

500 ccm absol. Methanol zur Verseifung 3½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Mit Äther konnten der wäßr. Phase 124 g des Reaktionsgutes entzogen werden, die mit 130 g Phthalsäureanhydrid in 500 ccm Pyridin in üblicher Weise zur Abtrennung der primären Alkohole behandelt wurden. Aus 21 g der rohen Alkohole ließen sich 6 g Geraniol vom Sdp.<sub>14</sub> 100 — 112 — 115° herausdestillieren.

$n_D^{20}$  1,4726,  $d_4^{20}$  0,8858.

Mol.-Refr. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O F2, ber. 48,97, gef. 48,78.

3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 60 bis 61° (Kofler). Die Mischprobe mit dem Dinitrobenzoat aus natürlichem Geraniol schmolz bei 60 bis 61,5°.

Aus einem Ansatz von 30 g Isopren mit 2,5 g p-Toluolsulfonsäure in 125 g Eisessig (98 bis 100%, p.a.), also 2% des Eisessigs, der 52 Stdn. bei 18° gestanden hatte, wurden 7,3 g Prenylacetat vom Sdp.<sub>11</sub> 46 bis 48° gewonnen. Diese Fraktion, mit methanol. KOH verseift, ergab 3 g Prenol vom Sdp.<sub>751</sub> 138 bis 140°.

$n_D^{21}$  1,4450.  $d_4^{21}$  0,8691.

Mol.-Refr. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O F1, ber. 26,36, gef. 26,36.

Phenylurethan: Schmp. 64° (Kofler), Mischprobe ebenso.

Die nachfolgende Übersicht enthält die Ausbeuten aus je 30 g Isopren in 125 g Eisessig (98 bis 100proz.)

mit variierten Katalysatorkonzentrationen (bezogen auf Eisessig):

p-Toluol-sulfon-säurekon-zentration in %	Reakt.-dauer in Stdn.	Temp. in °	Gesamt-ausb. roh in g	Sdp. <sub>11</sub>	
				45—50° g	100—120° g
0,5	112	18	13	6,1	4,7
1	18,5	20	10	3,5	3
2	52	18	18	7,3	8,5
4	50	18	30	5,9	14
5	48	18	33	4,4	15,9
6	40	18	35	3,2	16,9

Durch Steigerung der p-Toluolsulfonsäurekonzentration kann also die Gesamtausbeute an Polymerisat erhöht werden, doch nimmt die Ausbeute an Prenylacetat parallel damit wesentlich ab, zugunsten der höher siedenden Fraktionen, die dann zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

Bei Versuchen mit 1% Trichloressigsäure ( $k = 2 \cdot 10^{-1}/18^\circ$ ) oder 1% Pikrinsäure ( $k = 1,6 \cdot 10^{-1}/25^\circ$ ) in Eisessig konnte keine Anlagerung oder Polymerisation beobachtet werden.

Hr. Hans Lieber hat mich bei der Ausführung der Versuche fleißig unterstützt.

Weitere Röntgeninterferenzen bei Keratinen<sup>1</sup>

Von HELMUT ZAHN

Aus dem Institut für Textilchemie in Badenweiler

(Z. Naturforschg. 1, 690—691 [1946]; eingegangen am 24. Oktober 1946)

Keratin-Röntgenogramme enthalten verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, deren Schwärzungsmaxima Abständen von 4÷4,6, 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å entsprechen.

Die Röntgenogramme von Keratinen enthalten im normalen Winkelbereich außer den von W. T. Astbury und A. Street<sup>2</sup> festgestellten Interferenzen noch einige verwaschene Debye-Scherrer-Ringe, welche eigenartigerweise bisher übersehen worden sind. Sie entsprechen Netzebenenabständen von 4÷4,6<sup>3</sup>, 2,1÷2,3, 1,5÷1,6 und 1,1÷1,2 Å. Ein Teil dieser Interferenzen wird bei verhältnismäßig großen Winkeln abgelenkt und entzieht sich dem Nachweis in der bei Faserauf-

nahmen üblichen Laue-Kammer, während eine zylindrische Aufnahmekamera günstigere Intensitätsverhältnisse bietet. Die Interferenzen treten bei verschiedenen Keratinsorten, wie Wolle, Roßhaaren, Stachelschweinkiel, auf, und zwar ist es in erster Näherung gleichgültig, ob die Proben im ungedehnten (α-Keratin), im gedehnten (β-Keratin) oder denaturierten Zustande (d-Keratin) vorliegen. Bezüglich der Anisotropieverhältnisse fällt auf, daß die Interferenzen im Äquator etwas stärker ausgeprägt sind, man hat sie jedoch als Inter-

<sup>1</sup> 20. Mitteilung aus der Reihe „Struktur und Reaktionsfähigkeit der Keratine“, vorige Mitteilung vergl. E. Elöd u. H. Zahn, Melliand Textilber. 27, 68 [1946].

<sup>2</sup> Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 230, 75 [1931].

<sup>3</sup> R. B. Corey u. R. W. G. Wyckoff (Journ. Biol. Chem. 114, 407 [1936]) verzeichneten ebenfalls einen amorphen Halo auf dem Äquator bei 4,6 Å.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ferenzringe, welche verwaschen und diffus auftreten, anzusprechen. Die Intensitäten nehmen mit steigendem Abbeugungswinkel stark ab.

Zweifelsohne fallen die Interferenzen bei 1,6 und 1,1 Å mit keiner bekannten Keratinlinie zusammen, hingegen ist eine Koinzidenz von 2,1 Å mit (030) und (230) der dritten Schichtlinie des  $\beta$ -Keratins denkbar. Da aber diese Interferenzen des  $\beta$ -Keratins in Form von orientierten Sichel- bzw. Interferenzflecken vorliegen und von dem diffusen Halo bei 2,1 Å leicht zu unterscheiden sind, entfällt diese Möglichkeit.

Die neuen Interferenzen sind so wenig definiert, daß eine Beziehung zu Keratinstrukturen noch schwieriger gelingt als bei den Faserinterferenzen von Astbury. Stark belichtete Keratin-Röntgenogramme in zylindrischen Röntgenkammern gleichen im Typ den Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten bzw. amorphen Körpern, welche sich meistens durch einen starken diffusen Debye-Ring auszeichnen, welcher für den mittleren Abstand zwischen den Molekülen gilt. Solche Röntgenogramme enthalten außerdem intramolekulare Interferenzen<sup>4</sup>. Auch in unserem Falle kann die

<sup>4</sup> Vergl. H. Mark in K. H. Meyer u. H. Mark, „Hochpolymere Chemie“ Band I, Leipzig 1940.

starke und diffuse Schwärzung zwischen 3,9 und 4,6 Å von der Beugung der Röntgenstrahlen an den Einzelketten des amorphen Teiles herrühren. Zahlreiche andere Körper sind so aufgebaut, daß der mittlere Abstand zwischen den Ketten etwa 4 Å beträgt.  $3 \div 5$  Å rechnet man allgemein als ungefähren zwischenmolekularen Abstand. Die übrigen Interferenzen lassen sich als die zweite bis vierte Ordnung dieses Halos auffassen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang dieser Interferenzen mit intramolekularen Periodizitäten, von denen einige in der Tabelle aufgeführt sind. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich an Hand des bisher vorliegenden Materials nicht treffen.

#### Intramolekulare Periodizitäten bei Proteinen in Å.

##### I. Abstände.

C—C	1,54
C—N	1,33
C—O	1,21

##### II. Periodizitäten in der Kettenrichtung (Höhen).

C—C	1,26
CO—N	1,09
CHR—N	1,14
C—N—C	2,25

## Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise des 4,4'-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans beim Warmblüter

Von LUDWIG EMMEL und MARTIN KRÜPE

Aus dem Robert-Koch-Institut für Infektionskrankheiten Berlin

(Z. Naturforschg. 1, 691—695 [1946]; eingegangen am 4. Juni 1946)

Die vielseitige Verwendung des 4,4'-Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methans (DDT) in der Schädlingsbekämpfung hat die Nachprüfung seiner etwaigen Giftigkeit für den Warmblüter dringend erforderlich gemacht. Wenn überhaupt mit diesem lipoidlöslichen, neurotrophen chemischen Körper eine Vergiftung beim Warmblüter zu erwarten war, dann lag die Vermutung nahe, daß diese, ähnlich wie beim Insekt, ein äußerst interessantes Bild ergeben würde. In der Tat konnte R. Domenjoz<sup>1</sup> frühzeitig auf die Ähnlichkeit der Vergiftungssymptome beim Warmblüter und beim Insekt hinweisen. P. Läger, R. Pulver und

C. Montigel<sup>2</sup> haben sich mit der Wirkung des DDT beim Warmblüter ebenfalls eingehend befaßt und physiologisch-chemische Untersuchungen durchgeführt. Sie konnten mit niedrigen Organkonzentrationen starke biologische Effekte erzielen. Allerdings waren hierzu massive Dosierungen bei der peroralen Verabreichung erforderlich. Die Substanz bewirkt zunächst eine Ausschüttung des Leberglykogens und eine gleichzeitige Erhöhung des Blutzuckergehalts, dem wiederum ein erhöhter Zuckerverbrauch im Organismus unter gleichzeitiger Vermehrung der Milchsäureproduktion folgt.

<sup>1</sup> Schweiz. med. Wschr. 1944, Nr. 36, 952.

<sup>2</sup> Helv. Physiol. Pharmacol. Acta 3, 3 [1945].