strahlungsdosen. Die wirkliche Energieabsorption der Wolle kennen wir nicht genau; es ist aber anzunehmen, daß sie von derjenigen reinen Wassers nicht stark verschieden ist. An den Stellen im Innern des British Experimental Pile in Harwell, an denen die untersuchten Wollproben bestrahlt wurden, nimmt 1 g Wasser ungefähr 18–20 Milliwatt auf. Das entspricht bei einer Bestrahlungsdauer von  $0,43 \cdot 10^6$  sec einer absorbierten Strahlungsdosis von  $8,6 \cdot 10^7$  rad (1 rad = 100 erg·sec/g), welcher eine Strahlungsdosis von  $9,3 \cdot 10^6$  rad bei der  $\gamma$ -Bestrahlung gegenübersteht; d. h. im Falle des Wassers würde für die angewendete Reaktor-Strahlung die 9,25fache Wirkung der angewendeten  $^{60}\text{Co}$ -Strahlung zu erwarten sein. Zweifellos ist der Faktor bei Wolle kleiner, da sich entsprechend dem etwa 36% niedrigeren Gehalt an Wasserstoff-Atomen, welche ja durch Zusammenstoß bzw. Einfang die Hauptacceptoren der primären Energie schneller und langsamer Neutronen sind, auch die Energieaufnahmefähigkeit verringern muß. Berücksichtigt man ferner die Unsicherheit bei der Beurteilung der mittleren Strahlenwirkung aus den verschiedenen Untersuchungsergebnissen sowie des 20 mWatt-Wertes, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der auf den beiden Wegen ermittelten Vergleichsfaktoren.

gleichartige Anregungszustände der Moleküle resultieren, trotz der Verschiedenheit der primären Ereignisse (bei  $\gamma$ -Strahlung: Compton-scattering der  $\gamma$ -Photonen; bei Reaktor-Strahlung: 1.) Kollisionen der schnellen Neutronen mit Kernen; 2.) Einfang der langsamen Neutronen durch Kerne; 3.) Compton scattering der assoziierten  $\gamma$ -Photonen).

Übereinstimmend hierzu beobachtete A. Charlesby<sup>14)</sup> bei der Bestrahlung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen mit Strahlen hoher Energie, daß die entstandenen Veränderungen weitgehend gleichartig waren, unabhängig davon, ob die primäre Strahlung aus  $\alpha$ -Teilchen, schnellen Neutronen, schnellen Elektronen oder  $\gamma$ -Strahlen bestand. Einzelne Moleküle werden in Anregungszustände versetzt, wobei sich die erforderliche Energie (Größenordnung ca.  $10^2$  eV) aus der ursprünglichen Energieabsorption als sekundärer oder sogar tertiärer Effekt ableitet. Die Zahl derjenigen Moleküle, die in Wechselwirkung mit der primären Strahlung treten, ist verhältnismäßig gering (etwa 0,1 bis 0,01% der Gesamtzahl), hingegen die bei einem solchen Primäreignis absorbierte Energie beträchtlich. Diese Energie verteilt sich dann im bestrahlten Material durch inneratomare Kollisionen, durch Elektronen, durch Strahlung relativ niederer Energie usw., so daß schließlich eine Energieverteilung entsteht, die weitgehend unabhängig davon ist, in welcher Weise die Energie ursprünglich absorbiert wurde.

Weiterhin konnten Th. Svedberg und S. Brohult<sup>15)</sup> durch  $\alpha$ -Bestrahlung von Hämocyanin zeigen, daß die Molekel, induziert durch die Strahlung, spezifisch in zwei gleiche Teile zerfällt, unabhängig vom Ort des primären Angriffs eines  $\alpha$ -Teilchens. Dies zeigt, daß Energie an irgend einer Stelle einer Molekel aufgenommen und zu den Stellen oder Bindungen, die für den Zusammenhalt der beiden Hälften verantwortlich sind, überführt werden kann. Über welche molekularen Anregungszustände dieser Mechanismus im einzelnen abläuft, ist weitgehend unbekannt. Die Erscheinung wird als „energy transfer“ bezeichnet.

<sup>14)</sup> A. Charlesby, „High energy radiation and long-chain-polymers“. Sympos. 23/24. 11. 1953 Harwell, Engl. U. K. Atomic Energy Research Establishment Report C/R 1231 [1953].

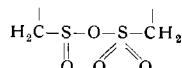
<sup>15)</sup> Th. Svedberg u. S. Brohult, Nature [London] 173, 938 [1939].

## Verringerung der Molekelgröße

Für die bestrahlten Wollproben läßt sich analog ableiten, daß zahlreiche angeregte Moleküle des Wollkeratins an bevorzugten Stellen auseinanderbrechen. Da nach A. Sippel<sup>16)</sup> direkte Zusammenhänge zwischen der Reißfestigkeit und Molekelgröße eines Hochpolymeren bestehen, läßt sich schon aus den bis zu 60 Prozent betragenden mechanischen Faserschädigungen auf beträchtliche Molekelbrüche schließen.

## Bevorzogene Stellen für Molekelbrüche

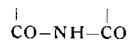
Aus der Abnahme des Cystin-Gehalts und der Zunahme des Gehalts an Cysteinsäure läßt sich auf eine Aufspaltung von Disulfid-Brücken schließen. In Abwesenheit von Sauerstoff würden die entstehenden Radikale  $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{S}^\bullet$  größtenteils zu Disulfid-Brücken rekombinieren. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann man die Bildung von peroxydischen Radikalen der Form  $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{SOO}^\bullet$  annehmen, die sich paarweise zu Sulfin-Sulfosäureanhydriden



vereinigen können. Durch weitere Oxydation werden bei der Hydrolyse zwei Moleküle Cysteinsäure erhalten<sup>17)</sup>.

Als ein weiteres Maß für die oxydative Schädigung des Wollproteins an den Disulfid-Brücken ist der Anstieg der Alkalilöslichkeit zu werten. Es ist dies eine Beobachtung, die schon 1938 von M. Harris und A. L. Smith<sup>6, 18)</sup> bei der photochemischen Schädigung der Wolle durch Kohlelichtbogen-Bestrahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff beschrieben wurde. In Stickstoff-Atmosphäre erhielten sie eine Abnahme des Gesamt-Schwefel-Gehalts um 35–40%; den fehlenden Schwefel konnten sie als Schwefelwasserstoff auffangen. In Gegenwart von Luftsauerstoff betrug ihr Verlust an Gesamt-Schwefel nur noch 10–12% bei entsprechender Verringerung der Schwefelwasserstoff-Menge, an dessen Stelle sie etwas freie Schwefelsäure fanden. Übereinstimmend damit fanden wir bei der Anwendung der energiereicheren Kernstrahlungen überhaupt keine Abnahme des Gesamt-Schwefels durch Entweichen von Schwefelwasserstoff mehr, wogegen sich aus dem 5% betragenden Anteil des Ammoniakstickstoffs am gesamten löslichen Stickstoff auf das Vorliegen einer entsprechenden Menge Ammonsulfat schließen läßt.

Die Bildung von Ammoniak wurde von Harris und Smith bei der Photooxydation von Wolle ebenfalls beschrieben, während bei Abwesenheit von Sauerstoff nur unbedeutende Mengen erhalten werden konnten. Aus diesem Befund sowie der Tatsache, daß sich der Ammoniakstickstoff durch die Bestrahlungen bis zu 65% erhöhte, ergibt sich als weitere Angriffsstelle die Peptid-Gruppierung. A. C. Chibnall<sup>19)</sup> glaubt, daß bereits im nativen Protein zu einem sehr geringen Prozentsatz die Imid-Gruppierung



vorliege und für einen Teil des Ammoniakstickstoffs verantwortlich sei. Wir schließen, daß drei Viertel des bei der Strahlung zusätzlich auftretenden Ammoniakstickstoffs aus einer solchen Imid-Gruppierung kommen könnten. Dazu wäre primär ein Angriff der Strahlung am  $\alpha$ -Kohlenstoff mit an-

<sup>16)</sup> A. Sippel, Kolloid-Z. 127, 78 [1950].

<sup>17)</sup> Da die Proben trocken waren, kommt im wesentlichen der sog. direkte Effekt in Frage. Von direktem Effekt spricht man, wenn eine Strahlung unmittelbar auf eine Substanz einwirkt. Im Gegensatz dazu wirkt beim indirekten Effekt ein durch die Strahlung aktiviertes Medium, z. B. Wasser in Form der Radikale  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{H}^\bullet$  sekundär auf eine Substanz ein, der indirekte Effekt wird durch Konzentrationsabhängigkeit erkannt.

<sup>18)</sup> M. Harris u. A. L. Smith, J. Res. Natl. Bur. Stand. USA 20, 563 [1938].

<sup>19)</sup> A. C. Chibnall, Proc. Roy. Soc. B 131, 136 [1943].

schließender Oxydation anzunehmen. Ein Viertel des zusätzlichen Ammoniakstickstoffs liegt, wie aus der Bestimmung des Ammoniakstickstoff-Gehalts im löslichen Protein-Anteil geschlossen werden kann, als Ammonsulfat vor und wird durch Desaminierung freier Amino-Gruppen entstanden sein, wobei ebenfalls eine Oxydation am nächstliegenden Kohlenstoff vorausgegangen sein dürfte.

Zweifellos wurden auch, wie für die Bestrahlung einfacherer, organischer Hochpolymerer in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen ist, Bindungen zwischen Kohlenstoff-Wasserstoff und Kohlenstoff-Kohlenstoff aufgespalten. In Abwesenheit von Sauerstoff ist durch die entstehenden Kohlenstoffradikale die Möglichkeit zu cross-linking bzw. Rekombination gegeben. Im vorliegenden Falle ist anzunehmen, daß die Entstehung von Carbonyl- und u. U. Carboxyl-Gruppen vorherrscht. In welchem Umfange Molekelbrüche stattgefunden haben, läßt sich größtenteils daraus ersehen, daß etwa 1,8% des Gesamtproteins bei der  $\gamma$ -Bestrahlung und 6,4% bei der Neutronen-Bestrahlung so weit abgebaut wurden, daß diese Anteile wasserlöslich wurden. Es sei hier noch kurz erwähnt, daß bei der neutronen-bestrahlten, unbehandelten Wolle 9,7% des löslichen Stickstoffs als Van Slyke-Stickstoff gefunden wurden. D. h. im Mittel liegen im wasserlöslichen Anteil Peptone aus 10 Aminosäure-Bausteinen vor. (Blindproben ergaben, daß unter den angewendeten Bedingungen der Van Slyke-Analyse in der Kälte nur sehr geringe Störungen durch vorhandenes Ammonsulfat hervorgerufen werden).

Erstaunlich ist, daß die  $p_{\text{H}}$ -Werte der wäßrigen Auszüge der Wollproben durch die Bestrahlungen leicht ansteigen. McDonell und Mitarbeiter<sup>20)</sup> beobachteten bei der Bestrahlung von Fettsäuren mit Kernstrahlen Decarboxylierung zu den Paraffinen. Analog dazu würde eine Decarboxylierung einzelner freier Glutaminsäure-carboxyle neben der Ammoniak-Bildung zur Aciditätsverminderung der Wolle beitragen können.

## Tyrosin- und Tryptophan-Abbau

D. R. Graham und K. W. Statham<sup>21)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf Wolle eine Abnahme des Tryptophan-Gehalts auf Grund von Photooxydation; einen Tyrosin-Abbau konnten sie nicht beobachten. Bei unseren Bestrahlungen mit Strahlen hoher Energie wurde das Tryptophan ebenfalls, und in entsprechend stärkerem Maße, zerstört; aber auch das Tyrosin zeigte einen deutlichen Abbau.

## Schutz des Faserproteins gegen Strahlungseinwirkungen

Durch den *energy transfer* wird an irgendeiner Stelle einer Molekel durch Strahlung induzierte Energie über die ganze Molekel wirksam und kann an empfindlichen Stellen zu bleibenden chemischen Veränderungen führen. Im Gegensatz hierzu gibt es gewisse chemische Gruppierungen, die große Mengen der durch *energy transfer* an kommenden Energie verschlucken, ohne daß chemische Veränderungen entstehen. So konnten P. Alexander und A. Charlesby<sup>22)</sup> die pro crosslink erforderliche Energie beim Dodecan durch Einbau einer Naphthyl-Gruppe um mehr als das Doppelte erhöhen. Ebenso verdankt das Polystyrol seine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegenüber Hoch-Energie-Strahlungen den Benzolkernen, welche nach J. P. Manion und M. Burton<sup>23)</sup> auf Grund hoher Resonanzfähigkeit relativ große Energiemengen verbrauchen können. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ist ersichtlich, daß im

<sup>20)</sup> McDonell u. Newton, J. Amer. chem. Soc. 76, 4651 [1955]; McDonell u. Gordon, J. chem. Physics 23, 208 [1955].

<sup>21)</sup> D. R. Graham u. K. W. Statham, J. Dyers and Col. 72, 434 [1956].

<sup>22)</sup> P. Alexander u. A. Charlesby, Nature [London] 173, 578 [1954].

<sup>23)</sup> J. P. Manion u. M. Burton, J. physic. Chem. 56, 560 [1952].

Falle der Wolle durch Umsatz mit aromatischen, bifunktionellen Reagentien ebenfalls eine teilweise beträchtliche Stabilisierung gegen beide Strahlenarten erreicht werden konnte. Die beträchtlich geringere chemische Veränderung durch Strahlungsenergie zeigte sich bei der durch Chinon-Behandlung modifizierte Wolle deutlich in einer niederen Alkalilöslichkeit, geringem Tyrosin- und Tryptophan-Abbau und wenig löslichem Stickstoff. Auffällig an der FFDNB-Wolle ist die relativ hohe mechanische Festigkeit (besonders die hohe Naßreißfestigkeit) selbst nach der Neutronen-Bestrahlung. Die Alkalilöslichkeit und der lösliche Stickstoff sind auch hier deutlich verringert. Außerdem lassen die Werte der Wasserdampfsorption und der Cysteinsäure-Bildung in beiden Fällen auf schwächeren Angriff schließen. Die Bis-chlormethyl-dimethylbenzol-Wolle zeigte fast keine Stabilisierung, da vermutlich zu wenig aromatische Brücken eingebaut waren<sup>24)</sup>. Die Chrom-Behandlung der Wolle zeigte ebenfalls keine Wirkung.

*Dem Internationalen Wollsekretariat-London, Düsseldorf, danken wir für die Förderung dieser Arbeit, besonders dafür, daß es zweien von uns (E. R. Fritze und H. Pfannmüller) das Arbeiten in Harwell, Berks., England, ermöglicht hat. Mr. R. A. Fairs und Mr. T. Horn vom United Kingdom Atomic Energy Research Establishment sei Dank für ihre freundliche Hilfe bei der Bestrahlung der Proben. Wir danken ferner dem Forschungskuratorium Gesamttextil. Die fasermechanischen Messungen verdanken wir Dr. G. Satlow, die Tyrosin-Analysen und  $p_H$ -Messungen Dr. B. Seidel, beide vom Deutschen Wollforschungsinstitut an der T.H. Aachen. Schließlich danken wir Prof. Dr. Wurtzschmitt, BASF, für die S-Analysen.*

Eingegangen am 25. März 1957

[A 802]

<sup>24)</sup> Aus dem Gesamt-Stickstoff-Wert errechnet sich bei der Chinon Wolle etwa eine Aufnahme von 10 % an aromatischem Reagens. Bei der FFDNB-Wolle läßt der Tyrosinumsatz unter Berücksichtigung eines entsprechenden Lysin-Umsatzes etwa ebenfalls 10 % Aufnahme erkennen.

## Zuschriften

### Reaktion zwischen cyclischen $\gamma$ - und $\delta$ -Ketosäuren und primären Aminen

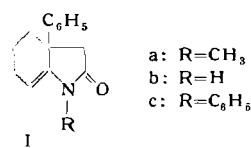
Von Priv.-Doz. Dr. E. BUCHTA  
und Dipl.-Chem. E. SCHEFCZIK

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Cycloalkanon-(2)-essigsäuren-(1) reagieren mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen sowie mit Ammoniak unter Austritt von 2 Mol Wasser und Bildung von 4,5-Polymethylen-pyrrolonen-(2). Entsprechend geben Cycloalkanon-(2)-propionsäuren-(1) 5,6-Polymethylen-dihydro-pyridone-(2).

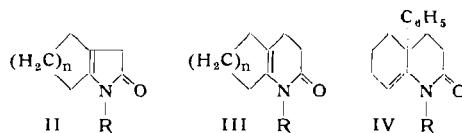
Die Reaktion vollzieht sich leicht und mit sehr guten Ausbeuten, wenn man die Komponenten für sich bzw. unter Zusatz von Methanol oder Wasser im geschlossenen Gefäß erhitzt. An Stelle der freien Säuren können auch deren Enol-lactone oder die Säureester eingesetzt werden.

Wir fanden diese Reaktion, als wir 1-Phenyl-cyclohexanon-(2) essigsäure-äthylester-(1) mit wässriger Methylamin-Lösung im Einschlußrohr umsetzten. Statt des erwarteten N-Methyl-säureamids isolierten wir das 1-Methyl-9-phenyl- $\Delta^7$ -hexahydro-indolon-(2) (Ia), dessen Konstitution wir durch Überführung in das von W. E. Bachmann und E. J. Fornefeld<sup>1)</sup> beschriebene 1-Methyl-9-phenyl- $\Delta^7$ -hexahydroindol beweisen konnten<sup>2)</sup>. Mit Ammoniak



und mit Anilin erhielten wir die analogen Lactame Ib und Ic<sup>2)</sup>.

Die Reaktion ließ sich ohne weiteres auf Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1) und Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1), bzw. auf cyclische  $\delta$ -Ketosäuren wie Cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1), 1-Phenyl-cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1) und 3-Phenyl-cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1) übertragen. So erhielten wir Lactame vom Typ II, III und IV.

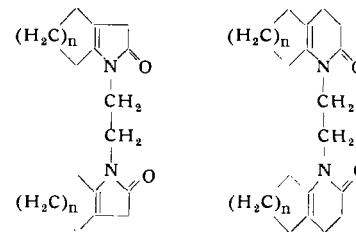


Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Lactame unter Rückbildung der Ausgangsstoffe wieder aufgespalten. Die am Stickstoff substituierten Verbindungen lassen sich mit Lithiumalanat glatt reduzieren. Bei den unsubstituierten Lactamen dagegen verläuft diese Reaktion komplizierter.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 51 [1951].

<sup>2)</sup> E. Schefczik, Diplom-Arbeit, Erlangen (experimentell abgeschlossen Ende Juli 1956).

Äthylendiamin reagiert mit cyclischen  $\gamma$ - bzw.  $\delta$ -Ketosäuren derart, daß beide Amino-Gruppen in je einen Ring eingebaut werden:



Eingegangen am 8. April 1957 [Z 457]

### Umsetzungen mit Diphenylphosphin-natrium

Von Dr. W. KUCHEN und Dipl.-Chem. H. BUCHWALD  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der  
T.H. Aachen

Bei Arbeiten über Phenylphosphine<sup>1)</sup> fanden wir, daß metallisches Natrium die ätherische Lösung von Tetraphenyl-diphenylphosphin nach kurzem Sieden intensiv gelb färbte und sich ein feinflockiger orangegelber Niederschlag bildete. Das Natrium hatte die P-P-Bindung gespalten. Die ätherischen Suspensionen von Diphenylphosphin-natrium sind außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mit Alkyl- und Arylhalogeniden ergaben sie in ausgezeichneter Ausbeute tert. Phosphine der Zusammensetzung  $(C_6H_5)_2RP$ , die mit weiterem Alkyllhalogenid in quartäre Phosphoniumsalze  $[(C_6H_5)_2RR'P]^+X^-$  und mit 3 proz.  $H_2O_2$  in tertiäre Phosphinoxyde übergeführt werden konnten.

Isopropylbromid entfärbte die Suspension momentan unter labhafter Erwärmung und Bildung von NaBr sowie Diphenyl-isopropylphosphin (farbl. Kristalle, Fp 33 °C, Kp<sub>11</sub> = 165 °C). Mit Butylbromid wurde analog Diphenyl-butylphosphin (farbl. Öl, Kp<sub>11</sub> = 180–182 °C) und hieraus mit  $H_2O_2$  das Phosphinoxyd  $R_2P(O)C_4H_9$  als farblose Nadeln (Fp 95 °C) erhalten. Mit Äthyljodid setzt sich dieses Phosphin glatt zum Diphenyl-butyl-äthylphosphoniumjodid um (farbl. Kristalle, Fp 153 °C). Jodbenzol reagiert mit Diphenylphosphin-natrium leicht zu Triphenylphosphin. Mit Benzylchlorid und Cetylchlorid entstanden zunächst die tert. Phosphine, die bereits durch Luftsauerstoff in die entspr. Phosphinoxyde übergeführt wurden (Diphenyl-cetylphosphinoxyd: Farblose Nadeln, Fp 80 °C).

Mit  $(CH_3)_3SiCl$  bildete  $(C_6H_5)_2PNa$  Trimethylsilyl-diphenylphosphin  $(CH_3)_3Si-P(C_6H_5)_2$  als lauchartig riechendes, farbloses Öl (Kp<sub>1mm</sub> 126–127 °C).

$(C_6H_5)_2PH$  setzt sich ebenfalls mit Natrium oder Kalium in ätherischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung zu Diphenylphosphinalkali um<sup>2)</sup>, das sich auch bei mehrstündigem Einwirken

<sup>1)</sup> W. Kuchen u. H. Buchwald, diese Ztschr. 68, 791 [1956].

<sup>2)</sup> S. Walling, A.P. 2437795 und 2437797 [1948].