

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, Berlin

## Zur Gewinnung synthetischer Fasern aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern, I

### Einbau von Brücken in Eiweißfasern

Von **E. Franz, K. Riederle, F. Fleischmann** und **W. Winkler**

(Eingegangen am 11. März 1942)

An der Lösung des Problems, den großdeutschen Wirtschaftsraum in der Versorgung textiler Rohstoffe unabhängig von den wirtschaftlichen Maßnahmen des Auslandes zu machen, hat die Deutsche Zellwolle- und Kunstseiden-Industrie in entscheidender Weise mitgewirkt. Zweifellos ist es hierbei im Verlauf der intensiv geförderten Entwicklung auch gelungen, durch geschickte Kombination maschinentechnischer Effekte und spinntechnischer Erfahrungen das an sich auf Cellulosebasis aufgebaute künstliche Fasermaterial entsprechend den Erfordernissen der wollverarbeitenden Industrie herzustellen bzw. diesem Material gegebenenfalls durch eine chemische Nachbehandlung einen wollartigen Charakter zu verleihen. Bei diesem Vorgehen darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Zellwolle in ihren Eigenschaften und Verhalten zu einem erheblichen Teil von der Natur des Ausgangsmaterials beeinflußt wird und somit diese Fasern in ihren Eigenschaften immer mehr oder weniger dem Verhalten der Baumwolle gleichen werden. Vergleicht man die textil-technologischen Daten der für den Wollsektor eingesetzten Zellwollfasern mit dem auszutauschenden Rohstoff der Wolle, so beobachtet man eine Reihe grundlegender Unterschiede, die im Prinzip bei den naturgewachsenen Fasern der Baumwolle und Wolle ebenfalls

vorhanden sind, d. h. also als Funktionen des aufbauenden Grundkörpers der Cellulose bzw. des Eiweißes angesehen werden müssen.

Die textiltechnologischen Daten der Tab. I zeigen, daß die auf Cellulosebasis aufgebauten Fasern, Baumwolle und Zellwolle sich zwar durch eine hohe Reißlänge, aber auch durch eine geringe Dehnung auszeichnen. Im Gegensatz hierzu stehen die Werte der auf Eiweißbasis aufgebauten Fasern: Wolle, Textil- und Labcaseinfaser. Hier beobachtet man die umgekehrte Erscheinung einer relativ geringen Festigkeit bei ausgesprochen hohen Dehnungseigenschaften. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Fasergattungen ist letzten Endes die Ursache, daß diese entsprechend ihren Eigenheiten auf verschiedenen textilen Gebieten eingesetzt werden. Überall dort, wo die Festigkeitseigenschaften beim Gebrauch in den Vordergrund treten, wird sich demnach die Verwendung einer Faser auf Cellulosebasis als vorteilhaft erweisen, während andere Verwendungsgebiete, z. B. die Oberbekleidung, mehr eine Berücksichtigung der elastischen Eigenschaften (Dehnung) angebracht erscheinen lassen. In ähnlicher Weise sind eine Anzahl anderer Eigenschaften rohstoffbedingt. An dieser Stelle sei nur an das hydrophile Verhalten der Cellulosefaser im Gegensatz zu den hydrophoben Eigenschaften der Eiweißfaser erinnert.

Tabelle I

Textilmaterial	Reißlänge trocken km	Dehnung trocken %	Rel. Naß- festigkeit %
Baumwolle . . .	32,1	13,7	100
Vis. Zellwolle I .	21,8	16,1	58,8
Vis. Zellwolle II .	14,9	22,2	69,1
Wolle . . . . .	13,5	34,7	82
Textilcaseinfaser .	5,2	40,7	45,9
Labcaseinfaser . .	7,1	65	40

In Erkenntnis der Tatsache, daß ein wesentlicher Teil der Eigenschaften künstlicher Fasern rohstoffgebunden ist und weder durch ein entsprechendes Spinnverfahren, noch durch eine chemische Nachbehandlung entscheidend beeinflußt zu werden vermag, ist auch in Großdeutschland bereits seit längerer Zeit die Erzeugung künstlichen Fasermaterials auf Eiweißbasis auf-

genommen worden. Als Fabrikationsgrundlage diente zunächst das von dem Italiener Ferretti entwickelte Verfahren, aus einem nach besonderer Vorschrift hergestellten Casein, dem sogenannten Textilcasein, künstliche Fasern herzustellen. In seinen chemischen Grundgedanken lehnt sich dieses Verfahren eng an die von dem deutschen Forscher Todtenhaupt entwickelten Voraussetzungen an, während es sich in technischer Hinsicht in vorteilhafter Weise die beim Spinnen von Kunstseide und Zellwolle gemachten Erfahrungen zunutze macht. Hinsichtlich der endgültigen chemischen und technischen Gestaltung haften jedoch dem von Ferretti entwickelten Verfahren noch erhebliche Mangelercheinungen an. So wirkt bei der gegenwärtigen Arbeitsweise nach Ferretti besonders störend, daß einerseits die für den Gebrauchswert der Eiweißfaser ausschlaggebende Härtung mit Formalin außerhalb des eigentlichen Spinnprozesses in zwei verschiedenen Etappen — einer Formalinbehandlung bei  $30^{\circ}$  und einer solchen bei  $70^{\circ}$  — vorgenommen werden muß und andererseits die Beständigkeit der durchgeführten Härtung nicht in allen Fällen den technischen Anforderungen gerecht zu werden vermag. Berücksichtigt man, daß auch andere wesentliche Fragen, z. B. zweckmäßiger Rohstoffeinsatz, noch einer eingehenden Klärung bedürfen, so ergeben sich bei Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes der Technik für die Weiterentwicklung der synthetischen Eiweißfaser folgende Problemstellungen:

1. Zweckmäßige Wahl des Ausgangsmaterials unter gleichzeitigem Studium der Voraussetzungen, die eine Eiweißgattung zur Fasersynthese besonders geeignet erscheinen lassen.

2. Systematische Untersuchungen über die Auswirkung chemisch veränderten Eiweißes auf die Spinnlösung, die Spinnbedingungen und die Nachbehandlung.

3. Beseitigung der Formalinnachbehandlung der Eiweißfaser bei  $70^{\circ}$  und damit Überführung der an sich diskontinuierlichen Arbeitsweise in eine solche stetiger Fabrikation.

4. Vollständiger bzw. teilweiser Ersatz des Formalins durch chemische Verbindungen, die ihrerseits dem Eiweißmolekül eine erhöhte Stabilität zu verleihen vermögen.

### Ausgangsmaterial, Struktur, Voraussetzungen für die Fasersynthese

Im Gegensatz zur Cellulose stehen der Natur für den Aufbau des Eiweißmoleküls etwa 26 verschiedene Aminosäuren als Bausteine zur Verfügung. Zu den für die Fasersynthese ausschlaggebenden Faktoren, wie Kettenlänge und Molekülgröße, Dichte, Packung, Vernetzung und Orientierung der einzelnen Ketten, tritt somit bei einer Fasersynthese auf Eiweißbasis als weiteres entscheidendes Moment der Einfluß der großen Differenz in der Bausteinanalyse einzelner Eiweißgattungen hinzu. Die Beantwortung der für die Fasersynthese wichtigen Frage nach dem für die Erzeugung künstlichen Fasermaterials besonders geeigneten Eiweiß wird schließlich noch dadurch erheblich erschwert, daß über den Wert einzelner Aminosäuren für die Fadenbildung bisher nur Vermutungen angestellt werden können, und nähere Unterlagen über die Anordnung der einzelnen Aminosäuren innerhalb einer Peptidkette überhaupt fehlen. Bis zur Klärung dieser an sich für die Weiterentwicklung nicht unwichtigen Verhältnisse wird man sich begnügen müssen, die Frage des planmäßigen Einsatzes bestimmter Eiweißgattungen vom Standpunkt der vorhandenen, greifbaren Rohmaterialien zu bearbeiten.

Ausgehend von der Überlegung, daß die technologischen Daten einer textilen Faser, wie Reißfestigkeit, Scheuer-, Biegebeanspruchung usw. im wesentlichen als eine Funktion des Molekulargewichtes angesehen werden müssen und mit steigendem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials eine Verbesserung dieser Eigenschaften erwartet werden darf, wurde in der wissenschaftlichen Abteilung der Thüringischen Zellwolle A. G. Schwarzka von Herrn Leinhos und Herrn Dr. Knapp ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, an Stelle des nach den Vorschriften von Ferretti hergestellten Textilcaseins Labcasein als Ausgangsmaterial für die synthetische Fasererzeugung einzusetzen. Labcasein besitzt gegenüber dem Textilcasein etwa das doppelte Molekulargewicht und zeichnet sich auch sonst durch sein gegenüber dem Textilcasein verändertes kolloidchemisches Verhalten aus. Letzteres dürfte auch die Ursache sein, daß gerade Labcasein gegenüber einer Anzahl chemischer Verbindungen ein

wesentlich gesteigertes Reaktionsvermögen besitzt, das seinerseits für die Weiterentwicklung der Eiweißfaser recht erfreuliche Perspektiven eröffnet.

Tabelle 2

Textile Daten	Faser aus Textilcasein	Faser aus Labcasein
Reißlänge, trocken, km <sup>1)</sup> . . . . .	5,3	7,0
Reißlänge, trocken gekocht, km . . . . .	3,9	5,0
Reißlänge, naß, km <sup>1)</sup> . . . . .	2,0	2,6
Reißlänge, naß gekocht, km . . . . .	1,5	2,2
Dehnung, trocken, % <sup>1)</sup> . . . . .	54	76
Dehnung, trocken gekocht, % . . . . .	26,6	76
Dehnung, naß, % <sup>1)</sup> . . . . .	67	71
Dehnung, naß gekocht, % . . . . .	80,9	102

Dem gegenwärtigen Stand der Technik, Fasern aus Casein, Zein, Fischeiweiß usw. herzustellen, liegt offensichtlich eine Arbeitsweise zugrunde, die bestrebt ist, beim Lösen des Eiweißes die peptidartig miteinander verbundenen langen Kettenglieder unbeschädigt zu erhalten, ohne jedoch dabei Rücksicht zu nehmen auf die im Ausgangsmaterial sonst noch vorhandenen Bindungsverhältnisse, wie Querverbindungen, Salzbindeglieder, Nebervalenzkräfte, räumliche Anordnung. Die genannten Eiweißgattungen werden in der Regel unter Zusatz von Lauge in Lösung gebracht und anschließend nach einem mehr oder weniger langen Reifeprozess versponnen. Ein chemischer Abbau, etwa im Sinne des Aufbrechens von Peptidbindungen, dürfte hierbei entsprechend der Bestimmung des Amino-N nach Slyke vor und nach der Reife nicht eingetreten sein. Die während der Reifezeit auftretenden Veränderungen der Spinnlösung — ansteigende Viscosität, bessere Festigkeit des gesponnenen Fadens aus einer gereiften Spinnlösung usw. — führen somit zwangsläufig zu der Annahme, daß Veränderungen im Eiweißmolekül vor sich gegangen sein müssen, die mit den üblichen chemischen Methoden nicht ohne weiteres erfaßbar sind.

Rein gefühlsmäßig ist man versucht, die soeben beschriebenen Erscheinungen mit den neueren Erkenntnissen der Eiweiß-

<sup>1)</sup> Prüfungsbericht Z.K.R. v. 27. 2. 1941.

forschung über die Unbeständigkeit der Teilchengröße bzw. des Molekulargewichtes in Zusammenhang zu bringen. Aus der Sedimentationskonstanten in der Ultrazentrifuge Svedbergs und aus Messungen des osmotischen Drucks hat sich ergeben, daß durch ganz einfache Einwirkungen — hohe Konzentration von Harnstoff und anderen einfachen stickstoffhaltigen Verbindungen, Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration über den Stabilitätsbereich hinaus — das Eiweißmolekül zerfällt, ohne daß hierbei ein Lösen der Peptidbindung eintritt. Werden die zugesetzten Stoffe durch Dialyse entfernt oder auf andere Weise der Stabilitätsbereich wieder hergestellt, so bildet sich die ursprüngliche Größe des Teilchens wieder zurück. Versucht man die geschilderten Erscheinungen auf den Reifeprozess einer alkalischen Spinnlösung zu übertragen, so ist folgendes Bild denkbar:

Unter dem Einfluß der zum Spinneinsatz gegebenen Menge Natronlauge desaggregiert das Caseinmolekül mit einem Molekulargewicht von etwa 375000 und verkleinert sich in ein niedriger liegendes, ganzzahliges Vielfaches von 17000. Mit fortschreitender Reaktion der Spinnlösung wird durch Bildung des Natriumcaseinates diese an freier Natronlauge ärmer, was seinerseits eine Verschiebung des  $p_H$ -Wertes nach dem Stabilitätsbereich des Caseinmoleküls zur Folge hat. Damit beginnt aber die Größe des Caseinmoleküls wieder zu wachsen und erreicht, wenn auch nicht die ursprüngliche Molekülgröße, so doch ein Vielfaches von dem Wert, der sich zur Zeit des Einsatzes der Spinnlösung eingestellt hat.

Über die Kräfte, welche die einzelnen Peptidketten zu Bündeln und diese wieder zu Strängen und größeren Verbänden vereinigen, liegen wohl verschiedene Hypothesen, aber keine präzisen Angaben vor. Man denkt an Laktimbindungen zwischen zwei Peptidgruppen nebeneinander liegender Ketten oder an Disulfidbrücken zwischen gegenüberstehenden Cysteinyresten. Schließlich werden auch salzartige Bindungen zwischen einer basischen und einer sauren Aminosäure in der benachbarten Peptidkette diskutiert. Vielleicht sind die Kräfte, die die einzelnen Ketten zu Bündeln vereinigen, von anderer jedenfalls festerer Art als die, welche Bündel zu Strängen und größeren Verbänden verknüpfen. In den letzteren Fällen mögen von der

Waalsche Kräfte beteiligt sein. Für die weiteren Überlegungen mag es zunächst gleichgültig sein, welche speziellen Kräfte im einzelnen den Aufbau des Eiweißmoleküls beherrschen, nachdem wir diese als ein System aus reversiblen, dissoziablen Komponenten kennengelernt haben.

Zurückgreifend auf die von Staudinger und anderen Forschern entwickelten Zusammenhänge zwischen dem Polymerisationsgrad einer Cellulosefaser und ihren mechanisch technologischen Eigenschaften wird es ohne weiteres verständlich, welche verhängnisvolle Rolle der vom  $p_H$ -Wert abhängige Molekülverband des Eiweißes auf die textilen Eigenschaften der Faser, insbesondere auf ihre Naßfestigkeit, auszuüben vermag. Vor allem trifft dies für die Eiweißgattungen zu, die zur Zeit für die Fasersynthese Verwendung finden und deren Bau, nicht wie beim Keratin, durch zusätzliche chemische Bindung, oder wie beim Kollagen, durch besondere räumliche Anordnung verfestigt worden ist.

Die relativ hohe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen, die nicht erheblich in Erscheinung tretenden Quellvorgänge sowie die absolute Resistenz gegen proteolytische Enzyme werden bei der Wolle und dem Kollagen, wie bereits erwähnt, durch den sogenannten verfestigten Molekülverband hervorgerufen. Um einen solchen zu erreichen, bedient sich die Natur beim Kollagen der Anordnung straff ausgerichteter, eng aneinander liegender Aminosäureketten, zu der im speziellen Fall des Keratins noch die S-S-Bindungen der freien Cysteinylgruppen sowie die Salzbindeglieder zwischen den Monoaminocarbonsäuren und den Diaminomonocarbonsäuren hinzutreten. Die Vorstellung, daß diese gesonderten Bindungsverhältnisse im Eiweißmolekül für das abweichende Verhalten der Wolle und des Kollagens gegenüber den anderen Eiweißgattungen verantwortlich zu machen sind, kann am besten an dem Verhalten des Systems Keratin-Keratein bzw. Kollagen-Glutin erkannt werden. In dem gleichen Umfang, in dem bei fortschreitendem Übergang des Keratins in das Keratein die S-S-Bindung des Cystins aufgespalten wird, gehen dem Keratin seine ursprünglich charakteristischen Eigenschaften verloren. Des weiteren muß aus dem Studium des Verhaltens Kollagen-Glutin geschlossen werden, daß zusätzlich zu dem Aufbrechen

der Disulfidbindung des Cystins eine Verschiebung der räumlichen Anordnung innerhalb des Keratinmoleküls stattfindet. In erster Linie erfahren hierbei die in straffer Anordnung ausgerichteten Peptidketten eine Auflockerung in der Art, daß die auseinanderstrebenden Tendenzen der einzelnen Aminosäureketten wirksam werden und damit die mizellare Ordnung in das Stadium der Auflösung übergeht. Versuche, einen Eiweißkörper zu verspinnen, bei dem die Peptidketten in einem derartigen Stadium der Auflösung begriffen sind, z. B. Gelatine oder Keratein, zeigen einen wenig befriedigenden Erfolg und lassen klar erkennen, daß die Länge der Aminosäurekette für sich allein auf keinen Fall als entscheidendes Kriterium für die Eignung der Fasersynthese angesehen werden darf.

**Chemische Reaktionen des Eiweißes in der Spinnlösung,  
ihre Auswirkung auf die textiltechnologischen Eigenschaften  
der Faser**

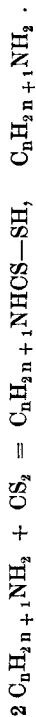
In Anlehnung an das natürliche Vorbild der Faserproteine, die Wolle, ist es naheliegend, auf dem Wege der chemischen Reaktion Schwefel in das Eiweißmolekül so einzubauen, daß eine Vernetzung zwischen den einzelnen Peptidketten herbeigeführt wird. Als erster Versuch in dieser Richtung muß die von Herrn Dr. Knapp und Herrn Leinhos entwickelte Thiozellfaser angesehen werden. Durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff zur alkalischen Spinnlösung wird zwischen den beiden Reaktionspartnern eine chemische Umsetzung zur Auslösung gebracht, die in ihren Auswirkungen ohne weiteres auf den Einbau des Schwefels in das Gesamtmolekül schließen läßt.

Unter Berücksichtigung der Reaktion des Schwefelkohlenstoffes mit primären Aminen lassen sich die Vorgänge bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff zur alkalischen Spinnlösung folgendermaßen formulieren (vgl. S. 141):

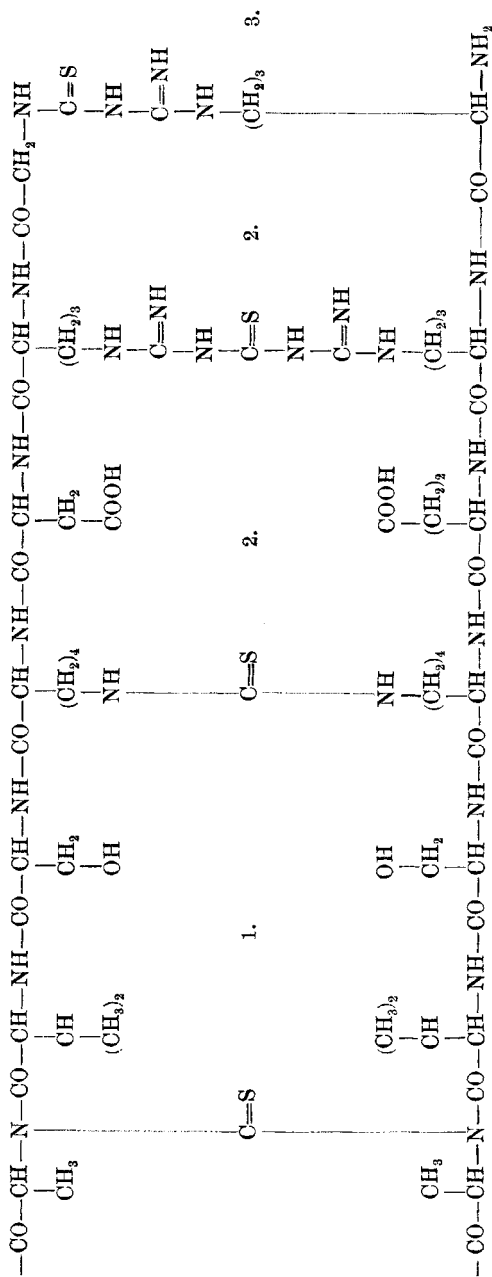
Ob von den aufgezeichneten Reaktionsmöglichkeiten 1–3 tatsächlich alle 3 Typen realisierbar sind, vermögen wir nach den vorliegenden Befunden nicht zu entscheiden. Versuche in ähnlicher Richtung mit Chinon und Desaminocasein bestärken uns jedoch in der Auffassung, daß die Reaktion Schwefelkohlenstoff — alkalische Labcaseinlösung entsprechend der Formulierung 2 sich nur an den freien Aminogruppen des



Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff — primären Amin



Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff — alkalische Labcaseinlösung

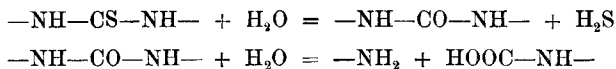


Arginins und Lysins abspielt. Weitere Reaktionen im Sinne der Form 1 und 3, ähnlich der Einwirkung des Formaldehyds auf den Peptidstickstoff unter Bildung von Methylolverbindungen, scheinen dagegen nicht aufzutreten. Als Folgeerscheinung des Einbaues einer NH—CS—NH-Brücke zwischen den wenig oder überhaupt nicht orientierten Peptidketten des Caseins darf erwartet werden, daß dieser verfestigend auf das Strukturgefüge wirkt, eine Verminderung der an sich auseinanderstrebenden Tendenzen der Aminosäureketten zur Folge hat und schließlich damit die textiltechnologischen Werte eines derartig versponnenen Materials günstig zu beeinflussen vermag. Die in der Tab. III wiedergegebenen mechanischen Konstanten einer geschwefelten Labcaseinfaser zeigen deutlich eine Steigerung der Trocken- und Naßfestigkeit gegenüber normal versponnenen Fasern aus Lab- bzw. Textilcasein. Des weiteren lassen die in der Tab. III gleichfalls aufgeführten Vergleichswerte (Festigkeit, Dehnung) einer 1—2 Stunden mit kochendem Wasser behandelten Schwefellabcaseinfaser erkennen, daß die durch das Einbringen von Schwefelkohlenstoff in die Spinnlösung geschaffene Querverbindung NH—CS—NH gegen heißes Wasser nicht beständig ist und der Hydrolyse unterliegt.

Tabelle III  
Reaktionen in der Spinnlösung

Textilmaterial Zusätze zur Spinn- lösung	Reißl. tr. km	Dehng. tr. %	Reißl. naß km	Dehng. naß %	Reißl. tr. gek. km	Dehng. tr. gek. %	Reißl. naß gek. km	Dehng. naß gek. %
Labcasein . . . .	7,1	65	2,8	64	5,0	76	2,2	102
Labcasein + Schwefelkohlenstoff	8,1	56	3,6	36	5,9	66	2,2	47
Labcasein + Chinon Oxydationsmittel im Spinnbad	9,4	44	4,6	34	—	—	—	—
Labcasein + Naphthol AS eingesponn.	—	—	—	—	4,1	75	1,2	77
Labcasein + Naphthol AS diazotierte Farbbasen im Schneidbad	—	—	—	—	6,7	59	2,6	51
Labcasein + Naphthol AS spinngefärbt	8,4	65	3,4	59	5,7	54	1,4	52

Die beim Kochen einer geschwefelten Labcaseinfaser sich abspielenden chemischen Reaktionen können ungefähr folgendermaßen formuliert werden:



Wenn somit der geschwefelten Labcaseinfaser infolge der nicht befriedigenden Kochbeständigkeit und den im Fabrikationsprozeß auftretenden Schwierigkeiten (Reaktion der C-SH-Gruppe mit Schwermetallsalzen) gewisse Mangelerscheinungen anhaften, so bedeuten jedoch die aus ihrem Verhalten gewonnenen Erfahrungen einen nicht unwesentlichen Beitrag für die Entwicklung der Eiweißfaser. Zum ersten Male ist es in dem vorliegenden Fall gelungen, durch eine chemische Reaktion in der Spinnlösung eine gewisse Verfestigung des an sich losen Eiweißmolekülverbandes zu erreichen und dem aus diesem Eiweiß gesponnenen Fasermaterial erhöhte Festigkeitseigenschaften ohne Beeinträchtigung der übrigen textiltechnologischen Daten zu verleihen. Für die weitere Arbeitsrichtung hat sich ferner für uns als außerordentlich wertvoll die Erkenntnis erwiesen, daß die textiltechnologischen Eigenschaften einer Faser dann in vorteilhafter Weise verändert werden können, wenn die Brückenbildung zwischen benachbarten Peptidketten auf die freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Lysins und Arginins beschränkt bleibt und Reaktionen analog dem Verhalten des Formaldehydes mit dem Peptidstickstoff nicht stattfinden.

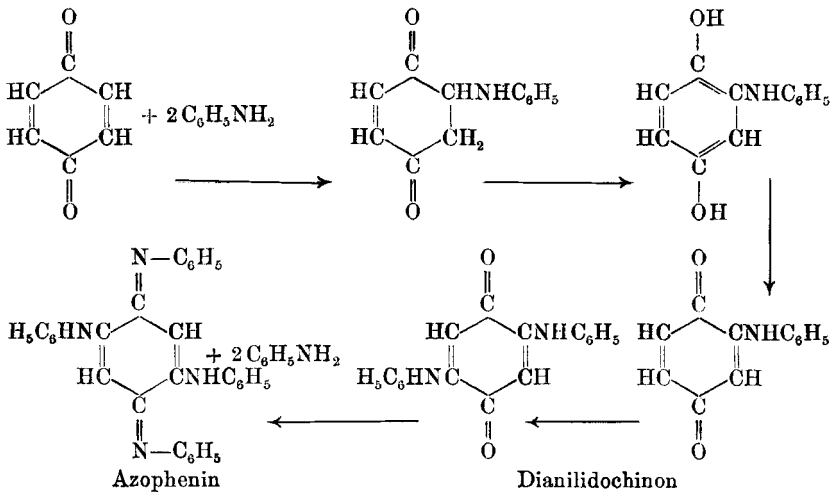
Im Verlauf der mit Herrn Dr. Riederle gemeinsam systematisch durchgeführten Untersuchungen konnten wir eine Anzahl chemischer Verbindungen ausfindig machen, die die Eigenheit besitzen, nur mit den freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Arginins und Lysins zu reagieren. In den meisten Fällen beobachteten wir hierbei sogar eine erhöhte Beständigkeit der eingetretenen Bindung gegen hydrolisierende Einflüsse. Gibt man zu einer alkalischen Labcaseinlösung Benzochinon in einer Menge von etwa 1%, so macht man die überraschende Beobachtung, daß sowohl die Spinnlösung als auch die hieraus hergestellten Fäden erheblich veränderte Eigenschaften aufweisen. Insbesondere sind die herabgesetzten Quellungserscheinungen der noch nicht mit Formalin in Berührung gewesenen Fäden, die starke Zu-

nahme der Plastizität des gesponnenen Fadens sowie die bemerkenswerte Verfestigung des Spinnkabels und seine erhöhten Verstreckungsmöglichkeiten für die Technik von wesentlicher Bedeutung. Gesonderte Erwähnung verdient auch das mit der Chinoneinwirkung verbundene Ausbleiben jeglicher Verklebungserscheinungen. Die textilen Werte eines unter dem Zusatz von Chinon gesponnenen Fasermaterials sind in der Tab. III wiedergegeben.

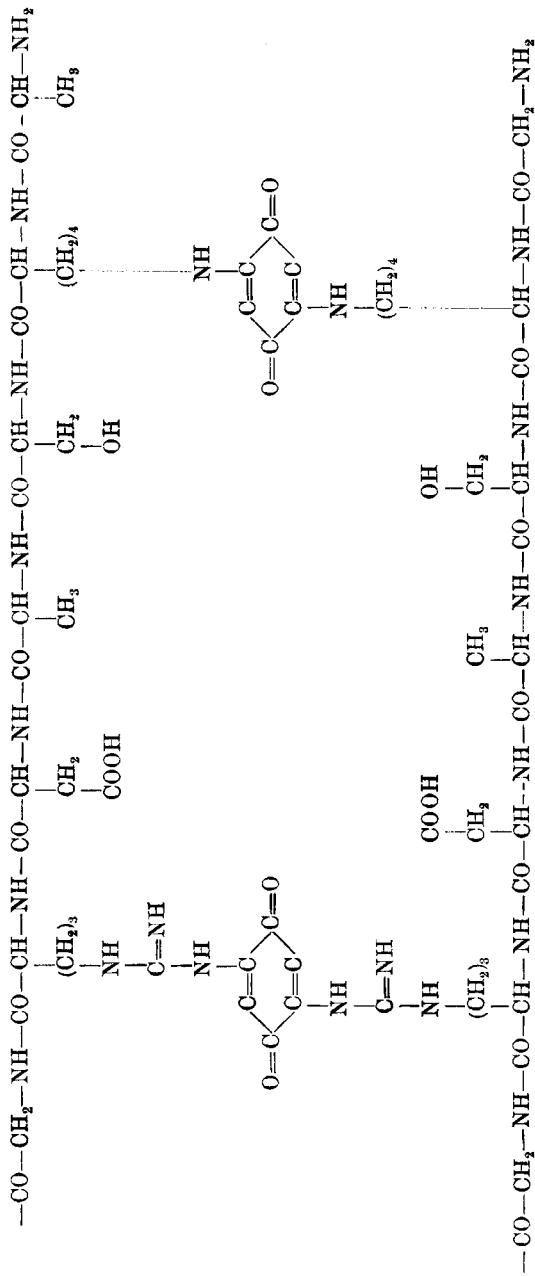
In Anlehnung an die Reaktion des Benzochinons mit primären Aminen (vgl. unten) wird man die Umsetzung des Benzochinons mit der alkalischen Labcaseinlösung folgendermaßen formulieren dürfen (vgl. S. 145).

Die von uns gewonnene Vorstellung von der Reaktion des Benzochinons mit dem Eiweiß der Spinnlösung lehnt sich eng an das Reaktionsschema: Benzochinon—primäres Amin an. Während jedoch bei der Reaktion des Benzochinons mit Anilin insgesamt 4 Mol Anilin mit 1 Mol Chinon zusammentreten, glauben wir annehmen zu müssen, daß in diesem speziellen Fall nur 2 primäre Aminogruppen in Reaktion treten, die sowohl der gleichen als auch verschiedenen, einander benachbarten Peptidketten angehören können. Bestimmend für diese Auffassung war für uns die Beobachtung, daß das durch den Zusatz von Benzo-

1. Reaktion zwischen Benzochinon — primären Amin



## 2. Reaktion zwischen Benzochinon — alkalische Labcaseinlösung



chinon braun gefärbte Fasermaterial durch eine Behandlung mit Natriumhydrosulfit bzw. durch Anlagerung von katalytisch aktiviertem Wasserstoff zunächst zwar farblos erhalten werden kann, jedoch unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes in Kürze seine ursprüngliche Färbung wieder annimmt. Ein derartiges Verhalten spricht unserer Meinung nach eindeutig dafür, daß bei dem mit dem Eiweiß in Reaktion getretenen Benzochinon die beiden Carbonylgruppen des Benzochinons in 1,4-Stellung nicht in Reaktion getreten sind und somit das Benzochinon mit großer Wahrscheinlichkeit nach der Art des Dianilidochinons mit dem Eiweiß verknüpft ist. Zur vollständigen Klärung der Umsetzung Eiweiß–Benzochinon ist schließlich noch die Frage zu erörtern, mit welchen reaktionsfähigen Gruppierungen des Eiweißes die von uns beobachtete Reaktion der Spinnlösung stattfindet. An sich ist es hierbei durchaus vertretbar, die Reaktion des Benzochinons nicht nur an die freien Aminogruppen des Arginins und Lysins zu verlegen, sondern auch den Peptidstickstoff in den Kreis der näheren Betrachtung zu ziehen. Abgesehen davon, daß über die Reaktion des Peptidstickstoffes mit Benzochinon in der Literatur nähere Aufzeichnungen nicht zu finden sind, haben uns auch entsprechende Untersuchungen zu der Überzeugung geführt, daß eine Reaktion des Benzochinons mit dem Peptidstickstoff außerhalb einer Diskussion bleiben kann. Läßt man nämlich Benzochinon auf eine Faser einwirken, bei der unter den üblichen Bedingungen der Slykeschen Reaktion die freien Aminogruppen des Arginins und Lysins durch OH-Gruppen ersetzt sind, so zeigt sich, daß dieses desaminierte Eiweiß mit Benzochinon keine Umsetzung mehr einzugehen vermag. Fasergut aus Desaminocasein gesponnen läßt sich im Gegensatz zu solchen aus Labcasein normaler Zusammensetzung auch durch eine nachträgliche Behandlung mit Benzochinon in seinen Eigenschaften nicht mehr beeinflussen, so daß hieraus mit ziemlicher Sicherheit auf eine Beschränkung der Benzochinonreaktion auf die freien primären  $\text{NH}_2$ -Gruppen geschlossen werden kann<sup>1)</sup>. In der

<sup>1)</sup> Gleichzeitig von Herrn Prof. Dr. Waldschmidt-Leitz, Prag, durchgeführte Untersuchungen bestätigen unsere Vorstellungen über die Reaktionsweise des Benzochinons mit einer alkalischen Labcaseinlösung weitgehend. Die hierbei angewendete chromatographische Adsorptions-

Tab. III sind die textiltechnologischen Daten einer unter Zusatz von 1% Benzochinon gesponnenen Eiweißfaser wiedergegeben. Auffallend hierbei sind die wesentlich höheren Festigkeitswerte der Chinonfaser im trocknen und nassen Zustand sowie das günstige Verhalten der Bruchdehnung, das dem der Wolle weitgehend gleicht.

Im Rahmen der von uns durchgeführten Studien über das Verhalten reaktionsfähiger Verbindungen gegen eine alkalische Labcaseinlösung seien schließlich noch kurz die gemeinsam mit Herrn Dr. Fleischmann gemachten Beobachtungen über das Verhalten des Naphthol AS erwähnt. Werden zu einer alkalischen Labcaseinlösung 0,5—1% Naphthol AS gegeben, so erweist sich das aus einer solchen Lösung gesponnene und nur im Schneidbad gehärtete Fasergut als kochfest und somit gleichwertig einem Material, das bei 70° mit Formalin nachgehärtet worden ist. Diese Erscheinung verdient insofern besondere Beachtung, als durch eine mit Naphthol AS versetzte Spinnlösung die an sich diskontinuierliche Arbeitsweise der Formalinhärtung von 30 und 70° zu einem Fabrikationsprozeß zusammengefaßt werden kann. Durch gleichzeitige oder anschließende Einwirkung von diazotierten Farbbasen läßt sich eine gefärbte Faser mit gesteigerten Festigkeitseigenschaften erhalten. Das Verhalten einer Naphthol AS-Faser, auch ohne vorhergehende Formalinbehandlung bei 70° kochfest zu sein, muß insofern als überraschend angesehen werden, als nach den bisherigen Erfahrungen das Aufziehvermögen von Naphthol AS auf Seide bzw. andere Eiweißstoffe wohl mehr dem Vorgang einer Salzbindung als dem Ablauf einer chemischen Reaktion im Sinne einer Kondensation und dergleichen entspricht.

Die mit dem Einbau von Naphthol AS eingetretene Kochbeständigkeit einer kalt fixierten Eiweißfaser, die letzten Endes nichts anderes als eine eingetretene Verfestigung des Eiweißmoleküls bedeutet, läßt sich unserer Auffassung nach nur schwer mit dem Prozeß einer Salzbindung erklären (Instabilität der

---

analyse enzymatischer Spaltprodukte der Benzochinonfaser gestattet einerseits den Nachweis der chemischen Bindung des Benzochinons am Lysin und läßt andererseits erkennen, daß von den beiden Diaminomonocarbonsäuren Arginin und Lysin nur das letztere mit dem Benzochinon in Reaktion tritt.

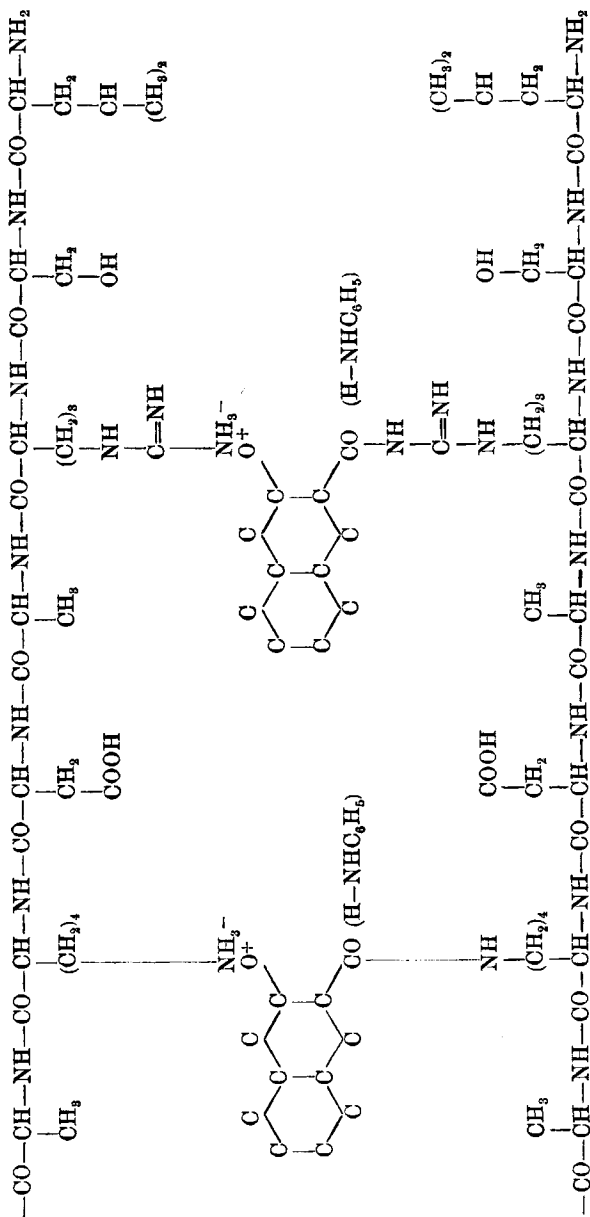
Teilchengröße des Eiweißmoleküls). Vielmehr glauben wir annehmen zu müssen, daß in Übereinstimmung mit dem Verhalten einer geschwefelten oder mit Chinon behandelten Eiweißfaser auch hier Veränderungen im Strukturgefüge des Eiweißmoleküls vor sich gegangen sind, die im Sinne einer Brückenbildung zwischen zwei benachbarten Peptidketten gedeutet werden können.

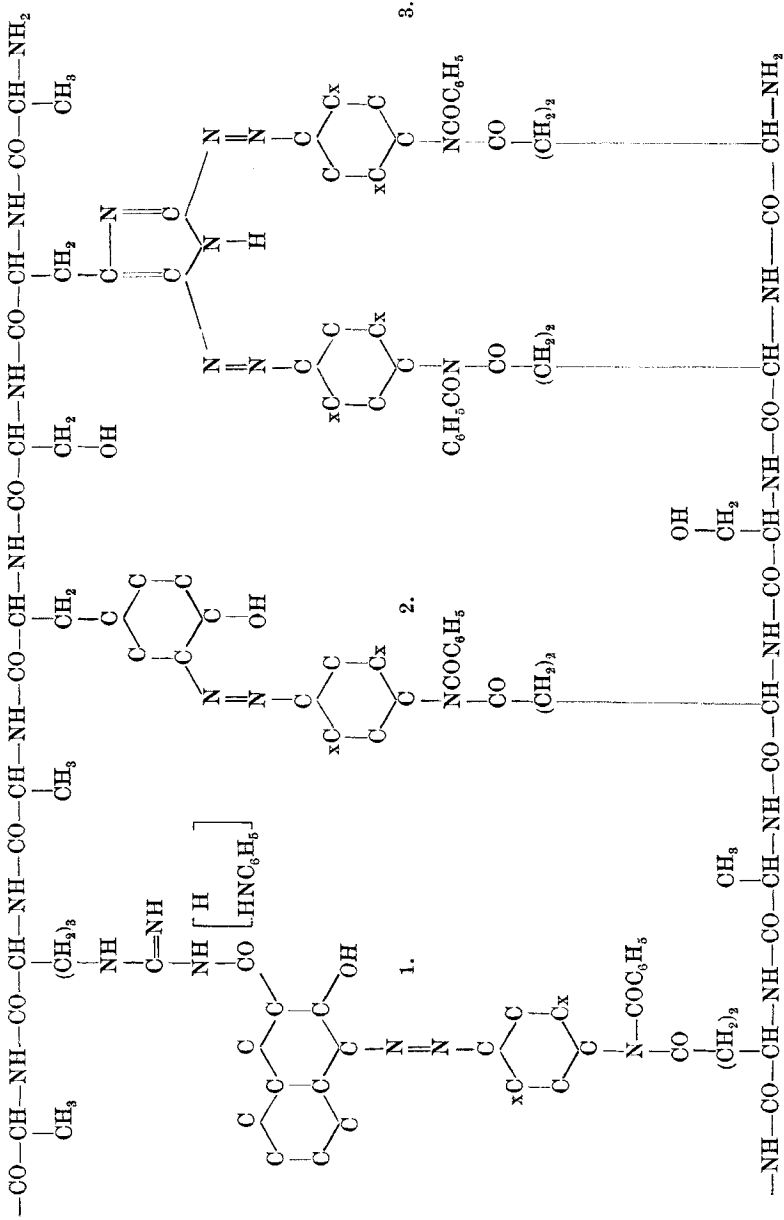
Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen stellen wir nachfolgendes Reaktionsschema zur Diskussion (vgl. S. 149):

Die Brückenbildung würde demnach einerseits durch die in 2-Stellung des Naphthalinkernes befindliche OH-Gruppe unter Salzbindung mit einer freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Arginins und Lysins erfolgen und andererseits durch Reaktion der in 3-Stellung befindlichen  $\text{CONHC}_6\text{H}_5$ -Gruppe mit einer der freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Diaminomonocarbonsäuren eingeleitet werden. Ob in dem letzteren Fall ebenfalls nur eine Salzbindung oder doch eine Kondensation mit gleichzeitiger Abspaltung von Anilin eintritt, vermögen wir zur Zeit mit Sicherheit nicht zu entscheiden, da von uns ein Nachweis etwa abgespaltenen Anilins noch nicht erbracht werden konnte. Was uns jedoch bei vorstehender Formulierung eine chemische Umsetzung zur Diskussion stellen läßt, ist die Beobachtung, daß eine mit Naphthol AS versetzte Labcaseinlösung bei gleichzeitiger Zugabe diazotierter Farbbasen wie z. B. Echtblausalz BB-Fasern mit gesteigerten Festigkeitseigenschaften und verbesserter Kochbeständigkeit liefert. Als Arbeitshypothese der Reaktion zwischen einer mit Naphthol AS versetzten Labcaseinlösung und den zugefügten diazotierten Farbsalzen wählten wir folgende Formulierung (vgl. S. 150):

Die in der Farbbase Echtblau BB vorhandene Gruppierung  $\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  läßt eine Reaktion mit einer der freien COOH-Gruppen der Monoaminodicarbonsäuren erwarten, wobei wir bei dem gegenwärtigen Stand der Forschungsarbeiten allerdings noch nicht genau unterscheiden können, ob diese Reaktion im Sinne einer Salzbindung oder einer Kondensation verläuft. Wenn wir in dem vorliegenden Fall die Formulierung einer Kondensation gewählt haben, so geschieht es aus dem Verhalten derartig behandelter Fasern heraus, das mit all den Reaktionen, bei denen wir eine Brückenbildung zwischen den Peptidketten im Sinne einer chemischen Reaktion betrachtet haben, vollkommen analog ist. Des weiteren ist entsprechend der Formu-







lierung 2 und 3 mit einer Reaktion des Farbsalzes mit dem im Casein vorhandenen Histidin- und Tyrosinmolekül zu rechnen. Bekanntlicherweise vermag Histidin in saurer Lösung Monoazo-, in neutraler oder alkalischer Lösung Diazofarbstoffe zu bilden, während das Tyrosinanalogue einem Phenol, bei dem die p-Stellung besetzt ist, zu kuppeln vermag. Die Brückenbildung im Fall 2 und 3 würde demnach einerseits eingeleitet werden durch die Kupplungsreaktion des Tyrosins und Histidins mit den zugegebenen Farbbasen und andererseits bestimmt sein durch die Reaktion der  $\text{NHCO}_6\text{H}_5$ -Gruppe des Farbsalzes mit einer der freien  $\text{COOH}$ -Gruppe der Monoaminodicarbonsäuren benachbarter Peptidketten. Zu der von uns gewählten Formulierung der Reaktion des Naphthol AS bzw. die der Farbbasen bemerken wir ausdrücklich, daß diese keinen Anspruch auf absolute Exaktheit erheben kann, sondern lediglich den Versuch darstellt, für die verwickelten Vorgänge ein gewisses Vorstellungsvermögen zu schaffen.

Mit den soeben beschriebenen Reaktionen des Schwefelkohlenstoffes, des Chinons, Naphthol AS und denen der Farbsalze sind die Umsetzungen chemischer Verbindungen mit einer alkalischen Labcaseinlösung keineswegs als erschöpft zu bezeichnen. Die vorgenannte Auswahl soll lediglich die Möglichkeiten aufzeichnen, die dem Chemiker zur Verfügung stehen, um neue erfolgreiche Wege bei der Herstellung synthetischer Eiweißfasern zu beschreiten.

### Experimenteller Teil

#### Ersatz der Formalinbehandlung bei 70°; neue Nachbehandlungsmethoden

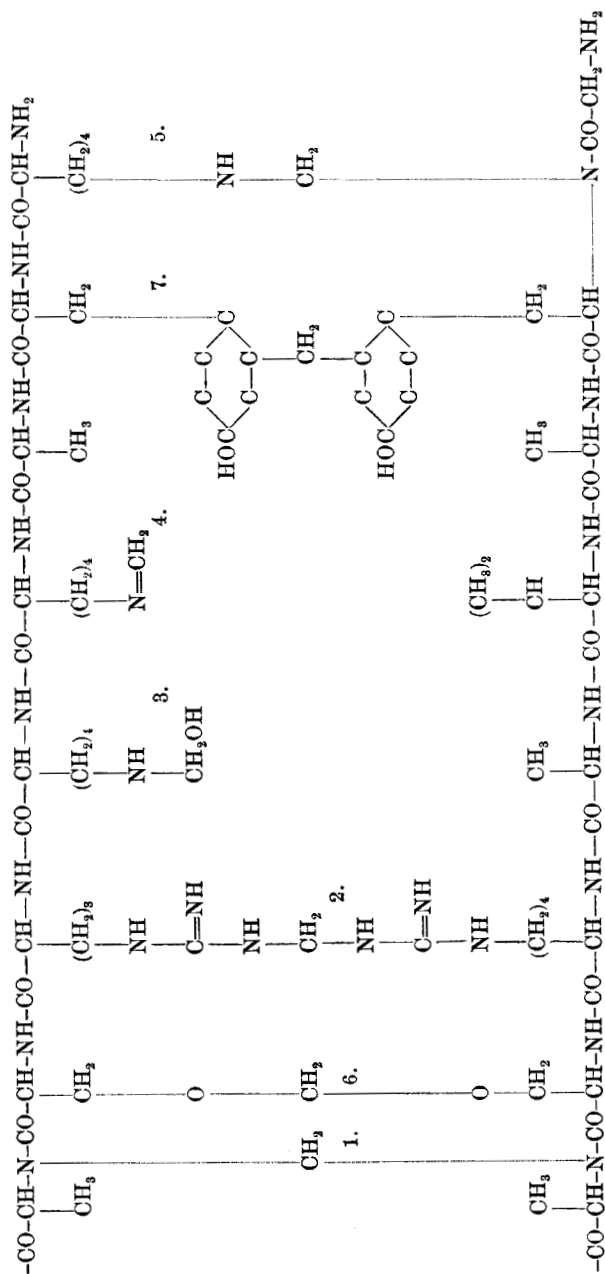
Um das aus pflanzlichem und tierischem Eiweiß gesponnenes Fasermaterial für die Erfordernisse der textilen Weiterverarbeitung und ihre sonstige Beanspruchung genügend widerstandsfähig zu machen, ist man gezwungen, den gesponnenen Faden einer Nachbehandlung zu unterwerfen, deren wesentliches Merkmal die Einwirkung von Formalin auf Eiweiß ist. Für die Erzielung einer ansprechenden Härtung ist es dabei erforderlich, das geschnittene Fasergut zunächst einer 8—12-stündigen Einwirkung eines Formalinbades bei etwa 30° ( $p_{\text{H}}$  1,5—2,5) auszusetzen. Der so erzielte Effekt der Härtung ist jedoch nicht

beständig gegen kochendes Wasser. Letzteres wird dadurch erreicht, daß die „kalt fixierte“ Faser im Anschluß an die Vorkhärtung mit Formalin bei  $30^{\circ}$  einer weiteren 7—8-stündigen Formalinbehandlung bei  $70^{\circ}$  unterzogen wird. Was die bei der Härtung der Caseinfasern mit Formalin auftretenden chemischen Reaktionen betrifft, so wird man diese im wesentlichen den Vorgängen bei der Formaldehydgerbung des Leders gleichsetzen dürfen. Dabei zeigt sich, daß Formaldehyd nicht nur mit den freien Aminogruppen der Diaminomonocarbonsäuren reagiert, sondern darüber hinaus auch der Peptidstickstoff an den Umsetzungen teilnimmt. Entsprechend den zahlreichen Modellversuchen an Aminosäuren und Peptiden ist anzunehmen, daß unter der Formaldehydeinwirkung an dem Peptidstickstoff und an den freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen Methylolverbindungen entstehen, die ihrerseits unter Wasserabspaltung mit einem Peptidstickstoff bzw. einer freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe der benachbarten Aminosäurekette Methylenbrücken zu bilden vermögen. Ein weiterer Reaktionstyp ergibt sich aus der Möglichkeit, daß an den freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Lysins und Arginins Schiffsche Basen gebildet werden und damit die an sich reaktionsfähige Gruppierung  $\text{N}=\text{CH}_2$  in den Kreis der weiteren Betrachtung zu ziehen wäre. In gleicher Weise wird man schließlich bei einer Diskussion der Einwirkung des Formaldehydes auf das Eiweiß noch die Vorgänge zu überprüfen haben, die sich gegebenenfalls durch eine Umsetzung der alkoholischen bzw. phenolischen OH-Gruppe des Serins bzw. Tyrosins durch Formaldehyd ergeben können. Die bei der Reaktion, Cellulose-Formaldehyd, gesammelten Erfahrungen lassen bei geeigneten Versuchsbedingungen eine Polyoxymethylenstruktur etwa auftretender Seitenketten des Serins erwarten, während beim Tyrosinmolekül mit der Verknüpfungsart kunstharzähnlicher Massen gerechnet werden müßte.

#### Reaktion zwischen Formalin—Eiweiß

Bei dem Studium der Einwirkung des Formaldehydes auf die Eiweißfaser ist darauf hinzuweisen, daß im Gegensatz zur Formaldehydgerbung des Leders die Härtung des gesponnenen Fadens bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert zwischen 1,5 und 2,5 durchgeführt wird. Die vorgenommene Verschiebung der Wasserstoffionen-

## Reaktion zwischen Formalin-Eiweiß



konzentration gewinnt insofern besondere Bedeutung, als an sich die optimalen Bedingungen einer Umsetzung Eiweiß-Formaldehyd mehr nach dem neutralen bzw. im schwach alkalischen Gebiet liegen. Versucht man jedoch in diesem Stabilitätsbereich, der eine wesentliche Abkürzung der Härtungszeiten nahezu bei gewöhnlicher Temperatur gestatten würde, zu arbeiten, so erhält man zwar schon nach kurzer Zeit eine einigermaßen kochfeste Faser, die aber nach dem Trocknen brüchig und spröde wird und somit für eine textile Weiterverarbeitung nicht in Betracht kommt. Zurückzuführen dürfte diese Erscheinung im wesentlichen auf eine zu weitgehende Vernetzung zwischen den einzelnen Peptidketten sein.

Soll eine derartige für den Gebrauchswert der Faser schädliche Vernetzung vermieden werden, so ist man gezwungen, die Umsetzung Formaldehyd-Eiweiß in einen Bereich zu verlegen, der die Reaktion als solche hemmend beeinflusst und nicht voll zur Auswirkung kommen läßt. Mit der Maßnahme, die Härtung der Eiweißfaser aus ihren eigentlich optimalen Bedingungen herauszunehmen und diesen Prozeß bei einem  $p_H$ -Wert von 1,5—2,5 ablaufen zu lassen, wird diesem Gedanken weitgehend Rechnung getragen, ohne allerdings damit verhindern zu können, daß die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nun nicht mehr vollkommen im gewünschten Sinne verläuft. Der in einer Aminosäurekette vorhandene Peptidstickstoff und die gleichfalls anwesenden freien Aminogruppen werden entsprechend ihrer Reaktionsfähigkeit sicherlich nicht zu dem gleichen Zeitpunkt in Reaktion treten und es ist durchaus zu erwarten, daß unter den für die Umsetzung Eiweiß-Formalin wenig günstigen Bedingungen einer Wasserstoffionenkonzentration von  $p_H$  1,5 bis 2,5 bei gewöhnlicher Temperatur zunächst die primären Aminogruppen des Arginins und Lysins nicht reagieren<sup>1,2)</sup>. Die bei

---

<sup>1)</sup> C. J. Lundberg: Die Reaktionen des Formaldehydes mit Proteinen *Svensk Kemisk Tidskrift* 52, 10 (1940).

<sup>2)</sup> Gleichzeitig von Herrn Prof. Dr. Waldschmidt-Leitz, Prag, durchgeführte Untersuchungen an mit einer Formalinlösung bei 30° vorgehärteten Eiweißfasern zeigen an Hand der Ergebnisse der chromatographischen Adsorptionsanalyse, daß der Formaldehyd bei 30° nur mit dem Peptidstickstoff in Reaktion tritt und Umsetzungen mit den freien Aminogruppen nicht wahrscheinlich sind.

der Formalinbehandlung von 30° erzielte Wasserbeständigkeit würde damit einerseits die Blockierung der freien wasserlösend wirkenden  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Diaminomonocarbonsäuren (Salzbildung mit den Monoaminodicarbonsäuren) voraussetzen und andererseits die Anwesenheit von Methylenbrücken zwischen dem Peptidstickstoff benachbarter Aminosäureketten erforderlich machen. Die Beobachtung, daß ein ordnungsgemäßes Härten der Eiweißfaser mit Formalin bei 70° nicht ohne eine vorausgehende von 30° möglich ist, läßt uns des weiteren annehmen, daß der Härtevorgang bei 70° zunächst die durch die Salzbildung blockierten  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Arginins und Lysins freilegt und im Anschluß hieran die Diaminomonocarbonsäuren, vornehmlich das Lysin, mit dem Formaldehyd unter Ausbildung von Methylenbrücken in Reaktion treten. Die Tatsache, daß die alleinige Formalinbehandlung bei 70° keine ansprechende Härtung ergibt, kann mit dieser Vorstellung unschwer erklärt werden, da bei erhöhter Temperatur ohne vorhergehende Blockierung der freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Diaminomonocarbonsäuren diese zur gleichen Zeit wie der Peptidstickstoff mit dem Formalin unter Bildung von Methylenbrücken reagieren würden und damit infolge des größeren Abstandes einer solchen Brückenbildung zwischen 2 Peptidketten ungünstige Voraussetzungen für die Vernetzung am Peptidstickstoff geschaffen werden.

Die Vorstellung, daß der bei der Formalinbehandlung bei 70° erzielte Effekt der Kochbeständigkeit durch das Auftreten zusätzlicher Methylenbrücken zwischen einander benachbarter Peptidketten hervorgerufen wird, glauben wir am deutlichsten an dem Verhalten „kalt fixierter“ Eiweißfasern gegen Diazoniumverbindungen demonstrieren zu können. Werden Caseinfasern, die in einem Formalinbad bei 30° 12 Stunden vorgehärtet worden sind, unter den normalen Bedingungen der Reaktion Phenol-Diazoniumverbindungen der Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin ausgesetzt, so zeigen die gemeinsam mit Herrn Dr. Winkler gemachten Beobachtungen, daß derartig behandeltes Fasermaterial analog dem Effekt einer Formalinbehandlung bei 70° kochfest wird und darüber hinaus in seinen technologisch-mechanischen Konstanten eine wesentliche Steigerung erfährt.

Tabelle IV  
Nachbehandlungsreaktionen

Behandlung	Reißl. tr.	Dehng. tr. %	Reißl. naß	Dehng. naß %	Reißl. tr. gek.	Dehng. tr. gek. %	Reißl. naß gek.	Dehng. naß gek. %
Labcasein-Schneidbad + Formalinlg. 70°	7,1	65	2,8	64	5,0	76	2,2	102
Labcasein-Schneidbad tetrazotiertes Benzidin	9,4	61	5,6	60	—	—	—	—
Labcasein-Schneidbad + Chinon	8,2	58	3,2	58	6,0	59	2,9	56
Labcasein-Schneidbad Chinon + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	—	—	—	9,1	65	4,7	66
Labcasein-Schneidbad p-Phenylendiamin K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	—	—	—	4,5	43	2,1	87

Entsprechend der Wahl und der Anlage der Versuchsbedingungen muß in dem vorliegenden Fall angenommen werden, daß das tetrazotierte Benzidin sowohl mit dem kupplungsfähigen Oxyphenylalanin, dem Tyrosin als auch mit dem Histidin unter Bildung von Azokörpern in Reaktion tritt. Je nachdem, ob hierbei die Kupplungsreaktion der Eiweißfaser im sauren oder alkalischen Medium vor sich geht, wird man mit Monoazo- oder Disazoverbindungen des Histidins zu rechnen haben. Der Umstand, daß tetrazotiertes Benzidin beidseitig zu kuppeln imstande ist, läßt erwarten, daß nicht nur kupplungsfähige Stellen des Eiweißes in Reaktion treten, die ein und derselben Aminosäurekette angehören, sondern darüber hinaus zumindest teilweise auch die Histidin- und Tyrosinmoleküle benachbarter Peptidketten an den Umsetzungen teilnehmen und so Querverbindungen zwischen den einzelnen Ketten schaffen. Indirekt wird eine solche Reaktionsweise auch bestätigt durch das Verhalten diazotierter Körper, die nur einseitig zu kuppeln vermögen. Verwendet man an Stelle des tetrazotierten Benzidins diazotiertes Anilin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen,

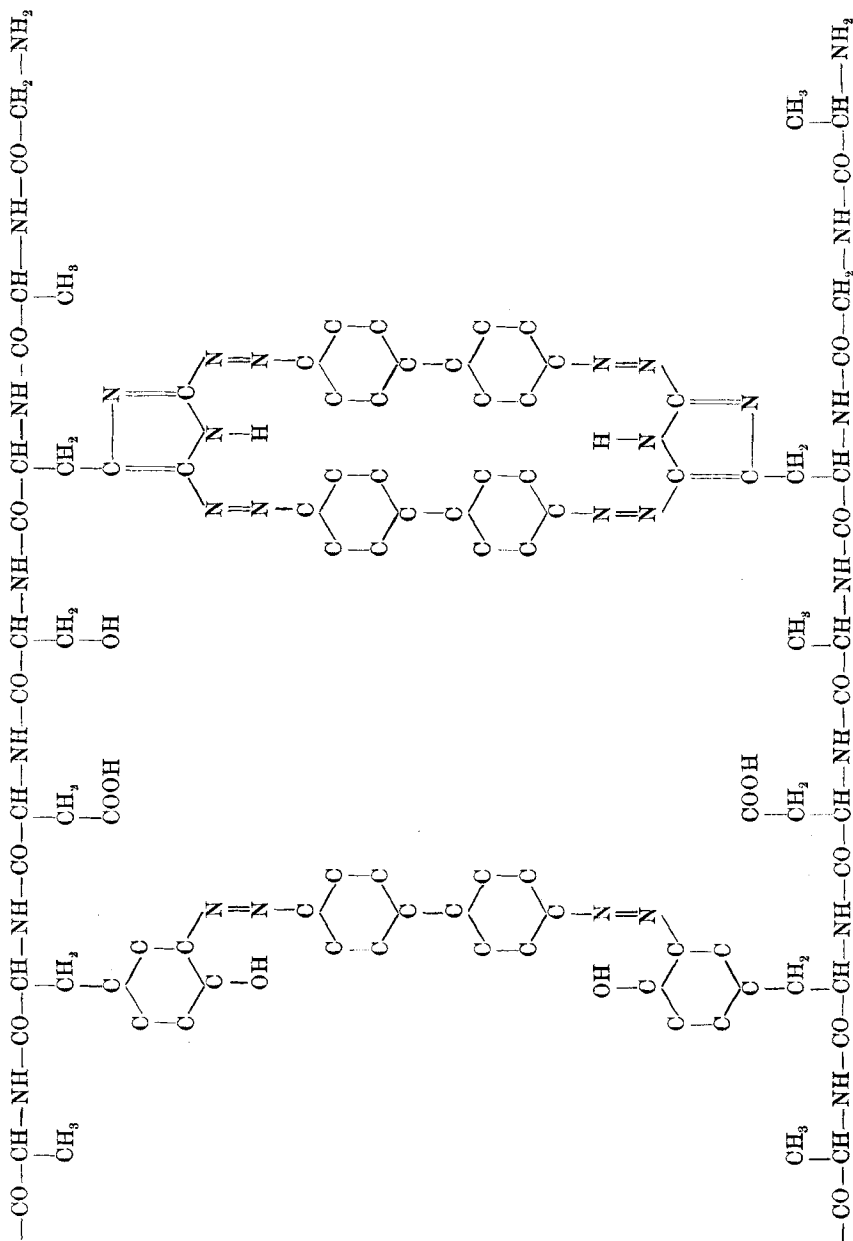


so bleibt der bei den tetrazotierten Verbindungen beobachtete Effekt der Kochbeständigkeit der Fasern sowie der Anstieg ihrer textiltechnologischen Daten aus.

Unter Berücksichtigung der bei der Paulyschen Diazo-reaktion des Eiweißes gemachten Beobachtungen und der eingangs geschilderten Verhältnisse glauben wir die Umsetzungen Eiweiß-tetrazotiertes Benzidin folgendermaßen formulieren zu dürfen (vgl. S. 158).

Abschließend zu der Behandlung von Eiweißfasern mit tetrazotiertem Benzidin sei bemerkt, daß diese Reaktion — abgesehen von ihrer Bedeutung für die Herstellung gefärbten Fasergutes — infolge ihrer klaren Übersicht besonders geeignet ist zu weiteren Studien über den Einfluß von Querverbindungen auf die Fasereigenschaften herangezogen zu werden. Insbesondere ist zu erwarten, daß auch durch vergleichende Untersuchungen mit tetrazotierten Verbindungen verschiedenen Abstandes der Azogruppen (tetrazotiertes Diphenylamin, tetrazotiertes Diaminophenol usw.) die Auswirkungen verschieden langer Querverbindungen auf die textiltechnologischen Daten der synthetischen Eiweißfaser studiert werden können.

Im Rahmen der von uns durchgeführten Untersuchungen der Reaktion des Benzochinons mit einer alkalischen Labcaseinlösung berichteten wir bereits, daß es bei der Wahl geeigneter Versuchsbedingungen möglich ist, auf dem Wege der chemischen Nachbehandlung eine kochfeste Eiweißfaser von verbesserten Qualitätseigenschaften zu erhalten. Wird eine im Schneidbad bei 30° 12—24 Stunden vorgehärtete Eiweißfaser anschließend 15 Minuten bei 100° in einem Bad, das 5 g/l-Chinon enthält, behandelt, so erfährt dieses Fasergut eine wesentliche Steigerung seiner Gebrauchseigenschaften. Die in der Tab. IV wiedergegebenen Daten zeigen einen beachtlichen Anstieg der gesamten Festigkeitswerte. Einen besonderen Hinweis verdient die gleichfalls eingetretene vorteilhafte Veränderung der elastischen Eigenschaften. So ist durch die Benzochinonbehandlung der Labcaseinfaser ihre an sich unerwünschte hohe Dehnung im naß gekochten Zustand von 102% auf das erträgliche Maß von 56% zurückgegangen und weist damit, was vor allem für die Trageeigenschaften dieser Faser von Bedeutung ist, keinen nennenswerten Unterschied

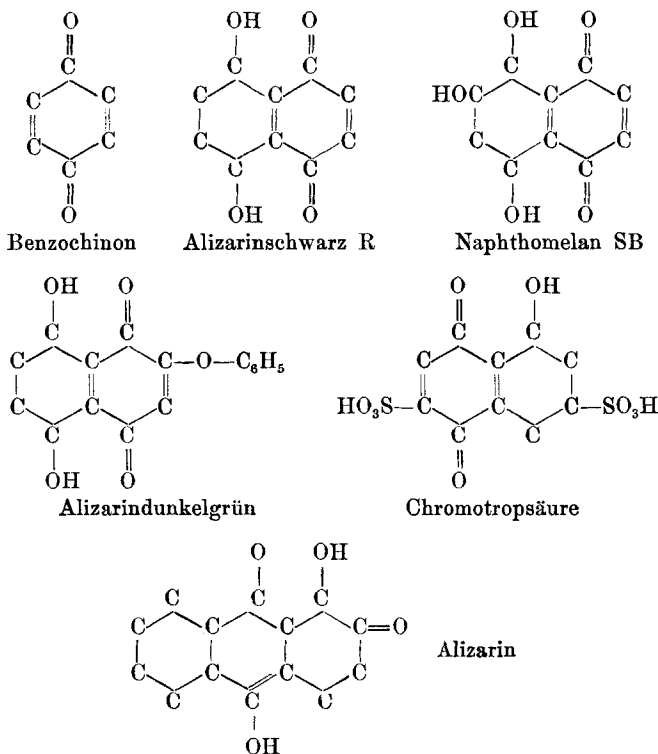


mehr auf gegenüber den Dehnungsverhältnissen einer Faser im naßen und trocknen Zustand. In Übertragung unserer Vorstellungen von der Reaktion des Benzochinons mit dem Eiweiß der Spinnlösung haben wir des weiteren den Einfluß der Gegenwart von Oxydationsmitteln bei der Nachbehandlung der Eiweißfasern mit Benzochinon untersucht. Veranlassung für eine derartige Handlungsweise war für uns die Überlegung, daß bei der Reaktion Benzochinon-Eiweiß analog dem Verhalten Benzochinon-Anilin die Hälfte des eingesetzten Chinons durch Überführung in das nicht reaktionsfähige Hydrochinon der Umsetzung mit dem Eiweiß entzogen wird. Die Richtigkeit unserer Vermutungen wird durch den Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Oxydationsmitteln vollauf bestätigt. An Stelle eines Bades von 5 g/1-Chinon benötigen wir z. B. bei Gegenwart von Kaliumbichromat zur Erzielung des gleichen optimalen Effektes nur 1—2 g/1-Chinon. Die bei dieser Behandlung dem Fasergut verliehenen Eigenschaften übertreffen entsprechend den Werten in der Tab. III die der reinen Benzochinonbehandlung nicht unerheblich, vor allem verdient hierbei die erzielte 100%-ige Kochbeständigkeit der Eiweißfaser besondere Beachtung.

Ein gesteigertes Interesse beansprucht die Reaktion Benzochinon-Eiweiß, wenn man berücksichtigt, daß die dem Benzochinon charakteristische Anordnung der Moleküle, das sogenannte chinoide System, nicht nur dessen unmittelbaren Homologen und Derivaten zu eigen ist, sondern darüber hinaus diese chemische Konfiguration eine große Anzahl technisch wichtiger Verbindungen beherrscht und damit entscheidenden Einfluß auf das Verhalten dieser Verbindungen ausübt. Die große Klasse der Chinon- und Ketofarbstoffe mit ihren Verbindungen, wie Alizarin, Alizarinschwarz R, Naphthomelan SB, Alizarindunkelgrün B usw. läßt aus ihrem strukturellen Aufbau ohne weiteres die nahe Verwandtschaft mit dem Benzochinon erkennen, und so ist es nicht verwunderlich, daß Verbindungen dieser Art analog dem Benzochinon die im Schneidbad vorgehärtete Eiweißfaser unter geeigneten Bedingungen ohne vorhergehende Formalinbehandlung bei 70° kochfest machen.

In der nachfolgenden Tab. V ist eine Anzahl Farbstoffe aufgeführt, die analog dem Benzochinon reagieren:

Tabelle V



Für die Technik des Färbens synthetischer Fasern aus Eiweiß ergeben sich aus den von uns gemachten Beobachtungen ganz neue Gesichtspunkte, die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet sind, daß das Färben synthetischer Eiweißfasern bei Auswahl geeigneter Farbstoffe direkt im Anschluß an das Schneidbad und damit ohne Formalinbehandlung bei 70° vorgenommen werden kann. Des weiteren lassen darüber hinaus die bei der Benzochinonbehandlung erzielten textiltechnologischen Daten erwarten, daß im Gegensatz zu dem bisherigen Stand der Technik mit einer solchen Färbeweise gleichzeitig eine wesentliche Verbesserung in bezug der Qualität des gefärbten Fasermaterials eintritt. Vorgenommene Versuche mitteltechnischen Ausmaßes im Thiozellbetrieb der Zellgarn A.G. Litzmannstadt zeigen, daß die von uns entwickelte Methode

der Nachbehandlung im Schneidbad vorgehärteter Eiweißfasern mit Benzochinon ohne wesentliche Schwierigkeiten auf die durch die Betriebsverhältnisse bedingten Arbeitsbedingungen übertragen werden kann, wobei die in der Versuchsanlage erzielten günstigen textiltechnologischen Daten im vollen Umfang erhalten bleiben.

In der Versuchsanlage Schwarza erzielte textiltechnologische Daten einer mit Benzochinon nachbehandelten Faser:

Reißlänge trocken gekocht	6,0%	Dehnung trocken gekocht	59%
Reißlänge naß gekocht . .	2,9%	Dehnung naß gekocht . .	58% .

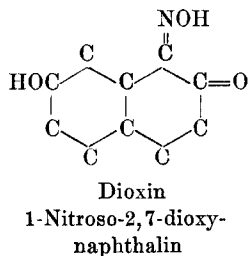
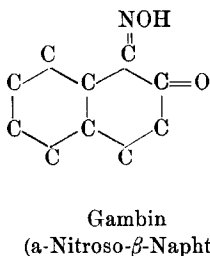
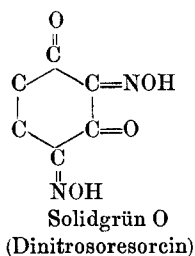
Im Thiozellbetrieb Litzmannstadt erzielte textiltechnologische Daten einer mit Benzochinon nachbehandelten Faser:

Reißlänge trocken gekocht	6,2%	Dehnung trocken gekocht	59%
Reißlänge naß gekocht . .	2,6%	Dehnung naß gekocht . .	65% .

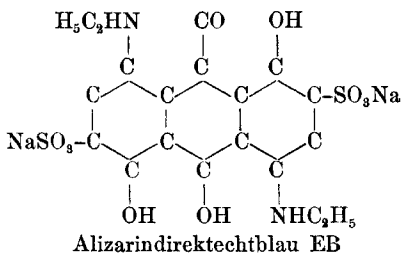
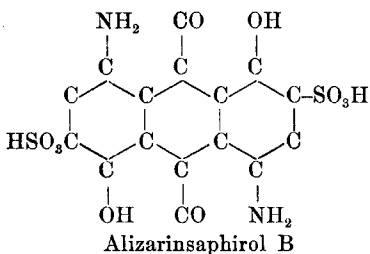
Hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Anzahl von Farbstoffen, die entsprechend ihrer Konfiguration sich zum Färben kalt fixierter Fasern eignen, ist es eine erfreuliche Erscheinung, daß diese nicht nur auf Verbindungen beschränkt ist, deren chinoides System durch die in 1,4-Stellung befindlichen Carbonylgruppen gebildet wird, sondern ein analoger Effekt auch bei Verbindungen eintritt, deren chinoides System durch die Anwesenheit von =NH- bzw. =NOH-Gruppen hervorgerufen wird. Mit der Einbeziehung des durch die =NH- bzw. =NOH-Gruppe gebildeten chinoiden Systems in den Kreis der Benzochinonnachbehandlung gewinnt diese durch die erweiterte Anzahl geeigneter Farbstoffe natürlich wesentliches Interesse. Zu den für das Färben kalt fixierter Eiweißfasern geeigneten Chinon- und Ketofarbstoffen treten des weiteren die Nitrosifarbstoffe, die Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe und diejenigen, welche durch Oxydation von primären aromatischen Mono- und Diaminen gebildet werden, hinzu. Die nachstehende Tab. VI führt die wichtigsten Vertreter genannter Farbstoffklassen auf.

Die in der nachfolgenden Tab. VII aufgezeichneten textiltechnologischen Befunde geben unsere Beobachtungen mit verschiedenen Vertretern der in Tab. V und VI genannten Farbstoffklassen wieder.

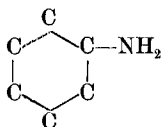
Tabelle VI  
1. Nitrosofarbstoffe



2. Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe

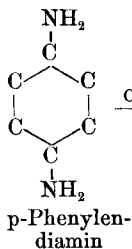


3. Anilinschwarz, Diphenylschwarz und andere Oxydationsfarben



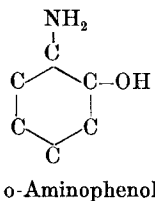
Oxydation →

- $C_{48}H_{36}N_8$  Nigranilin
- $C_{48}H_{38}N_8$  Emeraldin
- $C_{66}H_{48}Cl_3$  Chloratschwarz
- $C_{66}H_{46}C_{10}O_2$  Bichromatschwarz



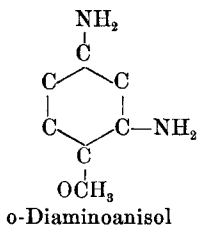
Oxydation →

Ursol D



Oxydation →

Ursol GG



Oxydation →

Ursol SC

Tabelle VII

Nachbehandlungsreaktionen mit verschiedenen Farbstoffen

Behandlung	Reißl. tr. km	Dehng. tr. % <sub>0</sub>	Reißl. naß km	Dehng. naß % <sub>0</sub>	Reißl. tr. gekocht	Dehng. tr. gek. % <sub>0</sub>	Reißl. naß gek.	Dehng. naß gek. % <sub>0</sub>
Labcasein- Schneidbad + Alizarinschwarz R (5,8-Dioxy-1,2- naphthochinon)	—	—	—	—	5,7	50	2,2	84
Labcasein- Schneidbad + Solidgrün O (Dinitrosoresorcin)	5,8	31	2,5	63	5,6	17	1,9	64
Labcasein- Schneidbad + Gambin ( $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naph- thol)	6,7	64	2,6	64	4,2	77	0,6	80
Labcasein- Schneidbad + Alizarinsaphirol B (1,5-Dioxy-4,8-Di- amino-anthra- chinon-2,6-Disulfo- säure)	8,2	81	4,1	77	7,8	90	—	—
Labcasein- Schneidbad + Ursol D (p-Phenylen-diamin- chlorhydrat + Oxy- dationsmittel)	6,3	68	2,7	50	6,0	65	1,8	61

Mit der Besprechung des Verhaltens vorstehender Verbindungen gegenüber einer alkalischen Labcaseinlösung glauben wir nach unseren Beobachtungen keineswegs die Möglichkeiten erschöpft zu haben, die geeignet sind, einen teilweisen, wenn nicht vollständigen Ersatz der Formalinbehandlung herbeizuführen. Es hat sich an Hand neuester Versuche ergeben, daß auch ganz einfache Ketoverbindungen, wie o-Diacetylbenzol, Acetylaceton, Oxalylchlorid und Phenylglyoxal ähnliche Effekte hervorbringen und durchaus imstande sind, die durch die Formalinbehandlung bei 70° erzielte Kochbeständigkeit der Eiweißfaser ebenfalls zu geben. Es ist zu erwarten, daß

diese zum Teil von Herrn Prof. Weygand und seinen Mitarbeitern geleisteten Vorarbeiten unserem neuen Färbeverfahren — Härtung und Färben in einem Arbeitsprozeß durchzuführen — neue Farbstoffklassen zu erschließen vermögen und dieses somit zu einer allgemein anwendbaren Färbemethode synthetischer Eiweißfasern machen. Darüber hinaus darf erhofft werden, daß aus diesen Untersuchungen mit Verbindungen gänzlich veränderter Konstitution unser Gesichtskreis über die chemischen Voraussetzungen und Bedingungen, welche eine Stabilisierung des Eiweißmolekülverbandes und damit eine Gebrauchswertsteigerung der Faser hervorzurufen vermögen, wesentlich erweitert wird. Bedauerlich hierbei ist nur, daß die Mehrzahl der Verbindungen, die sich für den Einbau von Querverbindungen eignen, durch die Anwesenheit reaktionsfähiger ungesättigter Atomgruppierungen dem Fasergut immer einen mehr oder weniger stark gefärbten Charakter verleihen und damit der Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse in die Praxis gewisse Einschränkungen auferlegt sind. Jedoch glauben wir auf Grund zunächst allerdings rein orientierender Versuche in gänzlich anderer Richtung — chemische Veränderung des Eiweißes, Blockierung der freien  $\text{NH}_2$  und  $\text{COOH}$ -Gruppen des Eiweißes, Einsatz der Ameisensäure als Oxyaldehyd und dergleichen — annehmen zu dürfen, daß es uns in absehbarer Zeit gelingen wird, auch für die Erzeugung ungefärbten Fasermaterials Wege zu finden, die Mangelerscheinungen der bisherigen Arbeitsweise beseitigen und dem Fasergut als solchen einen gesteigerten Gebrauchswert verleihen. Es ist nicht möglich, auf diese Beobachtungen näher einzugehen. Lediglich das Verhalten der Ameisensäure als Oxyaldehyd soll an dieser Stelle im Zusammenhang mit vorstehenden Fragen kurze Erwähnung finden. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es Herrn Leinhos gelungen, Eiweißfasern bei  $55^\circ$  in Gegenwart von Ameisensäure, im Schneidbad behandelt, kochfest zu erhalten. Die hierbei erzielten textilen Werte mit einer Reißlänge von trocken gekocht 9,3 Rkm und naß gekocht von 4,5 Rkm eröffnen für die weitere Entwicklung recht erfreuliche Aussichten.

Am Schluß soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß es für die Weiterentwicklung der synthetischen Eiweißfaser



von wesentlicher Bedeutung sein wird, diese nicht ausschließlich unter dem Gesichtswinkel der beim Spinnen von Cellulose gemachten Erfahrungen zu betreiben, sondern hierbei in weit größerem Umfang als bisher das Augenmerk auf die Eigenheiten des Ausgangsmaterials zu richten. Besteht doch gerade durch die im Vergleich zum Cellulosemolekül weitaus größere Reaktionsfreudigkeit des Eiweißmolekülverbandes die berechtigte Hoffnung, daß bei einer systematischen Überprüfung der bestehenden Reaktionsmöglichkeiten weitere entscheidende Fortschritte hinsichtlich der Qualität der synthetischen Eiweißfaser erzielt werden können.