

L'ester a également été identifié par nitration selon PFAU<sup>10)</sup>, donnant le *dinitro-3,5-salicylate de p-nitrobenzyle*, F., après recristallisations dans l'alcool, à 140,5–141,5° (corr.).

$C_{14}H_9O_9N_3$  (363,24) Calc. C 46,29 H 2,50 N 11,57% Tr. C 46,40 H 2,57 N 11,46%

Spectre IR.: 1712 (f); 1672 (F); 1592 (F); 1515 (FF); 1445 (FF); 1337 (FF); 1285 (m); 1250–1232 (b. crén., F); 1157 (F); 1114 (f); 1101 (f); 1087 (mF); 1014 (f); 976 (m); 942 (f); 921 (mF); 868 (m); 844 (F); 801 (F); 789 (m); 756 (f); 742–733–726 (b. crén., F); 713 (m); 692 (f); 678 (f).

#### SUMMARY

The essential oil of *Ocotea teleiandra* (MEISSN.) MEZ contains approximately 35% benzyl benzoate and 38–44% benzyl salicylate.

Laboratoires de Recherches de  
L. GIVAUDAN & CIE, S. A., Vernier-Genève

Instituto de Química Agrícola  
(Ministério da Agricultura),  
Rua Jardim Botânico 1024,  
Rio de Janeiro (Brasil)

<sup>10)</sup> A. ST. PFAU, *Helv. 21*, 1529 (1938).

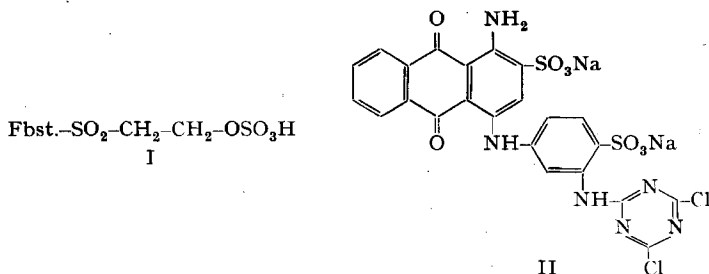
### 134. Die Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose<sup>1)</sup>

7. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen

von O. A. Stamm, Hch. Zollinger, H. Zähler und E. Gäumann

(25. IV. 61)

In den letzten Jahren hat die neue Klasse der Reaktivfarbstoffe vor allem wegen ihrer günstigen färberischen Eigenschaften eine ausserordentliche Bedeutung erlangt<sup>2)</sup>. Diese günstigen Eigenschaften beruhen vor allem darauf, dass die Reaktivfarbstoffe im Gegensatz zu den bisher bekannten Farbstoffen mit dem Substrat (Faser usw.) eine kovalente chemische Bindung eingehen.



Viele Arbeitsgruppen haben versucht, die Natur dieser Bindung genau abzuklären<sup>3)</sup>. Ein direkter Beweis, der vom gefärbten unlöslichen Substrat ausgeht, welches man zu niedermolekularen löslichen Stoffen abbaut, die dann als Reaktions-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung. 6. Mitteilung vgl. R. WIRZ & HCH. ZOLLINGER, *Helv. 43*, 1738 (1960):

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung HCH. ZOLLINGER, *Angew. Chem. 73*, 125 (1961).

<sup>3)</sup> Für eine Diskussion früherer Arbeiten vgl. B. KRAZER & HCH. ZOLLINGER, *Helv. 43*, 1513 (1960); ferner F. OSTERLOH, *Melliand Textilber. 41*, 1533 (1960); H. BUCHER, *Das Papier 14*, 542 (1960); H. M. ULRICH, *Melliand Textilber. 42*, 205 (1961).

produkte Farbstoff-Substratbruchstück identifiziert werden, fehlte bis jetzt. Wir berichten im folgenden kurz über einen solchen Nachweis, bei dem als Farbstoff ein Vertreter mit einer  $\beta$ -Hydroxyäthylsulfon-schwefelsäureester-Gruppe als Reaktiv-Komponente (I) gewählt wurde.

Cellulosepulver, das durch hydrolytischen Abbau mit 7N HCl bei 20° aus Regeneratcellulose gewonnen wurde (Cuen-DP: 32; Cu-Zahl nach SCHWALBE: 15,7 g Cu<sub>2</sub>O/100 g Cellulose; Carboxylgehalt ca. 0,01 Val/Formeleinheit Glucose<sup>4</sup>), färbte<sup>5</sup> man mit 4% Remazolbrillantblau R (Flotte 1:20) unter Zusatz von 100 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50°, fixierte durch Zugabe von 5 g/l Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 12 H<sub>2</sub>O bei der gleichen Temperatur und entfernte nicht gebundenen Farbstoff durch erschöpfende Extraktion mit kochendem Wasser. Das so gefärbte und bei 105–115° getrocknete Cellulosepulver wurde für die mikrobiologischen Versuche verwendet. Dafür wurden 100 ml einer 20 Min. bei 120° sterilisierten Nährlösung, die 0,5% Pepton CIBA B und 0,5% Cellulose (gefärbt bzw. ungefärbt) enthielt, mit einer Öse von Schrägagarkultur (0,5% Pepton, 2% Agar und 0,3% Fleischextrakt (Oxo Lab LEMCO)) von *Cellulomonas uda* (KELLERMANN *et al.*) BERGEY *et al.* Stamm ATCC 491 (ETH 28489) beimpft und in 500 ml ERLÉNMEYER-Kolben während 12 Tagen bei 27° oszillierend geschüttelt. Die Kulturen wurden unter Zusatz von 0,5% Hyflo-Super-Cel abfiltriert und sofort auf 0° abgekühlt (End-pH der Lsg. 8,3). Blindversuche mit ungefärbter Cellulose zeigten völligen Abbau zu löslichem Material, während gefärbte Cellulose unter gleichen Bedingungen, aber ungeimpft, keine Veränderungen zeigte (pH der Lsg. 7,9).

Zur Aufarbeitung wurde das trübe, grünstichig blau gefärbte Kulturfiltrat mit 2N HCl neutralisiert, klarfiltriert und im Rotationseindampfer bei 35–40°/20 Torr auf ein kleines Volumen eingengt. Dieses wurde durch mehrmalige Chromatographie an Sephadex G-25<sup>6</sup>) vom Pepton befreit und die nun klare, rein blaue Farbstofflösung am gleichen Adsorbens fraktioniert. Die Hauptfraktion, in der papierchromatographisch keine Zucker nachweisbar waren, gab auf dem Chromatogramm (WHATMAN Nr. 1, Fließmittel n-Butanol/Äthanol/Wasser 4:3:3, absteigend) als Hauptzone (neben sehr wenig bläulich gefärbtem Material mit R<sub>f</sub> 0,46) einen rotstichig violetten Fleck mit dem R<sub>f</sub>-Wert 0,63 (als Vergleich liefern der Ausgangsfarbstoff und dessen Verseifungsprodukt blaue Flecke mit den R<sub>f</sub>-Werten 0,52 bzw. 0,79). Obige Hauptfraktion wurde 5 Std. in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter schwachem Rückfluss hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde von ausgefallenem Farbstoff abgesaugt, mit festem Bariumcarbonat neutralisiert und nach Filtration auf ein kleines Volumen eingengt. Papierchromatographisch (WHATMAN Nr. 1; n-Butanol/Äthanol/Wasser 4:3:3, absteigend) konnte darin als einziges Produkt Glucose (R<sub>f</sub> 0,38; entwickelt mit Anilinhydrogenphthalat<sup>7</sup>) bzw. Benzidin-Trichloressigsäure<sup>8</sup>) nachgewiesen werden.

Damit ist im mikrobiologischen Abbauprodukt eindeutig die kovalente Bindung zwischen Farbstoffmolekel und Glucose und somit im gefärbten Substrat zwischen Farbstoff und Cellulose bewiesen.

Wir haben auch einen Vertreter der Dichlortriazin-Derivate, das Procionbrillantblau RS (II), dessen Konstitution wir durch Synthese bewiesen haben, mit Glucose umgesetzt, die Reaktionsprodukte isoliert, nach chromatographischer Abtrennung von nicht umgesetzter Glucose hydrolysiert und auch hier eindeutig als Bruchstücke wieder Glucose und Farbstoff nachgewiesen. Hydrolyse nach Permethylierung zeigte, dass ein bedeutender Anteil des Farbstoffs mit dem Zucker eine Glucosidbindung

<sup>4</sup>) Wir danken der SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE, Emmenbrücke, die uns dieses Material zur Verfügung gestellt hat.

<sup>5</sup>) H.-U. VON DER ELTZ, *Melliand Textilber.* 40, 69 (1959); H.-U. VON DER ELTZ & F. OSTERLOH, *ibid.* 1443.

<sup>6</sup>) Vernetztes Dextran, geliefert von der Firma PHARMACIA, Uppsala, Schweden. Vgl.: J. PORATH, *Biochim. biophys. Acta* 39, 193 (1960); B. GELOTTE, *J. Chromatog.* 3, 330 (1960); P. FLODIN, *ibid.* 5, 103 (1961).

<sup>7</sup>) S. M. PARTRIDGE, *Nature* 164, 443 (1949).

<sup>8</sup>) J. S. D. BACON & J. EDELMAN, *Biochem. J.* 48, 114 (1951).

eingegangen war. Damit ist die von T. L. DAWSON *et al.*<sup>9)</sup> auf Grund kinetischer Daten angenommene Reaktion zwischen Glucose und Procion-Farbstoffen zwar chemisch belegt, aber auch gleichzeitig gezeigt, dass aus der Umsetzung von Reaktivfarbstoffen mit Glucose nicht unbedingt auf die Substitutionsverhältnisse bei der analogen Reaktion mit Cellulose geschlossen werden darf.

## SUMMARY

The covalent nature of the bond between a reactive dye and the cellulose molecule has been proved by means of microbiological degradation of the dyed cellulose and identification of glucose in the hydrolysate of a dyed soluble degradation product.

The reaction of glucose with a Prociondye leads to reaction products from which glucose may be recovered again by acid hydrolysis.

Technisch-Chemisches Laboratorium (O.A.S. und H.C.H. Z.) und  
Institut für spezielle Botanik (H. Z. und E. G.)  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>9)</sup> T. L. DAWSON, A. S. FERN & C. PRESTON, *J. Soc. Dyers Colourists* 76, 210 (1960).

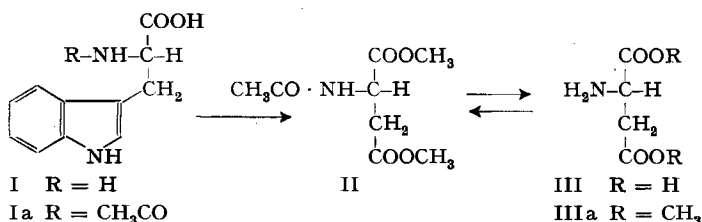
### 135. Konfigurationsbeweis für L-Tryptophan durch erschöpfende Ozonisierung

von E. Hardegger und H. Braunschweiger

(29. IV. 61)

Die L- bzw. S-<sup>1)</sup>-Konfiguration des natürlichen Tryptophans (I) wurde im wesentlichen durch mehrfache Anwendung der CLOUGH'schen Regel in verschiedenen Systemen, bei verschiedenen Wellenlängen und auch aus Derivaten des Tryptophans bis auf eine einzige Ausnahme<sup>2)</sup> übereinstimmend abgeleitet<sup>3)</sup>.

L-Tryptophan (I) ist eine der wenigen Aminosäuren, deren Konfigurationszuordnung bisher nicht durch chemische Methoden sichergestellt wurde. Ein einfacher chemischer Konfigurationsbeweis ergab sich im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Anwendungsbereich der erschöpfenden Ozonisierung, welche wir



<sup>1)</sup> Zur RS-Nomenklatur vgl. R. C. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* 12, 81 (1956).

<sup>2)</sup>  $[\alpha]_D$  von L-Tryptophan in Eisessig minus  $[\alpha]_D$  von L-Tryptophan in Wasser ist negativ.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu J. P. GREENSTEIN & M. WINITZ, *Chemistry of the Amino Acids*, Vol. I, J. Wiley 1961.