

löslicher Erdalkalisalze des Cupri-Biurets gefällt werden. Auch schwer lösliche Erdalkalisalze des Nickel-Biurets können erhalten werden.

Barium-Cupri-Biuret: 1 g Biuret wurde in 5 ccm einer 4-n. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Kupferhydroxyd gesättigt, von ungelöstem Kupferhydroxyd durch Zentrifugen getrennt und mit 50 ccm einer 0.1-mol. Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Das innerhalb weniger Minuten krystallinisch ausfallende, rotgefärbte Barium-Cupri-Biuret wurde nach einstündigem Stehenlassen in Eiswasser unter Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator über verd. Kalilauge getrocknet.

0.1367 g Sbst.: 0.0553 g CO<sub>2</sub>, 0.0295 g H<sub>2</sub>O. — 0.0956 g Sbst.: 15.95 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.0723 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3515 g Sbst.: 0.0506 g Cu.

(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuBa + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 14.48, Ba 31.29, N 19.14, C 10.93, H 2.30.  
Gef. „ 14.40, „ 31.47, „ 18.98, „ 11.03, „ 2.41.

Barium-Nickel-Biuret: 2 g Biuret wurden in 100 ccm 0.1-mol. Barytlauge gelöst und mit sorgfältig ausgewaschenem, aus 0.7 g Nickel-sulfat-Hydrat durch Natronlauge gefälltem Nickelhydroxyd mehrere Stunden geschüttelt. Da die Lösung einen großen Überschuß von Biuret und Bariumhydroxyd enthielt, dürfte in dieser Zeit das Nickelhydroxyd quantitativ in das Komplexsalz übergegangen sein. Nach 24-stdg. Stehen wurde das entstandene, gelbe Barium-Nickel-Biuret unter Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator über Kalilauge getrocknet.

0.0554 g Sbst.: 0.0215 g CO<sub>2</sub>, 0.0160 g H<sub>2</sub>O. — 0.0590 g Sbst.: 9.02 ccm N (21°, 767 mm). — 0.0821 g Sbst.: 0.0404 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0497 g Ni-Dimethyl-glyoxim.

(C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBa + 4H<sub>2</sub>O. Ber. Ni 12.48, Ba 29.22, N 17.87, C 10.21, H 3.00.  
Gef. „ 12.30, „ 28.96, „ 17.62, „ 10.58, „ 3.23.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung der Versuche Mittel und Apparate zur Verfügung stellte, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

## 280. Wilhelm Traube und Hans Härtling: Zur Kenntnis des Seiden-Fibroins (Nach Versuchen von Vera Senftner und Sylvia Kell<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

Das Seiden-Fibroin gehört bekanntlich zu den die sog. Biuret-Reaktion gebenden Substanzen: löst man es in Alkalilauge, so nimmt diese alkalische Lösung auf Zufügung eines Tropfens einer Kupfersalz-Lösung, indem Kupfer in Lösung geht, eine zwiebelrote Färbung an. Stellt man den Versuch mit einer größeren Menge Fibroin an, und verwendet man zweckmäßiger an Stelle des Kupfersalzes das Hydroxyd des Kupfers, und

<sup>1)</sup> Die hier mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil ausführlicher in den Dissertationen von Vera Senftner und Sylvia Kell (Berlin 1932 und 1934) beschrieben. Die Untersuchung hat noch kein abschließendes Resultat geliefert; da wir aber an ihrer Fortführung durch äußere Umstände gehindert sind, so veröffentlichen wir die bis jetzt erzielten Ergebnisse, die vielleicht ein gewisses Interesse bieten.

zwar im Überschuß, so löst sich bei ständigem Schütteln allmählich so gut wie alles Fibroin auf. Aus der entstandenen, sehr dunkel rotvioletten Lösung läßt sich das Seiden-Fibroin, falls nicht zu lange Zeit nach seiner Auflösung vergangen ist, durch Säure-Zusatz wieder ausfällen. War man von einer abgewogenen Menge Fibroin ausgegangen, so konnte durch Bestimmung des Kupfer-Gehaltes der Lösung festgestellt werden, wieviel Seiden-Fibroin zur Lösung einer bestimmten Menge Kupferhydroxyd nötig ist. Aus einer größeren Versuchsreihe ergab sich, daß in der mit Kupferhydroxyd gesättigten Lösung auf ein Atom Cu = 0.064 g Cu durchschnittlich 0.3217 g Fibroin kommen. Das für unsere Versuche dienende Fibroin besaß einen Stickstoff-Gehalt von etwa 16.0%, woraus sich berechnet, daß in der obigen Lösung das Verhältnis Cu:N = 1.0:3.7 war.

Es gelingt nun, die im obigen Versuch entstehende Alkali-Kupfer-Verbindung des Fibroins durch Zufügen von Alkohol aus der Lösung abzuscheiden. Fügt man den Alkohol tropfenweise der kräftig gerührten, rotvioletten Lösung zu, so scheidet sich allmählich eine schleimige, dunkelviolett gefärbte Masse ab, die nach dem Abgießen der Mutterlauge durch Behandeln mit immer neuen Alkohol-Mengen schließlich erhärtet. Nach Abpressen auf Ton und darauffolgendem Trocknen im Exsiccator ist die Verbindung leicht zu pulvern. In dem so hergestellten, rotvioletten Pulver, wie man es sowohl bei Verwendung von Natron- als auch Kalilauge erhält, ist, wie sich aus mehrfach wiederholten Versuchen ergab, das Verhältnis Cu:Na(K):N = 1.0:1.8:3.8—4.0; das Verhältnis von Cu:N ist also in der festen Substanz annähernd dasselbe wie in der Lösung, aus der sie gewonnen wird.

Wie oben schon erwähnt wurde, kann man das Seiden-Fibroin aus der Lösung seiner Alkali-Kupfer-Verbindung durch Säure-Zusatz wiedergewinnen, und zwar annähernd quantitativ, wenn man die Auflösung des Fibroins beschleunigt und, sobald sie erfolgt ist, die Lösung ansäuert. Wartet man mit dem Säure-Zusatz einige Stunden, so ist die Ausfällung des Fibroins nicht mehr quantitativ, und sie vermindert sich weiter, je länger man mit dem Säure-Zusatz wartet. Das Fibroin geht, wie sich hieraus ergibt, in der Lösung offenbar in eine leicht lösliche Substanz über. Da die Isolierung dieser letzteren aus der viel Alkali enthaltenden Lösung mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde dem Versuch die folgende Ausführungs-Form gegeben, bei der an die Stelle der Alkalilauge kalt gesättigtes Barytwasser trat, und die damit die Isolierung der leicht löslichen, aus dem Fibroin entstehenden Substanzen sehr vereinfachte.

30 g luft-trocknes Seiden-Fibroin mit etwa 7.4% Feuchtigkeits-Gehalt wurden mit 8.0 g Kupferhydroxyd und 400 ccm einer 0.372-n. Barytlauge etwa 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt innerhalb welcher Zeit es bis auf geringe Reste — offenbar Verunreinigungen des Fibroins — in Lösung gegangen war. Ungelöst blieb auch ein Teil des Kupferhydroxyds, das immer im Überschuß angewendet wurde. Man überließ nun die entstandene Barium-Kupfer-Verbindung des Fibroins in der noch überschüssiges Bariumhydroxyd enthaltenden Lösung in gut verschlossener Flasche einige Wochen entweder bei Brutraum- oder Zimmer-Temperatur sich selbst und trennte dann die dunkle, klare<sup>a)</sup> Flüssigkeit vom Ungelösten. In diesem

<sup>a)</sup> Erst bei mehrmonatigem Stehen einer solchen Lösung scheidet sich ein allmählich sich vermehrender Niederschlag von Kupferoxydul ab.

Zeitpunkt schied die Flüssigkeit, die ihre Farbe nicht merklich geändert hatte, auf Zusatz verd. Salzsäure keinen Niederschlag mehr ab. Das in der Flüssigkeit gelöste Barium, dessen Menge bekannt war, wurde nun durch eine die berechnete um ein geringes überschreitende Schwefelsäure-Menge gefällt und die Lösung, ohne sie vom Bariumsulfat zu trennen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entkupfert. Dann wurde filtriert und der Bariumsulfat-Kupfersulfid-Niederschlag sehr gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde, nachdem man es von der geringen, in ihm enthaltenen Menge Schwefelsäure befreit hatte, zunächst auf dem Dampfbade auf ein kleines Volumen eingengt und schließlich im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure völlig zur Trockne gebracht. Bei letzterer Operation bläht sich der Rückstand stark auf und ist nach einigen Tagen in eine blasige, hellgelbe, nicht hygroskopische und leicht zu pulvernde Masse verwandelt. Das Gewicht dieser letzteren betrug 25.7 g, d. h. 92.5% des Gewichtes des angewandten Fibroins. Der Fehlbetrag von 7—8% des Gewichtes des Ausgangsmaterials hat seinen Ursprung zunächst in der Tatsache, daß dem der Hauptmenge nach aus Kupferhydroxyd bestehenden Rückstand, der beim Behandeln des Fibroins mit Barium- und Kupferhydroxyd verbleibt, immer eine gewisse Menge einer stickstoffarmen, organischen Verbindung — wohl einer Verunreinigung des Fibroins — anhaftet. Ferner enthält aber auch der Bariumsulfat-Kupfersulfid-Niederschlag trotz wiederholten Auswaschens stets nicht unerhebliche Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz, in der, den Analysen zufolge, das Verhältnis von N:C etwa das gleiche ist wie im Seiden-Fibroin und in dem aus letzterem im Versuch entstehenden löslichen Produkt, das, wie erwähnt, in über 90-proz. Ausbeute aus dem Fibroin gewonnen wird. Wir glauben hiernach annehmen zu können, daß das Fibroin so gut wie quantitativ im obigen Versuch eine Umwandlung erfährt. Das wasser-lösliche Produkt ist aller Wahrscheinlichkeit nach als ein Abbauprodukt des Fibroins anzusehen. Sein Stickstoff-Gehalt ist gegenüber dem des letzteren etwas gesteigert. Das Verhältnis N:C ist im wasser-löslichen Produkt 1.0:2.86; in dem als Ausgangsmaterial dienenden Fibroin wurde es zu 1.0:3.2 gefunden. Diese Anreicherung an Stickstoff ist nach dem oben Gesagten aber wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß dem von uns verwendeten Fibroin noch eine stickstoff-arme Substanz anhaftete, die bei dem Versuch nicht mit in Lösung ging.

Wenn es sich bei der wasser-löslichen Substanz offenbar um ein Abbauprodukt oder wahrscheinlicher um ein Gemisch verschiedener Abbauprodukte des Seiden-Fibroins handelt, so ist die Entstehung derselben nicht etwa ausschließlich auf die Alkali-Wirkung des Bariumhydroxyds zurückzuführen. Denn, wie Kontrollversuche zeigten, wird Fibroin durch kalt gesättigtes Barytwasser auch bei Brutraum-Temperatur innerhalb einiger Wochen nicht verändert bzw. abgebaut. Dies erfolgt erst unter Mitwirkung des Kupferhydroxyds. Das unter der Einwirkung des Bariumhydroxyds in das Fibroin-Molekül einwandernde Kupferhydroxyd<sup>3)</sup> lockert wahrscheinlich den Zusammenhalt gewisser Gruppen im Fibroin-Molekül, so daß nunmehr die hydrolysierende bzw. spaltende Wirkung des Baryts zur Geltung kommen kann.

<sup>3)</sup> Über den Mechanismus der in an Hydroxyl-Ionen reichen Medien erfolgenden Einwanderung des Kupferhydroxyds in die Moleküle der sog. cupriphilen Verbindungen, zu denen auch das Seiden-Fibroin gehört, vergleiche die voranstehende Abhandlung von W. Traube u. K. E. Stumpf.

Das wasser-lösliche<sup>4)</sup> Umwandlungsprodukt des Fibroins gibt noch intensiv die Biuret-Reaktion. Durch seine Wasser-Löslichkeit ist es deutlich vom Fibroin unterschieden; es ist aber sicherlich nicht einheitlich, wie aus seinem Verhalten gegen Methanol hervorgeht, in dem es nur teilweise löslich ist. 3 g der Substanz wurden mit 80 ccm Methanol während 45 Min. im Sieden erhalten und der sich nicht lösende Anteil nochmals mit 80 ccm siedenden Methanols ausgewaschen. Als die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht wurde, hinterblieben 1.22 g, d. h. 40.7% eines bereits in kaltem Methylalkohol löslichen Körpers. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich das in Methanol lösliche und das darin unlösliche Produkt, die beide die Biuret-Reaktion geben, nicht unerheblich voneinander.

Lösliche Substanz, getrocknet im Hochvakuum bei 100°:

0.1172 g Sbst.: 0.2046 g CO<sub>2</sub>. — 0.0721 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 762 mm). — Gef C 47.61, N 18.15; N:C = 1.0:3.06.

In Methanol nicht lösliche Substanz, getrocknet im Hochvakuum bei 100°:

0.1943 g Sbst.: 0.3221 g CO<sub>2</sub>. — 0.1365 g Sbst.: 20.7 ccm N (20°, 738 mm). — Gef C 45.21, N 16.69; N:C = 1.0:3.16.

Während Seiden-Fibroin, wenn man es in feiner Verteilung in absol. Alkohol suspendiert, beim darauffolgenden Sättigen des Alkohols mit Chlorwasserstoff nicht in Lösung geht, verhält sich das, wie oben gesagt, nicht einheitliche, wasser-lösliche Umwandlungsprodukt des Fibroins ganz anders. Übergießt man die Substanz mit der 15-fachen Gewichtsmenge Äthylalkohol, so geht sie beim Einleiten von Chlorwasserstoff vollständig in Lösung. Die entstandene Lösung gibt unmittelbar nach Auflösung der Substanz noch intensiv die Biuret-Reaktion. Überläßt man aber die Lösung 1—2 Tage sich selbst, so erhält man nach Zusatz von Kupfersalz und überschüssiger Lauge nicht mehr eine zwiebelrote, sondern eine tief blaue Lösung, was auf einen weiteren Abbau — vielleicht bis zu Aminosäuren — der Substanz schließen läßt.

---

4) Hatte man das Fibroin nicht lange genug der abbauenden Einwirkung des Barium- und Kupferhydroxyds ausgesetzt, so kam es vor, daß das Umwandlungsprodukt nach seiner Trocknung nicht mehr klar wasser-löslich war; der nicht in Wasser lösliche Anteil war aber nie sehr erheblich.