

407. R. O. Herzog und H. W. Gonell: Über Kollagen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 4. September 1925.)

Von den Eiweißkörpern zeigen nur einige, die zu der gerüstbildenden Gruppe, den Skleroproteinen gezählt werden, bei der Röntgen-Durchleuchtung Krystallinterferenzen¹⁾. Bisher ist das Seidenfibroin mit Hilfe der röntgen-spektrographischen Methode näher untersucht worden²⁾. Nachstehend werden Beobachtungen über Kollagen mitgeteilt.

Kollagen, die „leimgebende Substanz“, findet sich vorzugsweise im tierischen Bindegewebe, den Knorpeln und den Knochen. Für die röntgen-spektrographische Untersuchung kam es darauf an, Gewebe ausfindig zu machen, in denen die Substanz „Faserstruktur“³⁾ aufweist, also ein gut aufzulösendes Röntgen-Diagramm liefert. Dies war bei den ersten vier in der Tabelle zusammengestellten Präparaten der Fall⁴⁾, während die beiden letzten Präparate Debye-Scherrer-Ringe geben.

Die Diagramme sind, mit Ausnahme der Fisch-Schuppen, stark verschleiert, was auf amorphe Substanz neben der krystallisierten hindeutet. Es gelang bei der Rattenschwanz-Sehne durch 36-stdg. Behandlung mit 3-proz. Trypsin-Lösung⁵⁾ (in reinem Wasser ohne jeden Zusatz), die amorphe

Tabelle⁶⁾.

Objekt:	Intensität ⁷⁾ :						Ring schwach
	A ₁ sehr stark	A ₂ schwach	A ₃ stark (breit)	I ₁ schwach	III ₀ mittel	IV ₀ stark	
Bindegewebe:							
Fisch-Schuppen.....	0.130	0.280	0.356	0.220	0.407	0.602	
Sehne aus dem Schwanz der Ratte ⁸⁾	0.120	0.275	0.358	0.218	0.409	0.607	0.890
Nackenband vom Rind ..		0.280	0.358		0.412	0.600	
Knorpelsubstanz:							
Flossenstrahlen v. Haifisch	0.128		0.352		0.404	0.598	
Rippe des Kalbes			0.351		(0.463) ⁹⁾	0.600	(0.925) ⁹⁾
Chorda aus Haifisch- Embryo			0.351		(0.475) ⁹⁾	0.600	(0.925) ⁹⁾

¹⁾ vergl. Naturw. 12, 1153 [1924] (dasselbst die Fasern aus der Fisch-Schuppe irrtümlich als Ichthyolepidin bezeichnet).

²⁾ A. 434, 204 [1923]. ³⁾ Naturw. 9, 337 [1921].

⁴⁾ Wir sind Hrn. Prof. W. J. Schmidt, Bonn, der uns die Haifisch-Flosse empfohlen hat, und Hrn. Prof. Dohrn, Neapel, dem wir das Präparat verdanken, zu besonderem Danke verpflichtet.

⁵⁾ Für die Überlassung eines besonders wirksamen Präparates sind wir der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, sehr zu Dank verpflichtet.

⁶⁾ A, I usw. geben die „Schichtlinie“ an, auf der die Interferenz liegt, die arabischen Indices ihre Lage auf der Schichtlinie, vom Durchstoßpunkt des Röntgen-Strahls bzw. der Mittellinie an gezählt.

⁷⁾ Wenn in der Tabelle Angaben über Interferenzen fehlen, so ist dies entweder auf Verschleierung durch amorphe Substanz oder auf Überstrahlung des Durchstoßpunktes (wie bei A₁) zurückzuführen.

⁸⁾ mit 3-proz. Trypsin verdaut, dann unter Spannung getrocknet. ⁹⁾ Schattengrenze.

Substanz so weit zu verdauen, daß sie im Röntgen-Bild nicht mehr sichtbar wurde. Die unter Spannung getrockneten Sehnen gaben dann ein sehr sauberes Diagramm, das mit dem der Fisch-Schuppe völlig identisch ist. Bei den Flossenstrahlen vom Haifisch gelang eine derartige Reinigung durch Verdauen aber nicht. Bemerkenswert ist, daß das Nackenband des Rindes, dessen Hauptanteil in der Eiweiß-Systematik zur Gruppe der Elastine gezählt wird, sich als identisch mit Kollagen erweist. Dagegen zeigt der Schließmuskel der Teichmuschel, der auch nach chemischer Prüfung frei von leimgebender Substanz oder wenigstens sehr arm an ihr ist, ein vom Kollagen verschiedenes Röntgen-Bild.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Interferenzen in bezug auf Lage und Intensität ist so weitgehend, daß die Identität der kristallisierten Verbindungen in den angeführten Geweben als erwiesen angesehen werden muß.

Die Interferenzen sind aber nicht zahlreich genug, um eine sichere Berechnung des Krystallsystems und der kristallographischen Elementarzelle zu gestatten. Es ist nur möglich, eine der Kantenlängen anzugeben: sie beträgt $12 \cdot 10^{-8}$ cm¹⁰). Nimmt man in erster Annäherung an, daß die Zelle von einem Würfel nicht sehr weit entfernt ist, und setzt die Dichte (ρ) gleich 1.3, so ergibt sich für das Volumen (V) der Elementarzelle

$$V = 1728 \cdot 10^{-24} = \frac{1.64 \cdot 10^{-24} \text{ n.M}}{1.3} \text{ ccm}$$

(M = Molekulargewicht; n = Anzahl der Moleküle in der Zelle).

n muß eine ganze Zahl und kann nicht kleiner sein als 1; aber dieser Wert ist ziemlich unwahrscheinlich; man darf damit rechnen, daß n wenigstens gleich 2 ist. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich M zu 685¹¹). Man sieht, daß keinesfalls in der Elementarzelle des Kollagens ein Molekül mit allen 13 von H. D. Dakin¹²) in Gelatine¹³) gefundenen Aminosäuren Platz findet.

Die röntgen-spektrographische Untersuchung des Seidenfibroins (l. c.) hatte zu dem Ergebnis geführt, daß $n \cdot M$ zwischen den Grenzen 500 und 660 und M zwischen 250 bis 330 (ev. bei der Hälfte) liegt. Dies zwang zu derselben Schlußfolgerung wie beim Kollagen, daß am Aufbau der Haupts substanz, die kristallisiert ist, die meisten gefundenen Aminosäuren unbeteiligt sind und sie nur Verunreinigungen darstellen, während die Elementarbausteine des Seidenfibroins nur jene Atomgruppen bilden, die bei der Hydrolyse die beiden Aminosäuren Glykokoll und Alanin liefern. Ebenso müssen die Ver-

¹⁰) Beim „Faser-Diagramm“ liefert der Abstand der Schichtlinien die Identitätsperiode auf der Faser-Achse.

¹¹) vergl. Z. Ang. 38, 95 [1925], daselbst Angaben über Mol.- bzw. Äquiv.-Gew.-Bestimmung an Gelatine.

¹²) Journ. biol. Chem. 44, 499 [1920]. — Aus der Untersuchung Dakins ergibt sich ein Verhältnis von 1 Mol. Histidin auf 77 Mol. Glycin und ein Molekulargewicht von etwa 23000.

¹³) Ein Unterschied zwischen Kollagen und Leim oder Gelatine besteht höchstwahrscheinlich nur in dem Dispersitätsgrad: E. Stiasny, Kollegium 1920, 259; O. Gerngroß, Z. Ang. 38, 85 [1925].

hältnisse beim Kollagen liegen; auch hier kann die reine Substanz nur aus ganz wenigen Homologen der Aminosäure-Reihe gebildet sein¹⁴⁾.

M, oben als „Molekulargewicht“ bezeichnet, bedeutet die zur kleinsten, chemisch konstitutionell selbständigen Einheit zusammengefaßte Atomgruppe, die dem ein- oder mehrfachen Wert der Bruttoformel, wie sie durch die Analyse gewonnen wird, entspricht. Wie bei der Röntgen-Analyse der Cellulose, des Chitins, des Kautschuks hat sich der Wert von M bei den beiden untersuchten Skleroproteinen als klein erwiesen.

Die Teilchengröße der kolloiden Lösungen und die Dimensionen der Einzelkrystalle im festen oder Gel-Zustand der genannten Stoffe entsprechen ganzzahligen Vielfachen von M. Diese Einheiten sind es, auf die man bisher allgemein die Bezeichnung „Molekül“ bei den hochmolekularen Stoffen anwendet¹⁵⁾.

408. Richard Kuhn und Albert Wassermann: »Fluorenon-Hydrat«.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 19. August 1925.)

Beim Kochen von α -9-Acetoxy-fluoren mit konz. Salzsäure erhielten J. Schmidt und R. Mezger¹⁾ eine Verbindung vom Schmp. 94⁰, die sie als Hydrat des Fluorenon's, als 9.9'-Dioxy-fluoren, ansprechen. Diese Angabe ist sehr sonderbar, da der intermediär zu erwartende *ms.*-Fluorenenalkohol (9-Fluorenol) durch die konz. Salzsäure oxydiert werden müßte. Auffallend ist ferner, daß von der genannten Verbindung kein Acetyl- und Benzoylderivat und kein Methyläther erhalten werden konnte.

Bei genauer Wiederholung des Versuchs von Schmidt und Mezger erhielten wir in der angegebenen Ausbeute lange, schneeweiß glänzende, schmale Prismen vom Schmp. 91.5⁰, die in den Löslichkeits-Eigenschaften, der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und der Flüchtigkeit mit Wasserdampf dem Dioxy-fluoren gleichen. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Bariumcarbonat wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkohol. Lösung entstand Fluoren (Schmp. und Misch-Schmp. 114⁰). Den Beweis für das Vorliegen von Fluorenon-Hydrat erblickten Schmidt und

¹⁴⁾ Es erscheint bemerkenswert, daß dieses zunächst auf rein geometrischem Wege — aus der Größe der Elementarzelle — gefolgerte Ergebnis mit völlig verschiedenen, nämlich mit chemischen wie mit biologischen Beobachtungen parallel geht. Einmal zeigt sich, daß durch Herauslösen der Verunreinigungen mittels Verdauung schärfere Interferenzen entstehen (Sehne); zweitens liefern die entwicklungsgeschichtlich tiefer stehenden Gebilde Objekte mit schärferen Interferenzen: sie sind also auch chemisch weniger differenziert, weniger stark verunreinigt.

¹⁵⁾ Aus strukturchemischen Gründen kann dies für das Kolloidteilchen nur dann als berechtigt angesehen werden, wenn in ihm auch die regelmäßige Anordnung, der durch M gekennzeichneten Bausteine aneinander ebenso, wie sie im Krystall vorhanden ist, erhalten bleibt, nicht wenn es amorph ist.

Über den Sinn des Molekularbegriffs, besonders bei hochmolekularen Stoffen wie Kollagen, siehe Koll.-Ztschr. 37, 23 [1925].

¹⁾ B. 39, 3895, und zwar S. 3900 [1906].