

158. H. Staudinger und H. v. Becker: Über hochpolymere Verbindungen, 157. Mittel.¹⁾: Viscositäts-Messungen an Aminosäuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 16. März 1937.)

Auf Grund der Arbeiten von Emil Fischer²⁾ ist bekannt, daß im Eiweiß Aminosäuren polypeptidartig gebunden sind; man nimmt an, daß durch derartige Bindungen sich lange Ketten aufbauen. Bekanntlich existieren zwei Gruppen von Eiweiß-Verbindungen, die eine mit kugelförmigen, die andere mit langgestreckten Teilchen. Bei den ersteren können nicht lange kettenförmige Makromoleküle vorliegen, sondern es handelt sich um dreidimensionale Makromoleküle von noch unbekannter Bauart³⁾. Bei der zweiten Gruppe, den zu den Linearkolloiden gehörenden Eiweißstoffen, können möglicherweise die Teilchen in Lösung langgestreckte Polypeptidketten sein. In diesem Fall könnte man versuchen, aus Viscositäts-Messungen die Länge dieser Ketten zu ermitteln, ähnlich wie dies bei Kautschuk und Cellulose möglich ist⁴⁾. Natürlich müßten die Messungen unter solchen Bedingungen vorgenommen werden, daß sich diese heteropolaren Molekülkolloide wie homöopolare verhalten, also in Lösungen mit großem Elektrolytzusatz.

Bevor nun solche komplizierten Untersuchungen in Angriff genommen werden können, wurde an einfachen Aminosäuren und ihren Derivaten, die polypeptidartige Bindungen aufweisen, geprüft, ob hier einfache Zusammenhänge zwischen Kettenlänge und der Viscosität verdünnter Lösungen bestehen. Wir beschäftigten uns deshalb mit Viscositäts-Messungen an acylierten Aminosäuren, ihren Estern und an Estern acylierter Dipeptide. Da kurzkettenige Verbindungen zu derartigen Untersuchungen nicht geeignet sind, führten wir in allen Fällen längere Fettsäure-Reste in die Aminogruppe ein und untersuchten die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Kettenlänge dieser fadenförmigen Moleküle.

Herstellung des Ausgangsmaterials.

Zu den nachstehenden Untersuchungen wurde vom Glykokoll bzw. dessen Äthylester, vom Sarkosin und seinem Äthylester, ferner vom Alanin und endlich vom Glycyl-glycin-äthylester ausgegangen. Zur Herstellung langkettiger Verbindungen wurden in die freien Aminogruppen Lauryl-, Myristyl-, hauptsächlich aber Palmityl- und Stearyl-Reste eingeführt.

Acylierte Aminosäure-ester: Derartige Produkte sind von E. Abderhalden⁵⁾ und P. Karrer⁶⁾ hergestellt worden, die die freien Aminosäure-ester mit Säurechloriden in Chloroform bzw. Äther umsetzten. Bequemer kann man diese Produkte durch Umsetzung der Aminosäure-ester-Chlorhydrate mit Säurechloriden unter Pyridinzusatz erhalten. In einem Schütteltrichter wird ein Mol. Aminosäure-ester-Chlorhydrat mit etwa 20 Tln. Chloroform übergossen. Nach Zugabe von 2 Mol. Pyridin wird unter kräftigem Schütteln langsam 1 Mol. Säurechlorid zugesetzt, wobei unter Erwärmung

¹⁾ 156. Mittel. voranstehend.

²⁾ Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, Berlin 1906.

³⁾ Auch diese enthalten natürlich die Aminosäure-Reste polypeptidartig gebunden.

⁴⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932), im folgenden als „Buch“ zitiert.

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **65**, 61 [1910].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **8**, 205 [1925].

Umsetzung eintritt. Nach beendeter Reaktion wird durch Schütteln mit verd. Salzsäure und mit Wasser das Pyridin entfernt. Die verhältnismäßig schwerlöslichen Acyl-glycin-äthylester werden aus Äthylalkohol oder Aceton umkrystallisiert, die Acyl-sarkosin-äthylester, die bei Zimmertemperatur in fast allen Lösungsmitteln leichtlöslich sind, werden bei -20° aus Aceton oder Petroläther erhalten.

Analysen der acylierten Aminosäure-ester.

	ber.			gef.		
	C	H	N	C	H	N
Glycin-äthylester						
Lauryl-	67.31	10.93	4.91	67.76	10.89	5.34
Myristyl-	68.95	11.26	4.47	69.16	10.87	4.72
Palmityl-	70.32	11.52	4.10	70.36	11.47	4.55
Stearyl-	71.48	11.74	3.79	71.90	11.12	4.11
Sarkosin-äthylester						
Palmityl-	70.92	11.63	3.94	71.67	11.76	3.82
Stearyl-	71.99	11.83	3.65	71.88	11.61	3.27
Glycyl-glycin-äthylester						
Lauryl-	63.10	10.01	8.19	63.51	9.87	8.43
Myristyl-	64.81	10.34	7.57	64.86	10.04	7.65
Palmityl-	66.27	10.63	7.03	66.50	10.58	7.27
Stearyl-	67.54	10.87	6.57	67.23	10.77	6.89

Acylierte Aminosäuren: Diese Verbindungen wurden nach den Methoden von S. Bondi⁷⁾, E. Abderhalden⁸⁾ und G. Izar⁹⁾ hergestellt. Die Lösungen der Aminosäuren in Natronlauge werden mit Säurechloriden umgesetzt; die abfiltrierten Natriumsalze werden in heißem Wasser gelöst und durch Salzsäure die freien Säuren ausgeschieden. Die schwerlöslichen Glycin- und Alanin-Derivate werden aus Benzol bzw. Aceton umkrystallisiert, die leichtlöslichen Sarkosin-Derivate aus der ätherischen Lösung mit Petroläther ausgefällt.

Analysen der acylierten Aminosäuren.

	ber.			gef.		
	C	H	N	C	H	N
Glycin						
Lauryl-	65.31	10.58	5.45	65.78	10.54	5.20
Myristyl-	67.31	10.93	4.91	67.24	10.50	5.17
Palmityl-	68.95	11.26	4.47	69.37	11.26	4.75
Stearyl-	70.32	11.52	4.10	70.55	11.50	4.84
Sarkosin						
Palmityl-	69.66	11.40	4.28	70.04	11.05	4.36
Stearyl-	70.92	11.63	3.94	71.00	11.33	3.94
Alanin						
Palmityl-	69.66	11.40	4.28	69.83	10.86	4.22
Stearyl-	70.92	11.63	3.94	71.18	11.47	4.08

⁷⁾ Biochem. Ztschr. **17**, 543, 553 [1909].

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **65**, 61 [1910].

⁹⁾ Biochem. Ztschr. **40**, 390 [1912].

Physikalisches Verhalten der acylierten Aminosäuren und ihrer Ester.

Über die Löslichkeit der Palmityl- bzw. Stearyl-Derivate der Aminosäure-ester und der freien Aminosäuren gibt Tab. 1 Aufschluß.

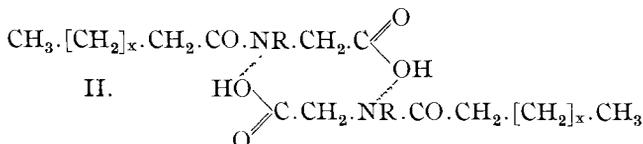
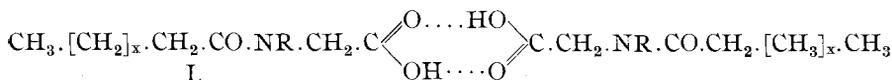
Tabelle 1.

Löslichkeit der Palmityl- bzw. Stearyl-Derivate bei Zimmertemperatur.

Palmityl- bzw. Stearyl-	Benzol	CCl ₄	CHCl ₃	Pyridin	Äther	Aceton
glycin-äthylester	I	I	II	II	unl	unl
sarkosin-äthylester	II	II	II	II	II	II
glycyl-glycin-äthylester	unl	unl	I	I	unl	unl
glycin	unl	unl	unl	II	unl	unl
sarkosin	II	I	II	II	II	II
alanin	unl	unl	unl	II	unl	unl

(II = leichtlöslich; I = löslich; unl = unlöslich.)

Während die acylierten Glycinester in einer Reihe organischer Lösungsmittel löslich sind, sind die acylierten Glycine außer in Pyridin vollständig unlöslich. Dagegen sind die Sarkosin-Derivate in organischen Lösungsmitteln leichtlöslich. Es liegen in letzteren Lösungen nicht einfache Moleküle vor, sondern koordinative Moleküle wie in den Lösungen der Fettsäuren¹⁰⁾. Diese Doppelmoleküle der acylierten Aminosäuren sind voraussichtlich nicht nach Formel I, wie die Fettsäuremoleküle, vielmehr nach Formel II zu schreiben; denn es ist wahrscheinlich, daß die Aminoreste sich mit den Carboxylgruppen koordinativ absättigen. Formel II steht auch mit den Ergebnissen der Viscositäts-Messungen an diesen Lösungen in Übereinstimmung.



Überraschend ist die große Löslichkeit der acylierten Sarkosine und ihrer Ester im Vergleich zu der der Glycin-Derivate¹¹⁾; dies ist auf die seiteständigen Methylgruppen in den Molekülen zurückzuführen. Auch bei Pa-

¹⁰⁾ A. Müller, Journ. chem. Soc. London **1923**, 2043; A. Müller u. G. Shearer, Journ. chem. Soc. London **1923**, 3156; M. Trautz u. W. Moschel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **155**, 13 [1926]; G. Briegleb, Ztschr. physik. Chem. [B] **10**, 205 [1930]; H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physik. Chem. [A] **158**, 35 [1932].

¹¹⁾ Die Na-Salze haben seifenartigen Charakter; Verwendung des Stearyl-sarkosins als Weichmachungsmittel für Kunstseide: Dtsch. Reichs-Pat. 550905.

raffinen beobachtet man einen ähnlichen Einfluß von seitenständigen Methylgruppen: die höhermolekularen normalen Paraffine sind unlöslich, während die methylsubstituierten, z. B. Hydrokautschuk, sich leicht in organischen Lösungsmitteln auflösen¹²⁾. Auffallend ist dabei nur, daß die Alanin-Derivate, trotz der seitenständigen Methylgruppen, wie die Glycin-Derivate sehr schwer löslich sind.

Bei dieser Gruppe von Verbindungen besitzen wie in anderen Fällen¹³⁾ die leichter löslichen Verbindungen, also die Sarkosin-Derivate, einen tieferen Schmelzpunkt als die schwer löslichen, die Glycin-Derivate. In der Reihe der Glycin-äthylester steigt der Schmelzpunkt vom Lauryl- zum Stearyl-Derivat regelmäßig an. In der Reihe der Glycyl-glycin-äthylester hat dagegen eine Vergrößerung des organischen Restes keinen erheblichen Einfluß auf den Schmelzpunkt (Tab. 2 u. 3).

Tabelle 2.
Schmelzpunkt von acylierten Aminosäure-äthylestern.

	-glycin- äthylester	-sarkosin- äthylester	-glycyl-glycin- äthylester
Lauryl-	61.5 ¹⁴⁾	---	132
Myristyl-	70	—	133
Palmityl-	77.5 ¹⁵⁾	33.5 ¹⁶⁾	133.5
Stearyl-	82.5	35—37	134

Tabelle 3.
Schmelzpunkte von acylierten Aminosäuren.

	-glycin	-sarkosin	-alanin
Lauryl-	119.5 ¹⁷⁾	---	---
Myristyl-	122	—	—
Palmityl-	123.5 ¹⁸⁾	61.5	113 ²⁰⁾
Stearyl-	124.5 ¹⁹⁾	67—68	113.5 ²¹⁾

Viscositäts-Messungen an Acyl-Aminosäure-estern in verschiedenen Lösungsmitteln.

Viscositäts-Messungen wurden in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Pyridin vorgenommen. Wenn für diese fadenförmigen Aminosäure-ester dieselben Beziehungen zwischen Viscosität und Kettengliederzahl be-

¹²⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* **15**, 221 [1932]; „Buch“, S. 35.

¹³⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, l. c.; H. Staudinger u. F. Staiger, *B.* **68**, 707 [1935]. ¹⁴⁾ Karrer: 62°.

¹⁵⁾ Karrer: 80°; Abderhalden: 80—85°.

¹⁶⁾ Erstarrte Schmelze unter 30°. ¹⁷⁾ Bondi: 117.5°; Izar: 117.5°.

¹⁸⁾ Bondi: 121°; Abderhalden: 125° (korr.); Izar: 121°.

¹⁹⁾ Abderhalden: 155° (unkorr.); Izar: 145°.

²⁰⁾ Bondi: 106°; Abderhalden: *d*-Produkt 110°; Izar: *d*-Produkt 106°.

²¹⁾ Abderhalden: *d*-Produkt 105—108°; Izar: *d*-Produkt 106°.

stehen würden wie für Kohlenwasserstoffe und aliphatische Ester, dann müßte sich die spezif. Viscosität der Lösungen nach folgender Gleichung (1) berechnen lassen²²⁾.

$$\eta_{sp}(1,4\%) = n \cdot y \quad (1)$$

n ist dabei die Kettengliederzahl, y die spezif. Viscosität eines Kettengliedes in verschiedenen Lösungsmitteln. Der y -Wert ist von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden; es wurden für die Berechnung die durch Viscositäts-Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen ermittelten Werte benutzt²³⁾.

Tabelle 4.

y-Werte bei 20°.			
Benzol	$1,3 \times 10^{-3}$	Chloroform ²⁴⁾	$1,5 \times 10^{-3}$
Tetrachlorkohlenstoff	$1,5 \times 10^{-3}$	Pyridin ²⁵⁾	$1,0 \times 10^{-3}$

Die Viscositäts-Messungen wurden sowohl bei 20° wie auch bei 60° durchgeführt. Bei 60° ist die Viscosität wie bei allen diesen Verbindungen geringer als bei 20°. Die Temperaturabhängigkeit, also der Koeffizient $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$, ist bei Benzol geringer als bei Tetrachlorkohlenstoff; dies wurde auch schon in anderen Fällen beobachtet²⁶⁾. Nach den folgenden Tabellen steigt in jeder Reihe die spezif. Viscosität mit zunehmender Kettenlänge annähernd proportional der Länge an. Vergleicht man aber die nach Gleichung (1) berechneten Werte mit den gefundenen, so sind letztere beträchtlich höher. Die Differenz der berechneten und gefundenen Werte ist für ein Lösungsmittel ungefähr gleich, dagegen in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden, und zwar in Chloroform und Pyridin höher als in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Die gleichen Erfahrungen wie bei den Acyl-glycin-estern wurden auch bei den Acyl-sarkosin-estern gemacht. Auch hier ist die nach Gleichung (1) berechnete Viscosität der Lösung geringer als die experimentell gefundene. Die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten ist ungefähr dieselbe wie bei den Acyl-glycin-äthylestern, und ebenso ist die Temperaturabhängigkeit ungefähr die gleiche.

Viscositäts-Messungen an Acyl-glycyl-glycin-äthylestern konnten nur in Chloroform und Pyridin ausgeführt werden, da diese Ester in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sehr wenig löslich sind.

²²⁾ „Buch“, S. 60; H. Staudinger, Ztschr. physik. Chem. [A] **153**, 391 [1931]; H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. **40**, 434 [1934]; H. Staudinger, Naturwiss. **22**, 65, 84 [1934].

²³⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 719 [1935].

²⁴⁾ Dieser Wert schwankt mit dem Alkoholgehalt des Chloroforms; bei diesen Untersuchungen wurde alkoholfreies Chloroform benutzt.

²⁵⁾ Dieser Wert ist noch nicht genau bestimmt.

²⁶⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 707 [1935]; H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. **68**, 727 [1935].

Tabelle 5.

Viscositäts-Messungen an Acyl-glycin-äthylestern in verschiedenen Lösungsmitteln.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4 %) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Benzol $y = 1.3 \times 10^{-3}$							
Lauryl-glycin-äthylester	18	2.860	1.0650	0.0318	0.0234	8.4	0.86
	18	2.809	1.0636	0.0317	0.0234	8.3	0.86
Myristyl-glycin-äthylester	20	2.839	1.0674	0.0332	0.0260	7.2	0.85
	20	2.836	1.0669	0.0330	0.0260	7.0	0.84
Palmityl-glycin-äthylester	22	2.817	1.0751	0.0373	0.0286	8.7	0.85
	22	2.800	1.0746	0.0373	0.0286	8.7	0.84
Stearyl-glycin-äthylester	24	2.030	1.0556	0.0383	0.0312	7.1	0.85
	24	1.868	1.0502	0.0376	0.0312	6.4	0.89
Mittel: etwa						8.0	
Tetrachlorkohlenstoff ²⁷⁾ $y = 1.5 \times 10^{-3}$							
Lauryl-glycin-äthylester	18	2.800	1.0749	0.0375	0.0270	10.5	0.76
	18	2.673	1.0681	0.0357	0.0270	8.7	0.76
Myristyl-glycin-äthylester	20	2.800	1.0817	0.0409	0.0300	10.9	0.78
	20	2.212	1.0611	0.0387	0.0300	8.7	0.79
Palmityl-glycin-äthylester	22	2.800	1.0822	0.0411	0.0330	8.1	—
	22	2.740	1.0857	0.0438	0.0330	10.8	0.78
Mittel: etwa						9.5	
Chloroform $y = 1.5 \times 10^{-3}$							
Lauryl-glycin-äthylester	18	2.805	1.0826	0.0412	0.0270	14.2	0.85
	18	2.800	1.0814	0.0407	0.0270	13.7	—
Myristyl-glycin-äthylester	20	2.806	1.0899	0.0449	0.0300	14.9	0.82
Palmityl-glycin-äthylester	22	2.807	1.0945	0.0471	0.0330	14.1	0.82
Stearyl-glycin-äthylester	24	2.808	1.0973	0.0485	0.0360	12.5	0.81
Mittel: etwa						14.0	
Pyridin $y = 1.0 \times 10^{-3}$							
Lauryl-glycin-äthylester	18	2.809	1.0630	0.0314	0.0180	13.4	0.84
	18	2.800	1.0630	0.0315	0.0180	13.5	—
	18	2.789	1.0624	0.0313	0.0180	13.3	0.83
Myristyl-glycin-äthylester	20	2.808	1.0670	0.0334	0.0200	13.4	0.85
Palmityl-glycin-äthylester	22	2.832	1.0727	0.0359	0.0220	13.9	0.84
	22	2.800	1.0752	0.0376	0.0220	15.6	—
	22	2.795	1.0716	0.0359	0.0220	13.9	0.85
Stearyl-glycin-äthylester	24	2.819	1.0752	0.0374	0.0240	13.4	0.85
	24	2.803	1.0760	0.0380	0.0240	14.0	0.87
	24	2.800	1.0802	0.0401	0.0240	16.1	—
Mittel: etwa						14.0	

²⁷⁾ Der Stearyl-glycin-äthylester ist in Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich und wurde deshalb in diesem Lösungsmittel nicht untersucht.

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an Acyl-sarkosin-äthylestern in verschiedenen Lösungsmitteln.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Benzol $y = 1.3 \times 10^{-3}$.							
Palmityl-sarkosin- äthylester	22	2.811	1.0732	0.0365	0.0286	7.9	0.85
	22	2.800	1.0770	0.0385	0.0286	9.9	—
	22	2.800	1.0754	0.0377	0.0286	9.1	—
Stearyl-sarkosin- äthylester	24	2.800	1.0762	0.0381	0.0312	6.9	—
	24	2.800	1.0760	0.0380	0.0312	6.8	—
Mittel: etwa						8.0	
Tetrachlorkohlenstoff $y = 1.5 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin- äthylester	22	2.815	1.0857	0.0426	0.0330	9.6	0.80
	22	2.800	1.0866	0.0433	0.0330	10.3	—
Stearyl-sarkosin- äthylester	24	2.800	1.0868	0.0434	0.0360	7.4	—
Mittel: etwa						9.0	
Chloroform $y = 1.5 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin- äthylester	22	2.800	1.0962	0.0481	0.0330	15.1	0.84
	22	2.800	1.0950	0.0475	0.0330	14.5	—
	22	2.800	1.0934	0.0467	0.0330	13.7	—
Stearyl-sarkosin- äthylester	24	2.800	1.0962	0.0481	0.0360	12.1	—
	24	2.800	1.0938	0.0469	0.0360	10.9	—
Mittel: etwa						13.0	
Pyridin $y = 1.0 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin- äthylester	22	2.814	1.0684	0.0340	0.0220	12.0	0.85
	22	2.800	1.0674	0.0337	0.0220	11.7	—
Stearyl-sarkosin- äthylester	24	2.804	1.0665	0.0332	0.0240	9.2	0.89
	24	2.800	1.0672	0.0336	0.0240	9.6	0.88
	24	2.800	1.0682	0.0341	0.0240	10.1	—
Mittel: etwa						10.5	

Tabelle 7.

Viscositäts-Messungen an Acyl-glycyl-glycin-äthylestern in verschiedenen Lösungsmitteln²⁸⁾.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Chloroform $y = 1.5 \times 10^{-3}$.							
Lauryl-glycyl-glycin- äthylester	21	1.392	1.0597	0.0600	0.0315	28.5	0.77
	21	1.392	1.0570	0.0573	0.0315	25.8	0.77
Myristyl-glycyl-glycin- äthylester	23	1.335	1.0616	0.0646	0.0345	30.1	0.75
	23	1.326	1.0653	0.0690	0.0345	34.5	—
Palmityl-glycyl-glycin- äthylester	25	1.052	1.0484	0.0644	0.0375	26.9	0.63
	25	1.052	1.0466	0.0620	0.0375	24.5	0.66
Mittel: etwa						28	

für eine CO-NH-Gruppe = 14

²⁸⁾ Das Stearyl-Derivat ist so schwerlöslich, daß an ihm keine Viscositätsmessungen ausgeführt wurden.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4 %)		Differenz $\times 10^3$	$\eta_{sp}^{60^\circ}$ $\eta_{sp}^{20^\circ}$
				bei 20° gef.	ber.		
Pyridin $y = 1.0 \times 10^{-3}$							
Lauryl-glycyl-glycin- äthylester	21	1.418	1.0487	0.0481	0.0210	27.1	0.73
Myristyl-glycyl-glycin- äthylester	23	1.414	1.0570	0.0564	0.0230	33.4	0.66
	23	1.027	1.0383	0.0522	0.0230	29.2	0.71

Mittel: etwa 30
für eine CO-NH-Gruppe = 15

Die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten ist hier annähernd doppelt so groß wie bei den Acyl-glycin-äthylestern; danach hat jede Säureamidgruppe einen bestimmten viscositätserhöhenden Einfluß.

Schon in einer früheren Arbeit wurde auch bei Säureamiden²⁹⁾ festgestellt, daß die nach Gleichung (1) berechneten Werte für die spezif. Viscosität 1.4-proz. Lösungen weit geringer sind als die gefundenen. Die bei allen Verbindungen mit einer CO-NH-Gruppe auftretende Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Wert der spezif. Viscosität der 1.4-proz. Lösung kann man als Inkrement der Säureamidgruppe bezeichnen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß dieses Inkrement bei verschiedenen Säureamid-Derivaten in einem bestimmten Lösungsmittel nicht stark voneinander abweicht.

Tabelle 8.

Inkmente für die Polypeptidbindung $\times 10^3$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

	C_6H_6	CCl_4	$CHCl_3$	Pyridin
Acyl-glycin-äthylester	8.0	9.5	14.0	14.0
Acyl-sarkosin-äthylester	8.0	9.0	13.0	10.5
Acyl-glycyl-glycin-äthylester	—	—	14	15
Pettsäure-dimethylamide ²⁹⁾	5.5	7	13.5	—

Danach läßt sich die spezif. Viscosität eines Acyl-glycin-äthylesters z. B. in Benzol nach folgender Gleichung berechnen:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot 1.3 \times 10^{-3} + 8.0 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Dieser viscositätserhöhende Einfluß der Säureamidgruppe kann folgende Ursache haben. Bei rein homöopolaren Verbindungen mit Fadenmolekülen, bei Kohlenwasserstoffen und Estern, läßt sich die spezif. Viscosität aus der Kettenlänge nach Gleichung (1) berechnen. Die Viscosität dieser Lösungen ist weitgehend unabhängig vom Bau der gelösten Fadenmoleküle; sie ist wesent-

²⁹⁾ H. Staudinger u. K. Rössler, B. 69, 61 [1936].

lich von ihrer Länge bestimmt³⁰⁾. Bei heteropolaren Molekülkolloiden hängt dagegen die Viscosität einer Lösung von Fadenmolekülen nicht nur von ihrer Länge, sondern auch in hohem Maße von der elektrischen Ladung der Ionen ab. Die Säureamid-Derivate endlich haben nicht rein homöopolaren Charakter, die Säureamidgruppe ist ein starker Dipol. So kann man annehmen, daß die Säureamid-Derivate Lösungsmittel-Moleküle stärker als rein homöopolare Verbindungen binden, und daß darauf der viscositäts-erhöhende Einfluß der CO—NH-Gruppe beruht.

Viscositäts-Messungen an Acyl-Aminosäuren.

Viscositäts-Messungen in homöopolaren Lösungsmitteln.

Wie schon früher ausgeführt, sind die Acyl-glycine und Acyl-alanine in homöopolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Sarkosin-Derivate dagegen sind in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leichtlöslich. Wie die gewöhnlichen Fettsäuren, so liegen auch diese Aminosäuren in Lösung als koordinative Doppelmoleküle vor. Zur Berechnung der spezif. Viscosität ist außer der Kettengliederzahl der Doppelmoleküle auch zweimal das Inkrement für die Säureamidgruppe hinzuzuaddieren.

Nimmt man nun an, daß die Doppelmoleküle der Aminosäuren die Formel I besitzen, daß sich also die COOH-Gruppen zweier Moleküle zusammengelagert haben, dann ist die berechnete spezif. Viscosität der Lösung höher als die gefundene. Macht man dagegen die auch im chemischen Sinne wahrscheinliche Annahme, daß die COOH-Gruppe des einen Moleküls sich mit der Säureamidgruppe des zweiten Moleküls koordinativ absättigt, daß also die koordinativen Moleküle nach Formel II gebaut sind, und berechnet hiernach die spezif. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung, natürlich unter Zuzählung des doppelten Inkrementes für die Säureamidgruppe, so stimmt die beobachtete Viscosität mit der berechneten gut überein.

Tabelle 9.

Viscositäts-Messungen an Acyl-sarkosinen in verschiedenen Lösungsmitteln.
 η_{sp} (1.4%) berechnet nach Formel I.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Benzol $y = 1.3 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin	40	2.809	1.1191	0.0594	0.0680	—8.6	0.79
	40	2.800	1.1228	0.0614	0.0680	—6.6	—
	40	2.800	1.1230	0.0615	0.0680	—6.5	—
Stearyl-sarkosin	44	2.800	1.1312	0.0656	0.0732	—7.6	—
	44	2.800	1.1292	0.0646	0.0732	—8.6	—
Tetrachlorkohlenstoff $y = 1.5 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin	40	2.800	1.1428	0.0714	0.0780	—6.6	0.82
	40	2.800	1.1432	0.0716	0.0780	—6.4	—
Stearyl-sarkosin	44	2.600	1.1360	0.0732	0.0840	—10.8	—
	44	2.000	1.1035	0.0725	0.0840	—11.5	—

³⁰⁾ Vorausgesetzt, daß ein und dasselbe Lösungsmittel verwandt wird.

Tabelle 10.

Viscositäts-Messungen an Acyl-sarkosinen in verschiedenen Lösungsmitteln.
 η_{sp} (1.4%) berechnet nach Formel II.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diffe- renz $\times 10^3$	η_{sp} 60° η_{sp} 20°
				gef.	ber.		
Benzol $y = 1.3 \times 10^{-3}$							
Palmityl-sarkosin	35	2.809	1.1191	0.0594	0.0615	-2.1	0.79
	35	2.800	1.1228	0.0614	0.0615	-0.1	—
	35	2.800	1.1230	0.0615	0.0615	0.0	—
Stearyl-sarkosin	39	2.800	1.1312	0.0656	0.0667	-1.1	—
	39	2.800	1.1292	0.0646	0.0667	-2.1	—
Tetrachlorkohlenstoff	$y = 1.5 \times 10^{-3}$						
Palmityl-sarkosin	35	2.800	1.1428	0.0714	0.0705	+0.9	0.82
	35	2.800	1.1432	0.0716	0.0705	+1.1	—
Stearyl-sarkosin	39	2.600	1.1360	0.0732	0.0765	-3.3	—
	39	2.000	1.1035	0.0725	0.0765	-4.0	—

Viscositäts-Messungen in Pyridin.

Die Acyl-glycine und Acyl-alanine sind, wie erwähnt, in homöopolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich; es lassen sich von ihnen nur Lösungen in Pyridin herstellen. In diesem Lösungsmittel sind die Säuren als Pyridin-salze gelöst. Wie schon früher ausgeführt³¹⁾, sind solche Lösungen beträchtlich höherviscos als sich für Lösungen der einfachen Moleküle berechnet. Die Differenz zwischen der gefundenen spezif. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung und der für das einfache Molekül berechneten ist der Viscositäts-Beitrag der Pyridiniumsalzgruppe. In der früheren Arbeit wurde dieses Inkrement zu 25×10^{-3} ermittelt. Dieses Inkrement für den Pyridiniumrest wurde durch Viscositäts-Messungen an Lösungen von Palmitin- und Stearinsäure in Pyridin nochmals bestimmt und im Durchschnitt 21.3×10^{-3} gefunden.

Tabelle 11.

Viscositäts-Messungen an Fettsäuren in Pyridin.
 $y = 1.0 \times 10^{-3}$.

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diffe- renz $\times 10^3$
				gef.	ber.	
Palmitinsäure	17	2.800	1.0754	0.0377	0.0170	20.7
	17	2.800	1.0772	0.0386	0.0170	21.6
Stearinsäure	19	2.800	1.0806	0.0403	0.0190	21.3
	19	2.800	1.0810	0.0405	0.0190	21.5

Mittel: 21.3

³¹⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physik. Chem. [A] 158, 35 [1932].

Zur Berechnung der Viscosität von Acyl-Aminosäuren in Pyridin muß also dieser Viscositätsbetrag addiert werden. Es berechnet sich also die Viscosität einer Lösung nach folgender Gleichung:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = n \cdot y + \text{Inkr. Säureamidgruppe} + \text{Inkr. Pyridinsalzgruppe} \quad (3)$$

$$(14.0 \text{ bzw. } 10.5 \times 10^{-3}) \quad (21.3 \times 10^{-3})$$

n ist dabei die Kettengliederzahl des einfachen Moleküls (Pyridinrest ausgenommen). Bei Acyl-glycinen stimmt die beobachtete Viscosität mit der nach Gleichung 3 berechneten überein.

Tabelle 12.
Viscositäts-Messungen an Acyl-glycinen in Pyridin.
 $y = 1.0 \times 10^{-3}$; Inkr. Säureamidgruppe = 14.0×10^{-3} .

	n	$c \%$	η_r	$\eta_{sp} (1.4\%)$ bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Lauryl-glycin	16	2.819	1.1040	0.0517	0.0513	+0.4	0.84
	16	2.800	1.1012	0.0506	0.0513	-0.7	—
	16	2.800	1.1016	0.0508	0.0513	-0.5	—
Myristyl-glycin	18	2.800	1.1046	0.0523	0.0533	-1.0	—
	18	2.800	1.1042	0.0521	0.0533	-1.2	—
	18	2.782	1.1051	0.0529	0.0533	-0.4	0.85
Palmityl-glycin	20	2.808	1.1075	0.0536	0.0553	-1.7	0.84
	20	2.800	1.1072	0.0536	0.0553	-1.7	—
	20	2.800	1.1068	0.0534	0.0553	-1.9	—
Stearyl-glycin	22	2.836	1.1154	0.0570	0.0573	-0.3	0.83
	22	2.800	1.1172	0.0586	0.0573	+1.3	—
	22	2.800	1.1156	0.0578	0.0573	+0.5	—

Mittlere Abweichung: -0.6

Bei Acyl-sarkosinen und Acyl-alaninen ist der berechnete Wert dagegen um 6—10% niedriger als der gefundene. Eine Erklärung für diese Abweichung läßt sich noch nicht geben.

Tabelle 13.
Viscositäts-Messungen an Acyl-sarkosinen in Pyridin.
 $y = 1.0 \times 10^{-3}$; Inkr. Säureamidgruppe = 10.5×10^{-3} .

	n	$c \%$	η_r	$\eta_{sp} (1.4\%)$ bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Palmityl-sarkosin	20	2.814	1.0953	0.0474	0.0518	-4.4	0.85
	20	2.800	1.0952	0.0476	0.0518	-4.2	—
	20	2.800	1.0948	0.0474	0.0518	-4.4	—
Stearyl-sarkosin	22	2.800	1.0986	0.0493	0.0538	-4.5	—
	22	2.800	1.0982	0.0491	0.0538	-4.7	—
	22	2.800	1.0990	0.0495	0.0538	-4.3	—

Mittlere Abweichung: -4.4

Tabelle 14.
Viscositäts-Messungen an Acyl-alaninen in Pyridin.
 $\eta = 1.0 \times 10^{-3}$; Inkr. Säureamidgruppe = 14.0×10^{-3} .

	n	c %	η_r	η_{sp} (1.4 %) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	η_{sp} 60° η_{sp} 20°
				gef.	ber.		
Palmityl-alanin	20	2.800	1.1050	0.0525	0.0553	—2.8	—
	20	2.800	1.1052	0.0526	0.0553	—2.7	—
	20	2.800	1.1034	0.0517	0.0553	—3.6	—
Stearyl-alanin	22	2.812	1.1083	0.0539	0.0573	—3.4	0.85
	22	2.804	1.1051	0.0525	0.0573	—4.8	0.85
	22	2.800	1.1094	0.0547	0.0573	—2.6	—

Mittlere Abweichung: —3.3

Die vorstehenden Versuche lassen erkennen, daß bei acylierten Aminosäuren und ihren Estern nicht dieselben Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge bestehen wie bei rein homöopolaren Verbindungen, sondern daß die gefundene Viscosität um ein Inkrement höher ist als die berechnete. Die Komplikationen lassen sich in solchen Fällen noch übersehen; es ist aber zu erwarten, daß bei fadenförmigen Eiweiß-Molekülen infolge der zahlreichen Säureamidbindungen sich keine so einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge wie bei homöopolaren Molekülkolloiden ergeben; es wird sich deshalb hier nicht, wie bei Kohlenwasserstoffen und Estern, die Kettenlänge in einfacher Weise durch Viscositäts-Messungen berechnen lassen.

Der Direktion des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sei auch an dieser Stelle für die Überlassung einer Reihe von Polypeptid-Präparaten bestens gedankt.

159. H. P. Kaufmann: Dienometrie und Dien-Zahl der Fette. Bemerkungen zu der M.-A.-Zahl von B. A. Ellis und R. A. Jones.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 12. März 1937.)

Die organische Maßanalyse verdient eine stärkere Pflege als es bisher der Fall ist. Zahlreiche Reaktionen, die rein präparativ durchgeführt wurden, lassen sich bei geeigneter Versuchsanordnung quantitativ ausbauen und titrimetrisch verfolgen, wobei allerdings bisher ungewohnte Maßflüssigkeiten angewandt werden müssen. Ein Beispiel dafür, daß hier ein weites Arbeitsgebiet offen liegt, bieten die Dien-Synthesen von O. Diels und Mitarbeitern, die zu den größten Erfolgen der präparativen Chemie der jüngsten Zeit gehören. Ihre Übertragung auf fettchemische Probleme habe ich bereits 1929, gelegentlich der Beschäftigung mit Holzöl und der darin vorhandenen, dreifach konjugiert-ungesättigten Elaeostearinsäure begonnen, stellte aber die Versuche, einem Wunsche von O. Diels, der sich die präparative Bearbeitung