

	Farb- Ausb. %	Leucin-Faktoren	
		eigene	Moore u. Stein
Glycin	96	99	101
Alanin	105	108	101
Valin	103	106	102
Leucin	97	100	100
Isoleucin	97	100	100
Phenylalanin	91	94	88
Tyrosin	88	91	88
Tryptophan	84	87	72
Methionin	95	98	100
Cystin/2	68	70	54
Arginin	86	89	100
Histidin	91	94	104
Lysin	97	100	112
Asparaginsäure	80	83	88
Glutaminsäure	89	92	105
Threonin	98	101	92
Serin	95	98	94
γ-Aminobuttersäure	106	109	
α-Aminobuttersäure	100	103	
Sarcosin	98	101	84
Dijodtyrosin	73	75	
Ornithin	70	72	
Glutathion	51	53	76
β-Alanin	47	49	
Histamin	39	40	65
Glucosamin	28	29	100
Prolin	13	13	5
Harnstoff	2	2	3
Glucose	0	0	0
NH ₄ Cl	0	0	98

Tabelle 1

Farbausbeuten verschiedener Verbindungen (je 0,2 μMol auf 2 cm² Papier) bezogen auf 0,2 μMol DYDA = 100 und die sich daraus errechnenden Leucin-Faktoren. Mittelwerte von je 20 Einzelmessungen

Vorschrift dargestellt. Außerdem sind in der Tabelle die sich aus diesen Werten errechnenden „Leucinfaktoren“ (Farbausbeute des Leucins = 100) und die von Moore und Stein¹⁾ erhaltenen Leucin-Faktoren angeführt.

Es liefern also die meisten der als Eiweiß-Bausteine auftretenden Aminosäuren, mit Ausnahme von Prolin (und Oxyprolin), Farbausbeuten von 85–105% der Theorie. Diese Farbausbeuten sind für die einzelnen Aminosäuren charakteristisch und im optimalen Konzentrationsbereich (~ 0,2 μMol) mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von unter ± 2% reproduzierbar. NH₄-Salze, wie NH₄Cl, geben in äquimolaren Konzentrationen praktisch keine Färbung. Es sind keine Störungen durch das im Verlauf der HCl-Hydrolyse amid-haltiger Proteine anfallende NH₄Cl sowie durch das an der Papierfaser adsorbierte Ammoniak zu erwarten. Die Methode ist für Serienbestimmungen brauchbar.

Für die Auswertung ist zu beachten, daß die Farbausbeuten durch die papierchromatographische Methodik und dabei in erster Linie von den benutzten Lösungsmittel-Gemischen beeinflusst werden. Dieser Einfluß bleibt jedoch konstant, wenn die Arbeitsbedingungen konstant gehalten werden. Es ist daher nur notwendig, Testgemische bekannter Zusammensetzung in verschiedenen Konzentrationen zu chromatographieren und wie beschrieben auszuwerten. Die erhaltenen Eichkurven sind, bei konstanten Arbeitsbedingungen, innerhalb ± 5% reproduzierbar. Die benutzten Testlösungen müssen vollständige Aminosäure-Gemische sein, d. h. alle in der Analyse zu erwartenden Komponenten enthalten.

Eingegangen am 27. November 1957 [A 853]

Zuschriften

Octakis- und Nonakis-cyclo-ε-aminocaproyl

Von Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN und Dipl.-Chem. J. KUNDE

Deutsches Wollforschungsinstitut an der T. H. Aachen

Entsprechend unserer Synthese der cyclischen Oligomeren der ε-Aminocapronsäure nach der Azid-Methode bis zum Heptamer¹⁾ haben wir auch das Octa- und Nonamere synthetisiert.

Die Synthese nahm in Anlehnung an Sheehan und Richardson²⁾ folgenden Verlauf: a) Cap_8 ($\text{Cap} = -\text{HN}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$). Aus $\text{Z}(\text{Cap})_2\text{OH}^3$ und $\text{HClH}(\text{Cap})_6\text{OCH}_3$ (Fp 198 °C) wurde durch Verknüpfung nach der Methode des gemischten Anhydrids mit Chlorkohlensäureäthylester $\text{Z}(\text{Cap})_8\text{OCH}_3$ (Fp 178 °C) gewonnen. Daraus wurde durch Kochen mit Hydrazin $\text{Z}(\text{Cap})_8\text{NHNH}_2$ (Fp 198 °C) dargestellt. Nach Abspalten der Carbobenzoxy-Gruppe wurde azidiert und das in Ameisensäure/Wasser gelöste Azid in Wasser als Verdünnungsansatz bei p_H 8 cyclisiert. Für die Abtrennung des Cap_8 von Verunreinigungen bewährte sich der Ionenaustauscher Dowex 50. Cap_8 schmilzt bei 226–230 °C; Ausbeute 25% der Theorie.

b) Cap_9 Die Synthese dieser 63-gliedrigen Ringmolekel des Molekulargewichtes 1017 verlief analog der von Cap_8
 $\text{Z}(\text{Cap})_3\text{OH}^3 + \text{HClH}(\text{Cap})_6\text{OCH}_3 \rightarrow \text{Z}(\text{Cap})_9\text{OCH}_3$ (Fp 184 °C) →
 Decarbenzoxylierg.
 $\text{Z}(\text{Cap})_9\text{NHNH}_2$ (Fp 205 °C) →
 Azidierg. → Cap_9
 Ringschluß
 (Fp 224–226 °C); Ausbeute 22% d. Th.

Beide Verbindungen zeigen das typische Polycaprolactam-Röntgenogramm; darüber hinaus werden auf Kratky-Kleinwinkel-aufnahmen Reflexe gefunden, die größeren Identitätsperioden zukommen.

Interessant ist ferner der Gang der Schmelzpunkte der cyclischen Oligamide. Wir finden vom Hexameren ausgehend bei steigender Ringgliederzahl einen Abfall der Schmelzpunkte in Richtung auf den des Hochpolymeren.

Eingegangen am 7. März 1958 [Z 586]

¹⁾ H. Zahn u. H. Determann, Chem. Ber. 90, 2176 [1957]; H. Zahn u. J. Kunde, diese Ztschr. 69, 713 [1957]. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 6329 [1954]. — ³⁾ H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957].

Zur Struktur der isomeren Bis-(4-pyridyl)-glykole

Von Prof. Dr. D. JERCHEL und Dipl.-Chem. J. HEIDER¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Bei der Acyloinkondensation von Pyridin-4-aldehyd²⁾ entstehen sowohl in Anwesenheit von wenig HCN als auch von Zinkstaub zwei in Wasser sehr schwer lösliche Reaktionsprodukte, nämlich eine in Methanol leichter lösliche, in farblosen Nadeln vom Fp 178–180 °C kristallisierende Verbindung und eine in diesem Lösungsmittel sehr schwer lösliche, in farblosen Oktaedern vom Fp 214 °C anfallende Verbindung. In beiden Fällen handelt es sich um Bis-(4-pyridyl)-glykol. Die IR-Spektren beider Verbindungen wurden aufgenommen³⁾. Wir konnten beweisen, daß das niedrigere schmelzende Glykol das Racemat, das höhere schmelzende die dazu gehörende Mesoform darstellt.

Setzt man bei 178–180 °C schmelzendes Bis-(4-pyridyl)-glykol in Eisessig mit p(+)-Weinsäure im Molverhältnis 1:0,25 um, dann entsteht ein in derben Kristallen anfallendes Salz vom Fp 174 °C. Dieses wird mit gesättigter Sodalösung bei Zimmertemperatur gespalten; das entstehende Glykol zeigt in Eisessig den Drehwert $[\alpha]_D^{25} = +20^\circ$. Jetzt folgt erneute Reaktion mit Weinsäure im Mol-Verhältnis 1:0,15, die zu einem Tartrat mit dem Fp 179 °C ($[\alpha]_D^{25} = +32,5^\circ$ in Wasser) führt. Dessen Spaltung ergibt die rechtsdrehende Form des Bis-(4-pyridyl)-glykols mit dem Fp 189 °C und dem von uns maximal erreichten Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +39,2^\circ$ (Eisessig).

Um die linksdrehende Form zu gewinnen, wird Bis-(4-pyridyl)-glykol (Fp 178–180 °C) der Umsetzung mit (+)-Camphersulfonsäure im Molverhältnis 1:1 in Dimethylformamid unterworfen. Das in sehr kleiner Menge isolierbare Salz mit dem Fp 238 °C und $[\alpha]_D^{25} = +14^\circ$ (Wasser) ist einer fraktionierten Kristallisation nur in einer zur Weiterverarbeitung völlig unzureichenden Ausbeute zugänglich. Seine Spaltung führte zu einem Bis-(4-pyridyl)-glykol mit dem Fp 192 °C (Beginn des Schmelzens bei 172 °C) und $[\alpha]_D^{25} = -10,4^\circ$ (Eisessig). Auch die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ergab keine besseren Ergebnisse.

Spaltungsversuche an dem bei 214 °C schmelzenden Bis-(4-pyridyl)-glykol sowohl unter Verwendung von p(+)-Weinsäure (Fp des Tartrates 174 °C) als auch von (+)-Camphersulfonsäure (Fp des Camphersulfonates 239 °C) in Eisessig und Dimethylformamid, angesetzt im Molverhältnis 1:0,25, führten zu keinem Ergebnis.