

aber überlegen. An besonders weitporigen, aus der kupferhaltigen Lösung gefällten Gelperten werden auch sehr große Teilchen wie Bakteriophagen, Mitochondrien und sogar Bakterien chromatographisch getrennt. Eine prinzipielle irreversible Adsorption schmälert jedoch den Anwendungsnutzen der Gelchromatographie für Partikelradien größer als 200 nm.

[*] Dr. W. Gerlich, Doz. Dr. H. Determann und Prof. Dr. Th. Wieland
Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt/M. und Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

Quervernetzungsreaktionen in Faserproteinen bei Einwirkung monofunktioneller Reagentien

Von Helmut Zahn (Vortr.) und Dietrich Brandenburg^[*]

Nach Einwirkung von Monocarbonsäurechloriden auf Wolle^[1], Seide und Kollagen in Dimethylsulfoxid und Pyridin (2–24 Std., 20–65 °C) wurden die analytischen Daten für quervernetzte Wolle festgestellt. Nur ein geringer Teil der Carbonsäurereste ist von den Proteinen dauerhaft

gebunden (z. B. durch *N*-Acylierung). Die Hauptreaktion ist die Bildung von *N*_ε(γ-Glutamyl- oder β-Asparagyl)-Lysinbrücken. Es wird vermutet, daß sich diese Carbonsäureamid-Querbrücken über gemischte Anhydride aus den Carbonsäuren und den freien Carboxylgruppen der Glutamyl- oder Asparagylreste bilden.

Auch bei der Umsetzung von Wolle mit *p*-Nitrophenylestern wurde Selbstvernetzung, allerdings nur als Nebenreaktion, beobachtet. Fluor-dinitrobenzol führt zu Selbstvernetzung, wenn man Wolle damit in Gegenwart von Acetattuffer bei pH-Werten unter 7 umsetzt. Bei Insulin wurde Selbstvernetzung bei der Umsetzung mit aktiven Estern von Boc-Aminosäuren sowie mit tert.-Butyl-trichlorphenylcarbonat beobachtet; es ließen sich monomere sowie dimere Insulin-derivate mit zusätzlichen Carbonsäureamid-Querbrücken isolieren.

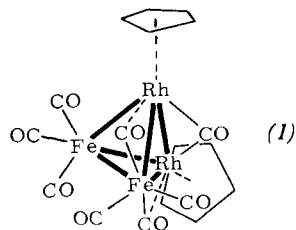
[*] Prof. Dr. H. Zahn und Dr. D. Brandenburg
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8

[1] H. Zahn, H. Beyer, M. M. Hammoudeh u. A. Schallah, *Melliand Textilber.* 50, 1319 (1969).

[VB 228]

RUNDSCHAU

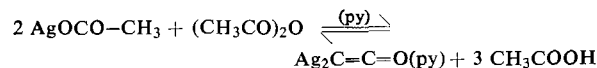
Ein tetraedrischer Metallcluster befindet sich inmitten der Verbindung (π -C₅H₅)₂Rh₂Fe₂(CO)₈ (1), die J. Knight und M. J. Mays neben anderen derartigen Verbindungen bei der Reaktion von (π -C₅H₅)Rh(CO)₂ mit Fe₂(CO)₉ erhielten und die jetzt von M. R. Churchill und M. V. Veidis röntgenstrukturanalytisch untersucht wurde. (1), a = 17.979, b = 12.079,



c = 9.386 Å, gehört zur Raumgruppe Pnma (D_{2h}¹⁶, Nr. 62) und hat C_s-Symmetrie. Bemerkenswert sind besonders die beiden unsymmetrischen Carbonylbrücken. / *Chem. Commun.* 1970, 529 / —Kr. [Rd 217]

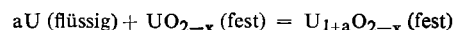
Die Diffusionskonstante von Leitungselektronen in Anthracen ermittelten N. Karl, E. Schmid und M. Seeger. Planparallele Kristallplatten von höchster Reinheit werden auf beiden Seiten mit aufgedampften Silberkontakten versehen. Erzeugt man auf einer Seite des Kristalls durch einen kurzen UV-Lichtblitz eine Anzahl von Ladungsträgerpaaren und legt ein elektrisches Feld an, so werden Ladungsträger durch den Kristall in Feldrichtung wandern. Mit zunehmender Entfernung vom Start wird der den wandernden Ladungsträgern entsprechende Stromimpuls sich verbreitern; dafür ist unter anderem die Diffusion der Träger verantwortlich. Es werden Qualitätsmerkmale für die Kristalle angegeben, die diese Meßtechnik erlauben; ferner werden die Versuchsbedingungen angegeben, bei denen die Diffusion tatsächlich die wesentliche Ursache für die Verbreiterung der Stromimpulse ist. Die Diffusionskonstante (in der kristallographischen a-Richtung) beträgt 0.06 cm²s⁻¹; sie stimmt mit einem unabhängig davon aus der Beweglichkeit der Elektronen im Feld ermittelten Wert gut überein. Da flache Haftstellen die Beweglichkeit verringern, die Diffusionskonstante jedoch scheinbar vergrößern würden, zeigt die Übereinstimmung der beiden Werte, daß die Elektronen wirklich frei sind. / *Z. Naturforsch.* 25a, 382 (1970) / —Hz. [Rd 205]

Silberketenid (1) synthetisierten E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch und M. J. Simons durch Umsetzung von Ag-Salzen mit Keten oder Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur:



(1) und das Pyridin-Addukt sind gelbe, nicht schmelzende, explosive Substanzen. (1) gibt mit HCl-Gas (verdünnt mit N₂) Acetylchlorid, mit Br₂ in CCl₄ bei Raumtemperatur Tribromacetylchlorid (>90%), mit CH₃I in Octan bei 90 °C Tetramethylcyclobutan-1,3-dion. Beide Ag-Atome von (1) sind kovalent an das endständige C-Atom gebunden. Die schnelle thermische Zersetzung von (1) bei 150 °C unter Argon liefert fast quantitativ Kohlenstoffsuboxid. Nach Röntgen- und Elektronenbeugungsanalysen hat (1) eine Schichtstruktur, in der die Ag-Atome einer Schicht 2.84 Å Abstand haben und der Schichtabstand 5.846 Å beträgt. / *Chem. Commun.* 1970, 699 / —Ma. [Rd 215]

Ein Gerät für thermoanalytische Untersuchungen bis 3000 °C beschreiben N. L. Baldwin, S. Langer, F. L. Kester und C. Hancock. Die Proben (10–30 g) werden in einem Hochvakuum-Induktionsofen geheizt. Die von der Probe emittierte Wärmestrahlung trifft auf einen Bleisulfid-Photowiderstand, der in einem Arm einer Brückenschaltung liegt. Das Ungleichheitssignal der Brücke wird so verbreitert, daß die Temperatur der Probe oder deren erste Ableitung nach der Zeit registriert werden können. Ein Zerhackersystem, das abwechselnd die Strahlung von Probe und Standard auf den Photowiderstand gelangen läßt, gestattet ferner differentialthermoanalytisches Arbeiten. Der Bleisulfid-Photowiderstand ist als Strahlungsempfänger für diese Zwecke besonders gut geeignet, da seine spektrale Empfindlichkeit von 0.25 bis 3.5 µm die Messung schwarzer Strahlung von 100 bis 3000 °C erlaubt. Untersuchungen an Phasenübergängen im System



in Abhängigkeit von Temperatur und O : U-Verhältnis ergaben, daß noch isotherme Enthalpieänderungen von 7 cal nachgewiesen werden können, wenn man die 1. Ableitung der Proben temperatur nach der Zeit registriert. / *Rev. Sci. Instruments* 41, 200 (1970) / —Hz. [Rd 206]