

2.894 mg Sbst.: 6.748 mg CO₂, 1.495 mg H₂O. — 6.576 mg Sbst.: 15.341 mg CO₂, 3.236 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64.17, H 5.93. Gef. C 63.60, 63.64, H 5.78, 5.51.

Die Fraktion IV gibt durch mehrfaches Krystallisieren aus wenig Alkohol und durch Fällen der Benzol-Lösung des Rückstandes der alkohol. Mutterlauge mit Petroläther noch eine ziemliche Menge der Verbindung vom Schmp. 186—186°. In der Petroläther-Mutterlauge ist in geringer Menge ein weiteres Reduktionsprodukt enthalten, das, mehrfach aus wenig Alkohol umgelöst, farblose Krystalle bildet, die bei 188—192° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe und purpurrotem Ablauf lösen. Durch Bromdampf werden die Krystalle nicht gefärbt. Hier liegt ein Monoxykörper der Formel C₂₀H₂₂O₆, H₂O vor.

Neben CaCl₂ getrocknete Sbst.: 8.780 mg Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.472 mg H₂O.

Ber. für Monohydrat: H₂O 4.78. Gef. H₂O 5.38.

Bei 100° im Vakuum getrocknete Sbst.: 3.200 mg Sbst.: 7.888 mg CO₂. — 3.876 mg Sbst.: 9.518 mg CO₂.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01. Gef. C 67.25, 66.99.

Bonn, im August 1928, Chem. Institut d. Universität.

300. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Aufbau des Seiden-Fibroins.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 1. August 1928.)

Wir haben kürzlich¹⁾ zeigen können, daß man sich ein mit der experimentellen Erfahrung gut übereinstimmendes Bild vom Aufbau der Cellulose machen kann, wenn man die neuesten Ergebnisse der Zucker-Chemie²⁾ mit Überlegungen über die Raumerfüllung von Glucose-Resten und mit dem von P. Scherrer und R. O. Herzog entdeckten und von M. Polanyi zuerst ausgewerteten Röntgen-Diagramm der Cellulose kombiniert. Wir kamen zu der Auffassung, daß man in den Cellulose-Teilchen gestreckte, einander in bestimmter Weise parallel gelagerte Ketten von je 50 und mehr Glucose-Resten vor sich hat, welche durch 1:4-glucosidische Sauerstoffbrücken hauptvalenzchemisch miteinander verknüpft sind.

Nun ist von Herzog und Jancke³⁾ gefunden worden, daß auch natürliche Seiden der verschiedensten Herkunft ebenso wie die Cellulose ein Faser-Diagramm geben. Auf Veranlassung von Herzog und unter Leitung von M. Polanyi hat Brill⁴⁾ die Seiden röntgenographisch genauer untersucht. Die Ähnlichkeit der Seide mit der Cellulose in ihren mechanischen Eigenschaften, wie auch in ihrem Verhalten gegenüber Quellmitteln legte die Vermutung nahe, daß in den krystallinen Bestandteilen der Seide ähnliche Bündel parallel gerichteter Hauptvalenz-Ketten vorliegen. Diese Vermutung wird durch folgende Überlegungen sehr gefestigt.

¹⁾ B. **61**, 593 [1928].

²⁾ z. B. Journ. chem. Soc. London **129**, 89 [1926], **119**, 194 [1921].

³⁾ B. **53**, 2162 [1920]. ⁴⁾ A. **434**, 204 [1923].

In seiner Arbeit über das Seiden-Fibroin hat schon Brill, fußend auf den quantitativen Ergebnissen des chemischen Abbaues der Seide, den Schluß gezogen, daß Alanin und Glycin in Form von Alanyl-glycyl- oder Glycyl-alanyl-Resten als Bausteine der Krystalliten in Frage kommen. Neben der Kettenformel hat Brill auch Anhydridformeln von kleinem Molekulargewicht diskutiert. Da er ein Anhydrid aus 4 Alanyl-glycyl-Resten aus Symmetriegründen ausschließen kann, bleiben als Struktur-Einheiten nur noch Gebilde aus einem oder zwei Alanyl-glycyl-Resten, sei es als Peptide oder Peptid-anhydride, übrig.

Nun kennen wir aus den Arbeiten von E. Fischer und Abderhalden offene Tetrapeptide, z. B. das wasser-lösliche, gut krystallisierte *d*-Alanyl-diglycyl-glycin⁵⁾. Sie zeigen nach Löslichkeit und mechanischen Eigenschaften keinerlei Verwandtschaft zur Seide. Da nun, wie anderen Ortes⁷⁾ noch genauer gezeigt werden wird, die die Löslichkeit und die mechanischen Eigenschaften bedingenden Assoziationskräfte bei isomeren oder nahezu isomeren Verbindungen fast gleich sind, so scheiden derartig kleine Struktur-molekeln als Bausteine der Seide unseres Erachtens aus.

R. O. Herzog⁶⁾ stellt in einer neuen Arbeit wiederum die kleineren Struktur-molekeln von etwa 300—350 Molekulargewicht in den Vordergrund. Uns scheint die chemische Vorbehandlung der Seide (30 Stdn. lange Einwirkung von Resorcin bei 120°) so brutal zu sein, daß wir einen Schluß von dem Molekulargewicht solcher Präparate auf die in der nativen Seide vorliegenden Verhältnisse nicht für zulässig erachten.

Dagegen erhält man mit der Annahme von 4 Hauptvalenz-Ketten, die den Elementarkörper durchziehen („Kettenbausteine“ nach Weissenberg) ein mit allen experimentellen Daten übereinstimmendes Bild. Man kommt zu den durch die Fig. 1 und 2 schematisch dargestellten Modellen. Unter Benutzung der üblichen Zahlen⁸⁾ für die C-C- und C-N-Bindung haben die beiden Reste zusammen eine Länge von etwa 7 Å, was mit der experimentell gefundenen Identitätsperiode in der Faserachse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Die Identitätsperiode ist also hier identisch mit der Länge eines Glycyl-alanyl-Restes, so wie sie bei der Cellulose gleich der Länge zweier übereinander gelagerter Glucose-Reste war. Die Länge der Micellen und damit die mittlere Länge der Hauptvalenzketten läßt sich auf mehr als 150 Å schätzen, was einem Polypeptid von mindestens 20 Glycyl-alanyl-Resten entsprechen würde.

Wir wollen nun versuchen, die von Brill gefundene Elementargröße und Symmetrie durch geeignete Anordnung solcher Ketten herzustellen, und zeigen, daß dies widerspruchsfrei möglich ist. Wie bei der Cellulose wollen wir auch hier sowohl rhombische wie monokline Symmetrie diskutieren. Die Tatsache, daß ein Glycyl-alanyl-Rest von der Symmetrie C_1 bereits die Identitätsperiode auf der Faserachse ergibt, schließt das Vorhandensein von Raumgruppen mit digonalen Schraubenachsen aus; am wahrscheinlichsten erscheinen die Gruppen C_2^2 und V^1 , weil Symmetrieklassen mit Spiegelebenen ebenso wie bei der Cellulose nicht in Frage kommen.

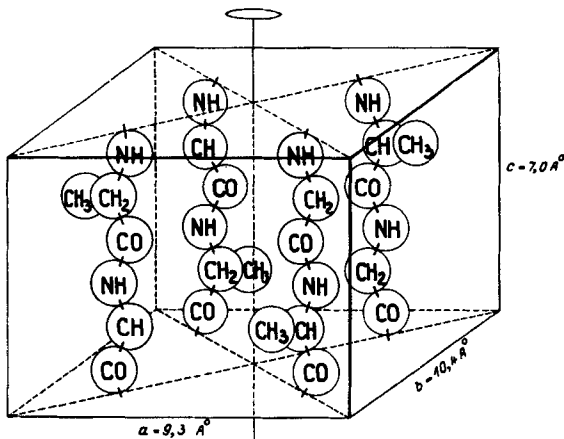
⁵⁾ B. 41, 861 [1908].

⁶⁾ R. O. Herzog, Hely. chim. Acta 11, 529 [1928].

⁷⁾ z. B.: K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. (im Druck); M. Dunkel, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

⁸⁾ vergl. etwa B. 61, 594 [1928].

Raumgruppenmäßig würden sich unter dieser Annahme keinerlei Auslöschungen ergeben. Insbesondere müßte die Basis in erster Ordnung auftreten. Da experimentell erst das Vorhandensein von (002) bzw. (004) festgestellt ist, müßte also das Fehlen von (001) durch besondere Lage der Beugungszentren erreicht werden.



Seidenfibroin

Elementarkörper, schematisch

Raumgruppe C_2^1 (monoklin).

Fig. 1.

Nimmt man C_2^1 (monoklin) (vergl. Fig. 1) für gegeben, so muß man zwei kristallographisch ungleichwertige Glycyl-alanyl-Reste annehmen, ein Umstand, der vielleicht zunächst etwas befremdend erscheinen könnte, und auf den wir an anderer Stelle noch näher eingehen möchten. Man kann dann die hier vorhandene Freiheit ausnutzen und die beiden Hauptvalenzketten so anordnen, wie dies in Fig. 1 gezeigt ist: gegeneinander um die halbe Identitätsperiode verschobene Glycyl-alanyl-Ketten von im übrigen beliebiger Lage. Hierdurch erreicht man, wie sich leicht formelmäßig ergibt, eine starke Schwächung von (001). Die Faserachse ist polar.

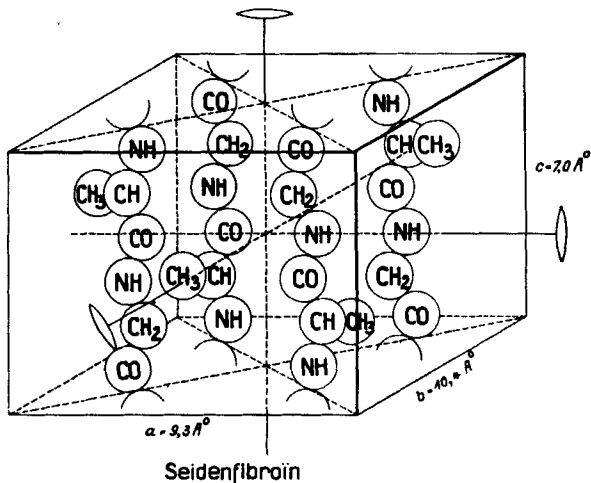
In V^1 (rhombisch) (vergl. Fig. 2) wird ein entgegengesetzt gerichteter Sinn der Hauptvalenzketten durch die zur Faserachse senkrechten Drehachsen erreicht, so daß hier die Schwächung von (001) bereits aus der Raumgruppe und aus der speziellen Form des Glycyl-alanin-Moleküls folgt; die vier im Elementarkörper enthaltenen Glycyl-alanyl-Reste sind hier kristallographisch gleichwertig.

In beiden Fällen wäre die Dynade nicht Glycyl-alanin, sondern in C_2^1 (Glycyl-alanin)₂; in V^1 (Glycyl-alanin)₄; Schraubenachsen, die das Vorhandensein eines Weißenbergschen Kettenbausteines zur Folge haben, sind hier nicht vorhanden; die Hauptvalenzkette ist also durch die Translation selbst aufgebaut.

Man kann daher hier nicht mit so wenig unabhängigen Voraussetzungen wie bei der Cellulose auskommen, weil die Schraubenachsen fehlen und damit das eine Weißenbergsche Bauprinzip für Kettenbausteine nicht anwendbar ist. Allerdings möchten wir darauf hinweisen, daß in diesem Falle durch die spezielle Form des Glycyl-alanin-anhydrids die Translation sehr nahe mit der Schraubung des halben Glycyl-alanyl-Restes übereinstimmt, so daß der Gesamtcharakter des Aufbaues doch wiederum dem der Cellulose und des Kautschuks nahekommt.

Raumerfüllung längs der Faserachse und Intensitätsverhältnisse der diatropen Ebene sind also in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Anordnung.

Die Entfernung der Hauptvalenzketten voneinander beträgt in der einen Richtung 4.6 \AA , in der anderen 5.2 \AA , das sind Abstände, wie sie erfahrungsgemäß bei Molekülen, die durch Nebervalenzen aneinander gelagert sind, häufig vorkommen. Den besonders festen Zusammenhalt der Peptidketten aneinander möchten wir durch die hohe Assoziationskraft der $-\text{CO.NH}$ -Gruppe erklären, die sich in den Säure-amiden, besonders beim Formamid, in dessen hoher Verdampfungswärme, seinem hohen Siedepunkt und der hohen Dielektrizitätskonstante äußert.



Elementarkörper, schematisch

Raumgruppe V^1 (rhombisch).

Fig. 2.

Die Diagramme der verschiedenen Seiden sind nicht sehr punktreich, die Punkte sind recht unscharf, und der kontinuierliche Untergrund ist auch bei Verwendung von monochromatisierter Strahlung, wie eigene Versuche ergeben haben, sehr stark. Das letztere deutet darauf hin, daß der Anteil an kristallisierter Substanz geringer ist als bei der Cellulose; wir schätzen ihn aus dem Verhältnis der in einer Interferenz-Richtung abgebeugten zur diffus gestreuten Intensität zu etwa 40–60%. Man wird also auch hier wiederum eine Rindensubstanz und auch noch eine von den Krystalliten ganz unabhängige Kittsubstanz annehmen, wie dies schon von R. O. Herzog und Brill vorgeschlagen worden ist⁹⁾. Man hat überhaupt den Eindruck, als ob bei der Seide auch innerhalb der Krystallite ein geringeres Maß von kristallographischer Ordnung vorherrschte als bei der Cellulose oder beim stark gedehnten Kautschuk und könnte hierbei an „isomorphe“ Ersetzung von Glycyl durch Alanyl- oder andere Amino-säure-Reste und dergl. denken.

⁹⁾ R. O. Herzog, in verschiedenen Vorträgen; Brill, A. 434, 204 [1923].

Hierdurch würde die Seide überleiten zur Struktur von Kollagen und anderen Eiweißstoffen, deren Micellen vermutlich aus komplizierteren und wohl auch ungleichen Hauptvalenzketten aufgebaut sind und daher keine röntgenoptisch feststellbare Ordnung mehr besitzen.

301. Kurt H. Meyer und H. Mark: Über den Aufbau des Chitins.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Das Chitin zeigt, wie R. O. Herzog zuerst mitgeteilt¹⁾ und H. Gonell genauer untersucht hat²⁾, ein deutliches Faserdiagramm, das sowohl im allgemeinen Typus wie besonders in der Länge der Faserperiode, die 10.4 Å beträgt, dem der Cellulose verwandt ist. Da das Chitin als Baustein das einer Hexose nahestehende *N*-Acetyl-glucosamin oder richtiger einen Rest desselben enthält, da es ferner ähnliche biologische Funktionen wie Cellulose, nämlich die einer pflanzlichen und tierischen Gerüstsubstanz erfüllt, lag es nahe, nach einem ähnlichen Aufbau zu suchen. Wir haben dies schon in unserer Arbeit über Cellulose vorskizziert.

Wenn wir zunächst das vorliegende chemische Material sichten, so verzeichnen wir als erstes die Entdeckung des Glucosamins durch Ledderhose³⁾. Hr. B. Lepsius stellt uns hierüber liebenswürdigerweise folgende Zeilen zur Verfügung:

„Vor mehr als 50 Jahren war Georg Ledderhose mein Nachbar im Göttinger Laboratorium; es war im Jahre 1875. Sein Großvater, der alte Wöhler, hatte gut zu Mittag gegessen und brachte dem Medizin-Studenten im 2. Semester ein Paar große Hummerscheeren mit dem Auftrage, einmal zu untersuchen, was darin sei. Die Untersuchung nahm einen raschen Verlauf, denn als mein Freund die Substanz mit heißer, konz. Salzsäure extrahiert hatte, krystallisierte beim Erkalten ein prachtvoller Körper heraus, dessen Untersuchung nach wenigen Tagen beendet war und zur Freude des alten Herrn eine neue Körperklasse kennen lehrte. Ledderhose, dessen Vater in Straßburg unter Manteuffel Unterstaatssekretär war, ist dort ein bedeutender Arzt gewesen und ist vor etwa 2 Jahren in München gestorben.“

Wir erwähnen weiter die Feststellung von Brach⁴⁾, daß im Chitin auf einen Glucosamin-Rest eine Acetylgruppe kommt. Von Fränkel und Kelly⁵⁾ ist ferner gezeigt worden, daß man auch *N*-Acetyl-glucosamin als Spaltstück erhalten kann, womit der Nachweis erbracht ist, daß die Acetylgruppen an den Aminogruppen stehen. Daß mehrere Acetyl-glucosamin-Reste miteinander chemisch verknüpft sind, wird allgemein angenommen und durch die Unlöslichkeit und die mechanischen Eigenschaften des Chitins sichergestellt. Wir glauben, daß wohl mindestens 20 Acetyl-glucosamine miteinander verknüpft sein müssen, um durch ihre Assoziationskräfte die mechanischen Eigenschaften zu Stande zu bringen. Die naheliegende Annahme, daß die ringförmig als Amylenoxyde zu denkenden Reste miteinander

¹⁾ Naturwiss. **12**, 958 [1924].

²⁾ H. W. Gonell, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 18 [1926].

³⁾ Ledderhose, B. **9**, 1200 [1876].

⁴⁾ H. Brach, Biochem. Ztschr. **38**, 468 [1911].

⁵⁾ Fränkel und Kelly, Monatsh. Chem. **23**, 123 [1902].