

NOTIZEN

Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen von nitrierten Faserkeratinen

M. SPEI

Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen
Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 b, 420 [1970]; eingegangen am 19. Februar 1970)

Vor einiger Zeit berichteten KRATKY et al.¹ in dieser Zeitschrift, daß auf den Röntgenkleinwinkel-Diagrammen von nitrierten Roßhaarproben eine Kontraktion der 2., 3. und 4. Ordnung der axialen 198 Å Periodizität von 7% auftrat. In der Zwischenzeit haben VALLEE et al.² Tetranitromethan als schonendes Nitrierungsagens in die Enzymchemie eingeführt und eine Mononitrierung der Tyrosinreste ohne Zersetzung der Enzyme gefunden. Deshalb sollte dieses Nitrierungsverfahren auch bei Faserproteinen angewandt werden, um zu sehen, ob unter diesen schonenden Bedingungen auch schon Veränderungen auf den entsprechenden Kleinwinkeldiagrammen auftraten. Außerdem sollte Mohair bei diesen Untersuchungen verwendet werden, da Mohair das schärfste Faserdiagramm von allen Faserkeratinen liefert.

Hierzu wurden 0,1 ml Tetranitromethan in 1 ml absolutem Äthanol gelöst und in 50 ml 0,05-m. Trispuffer von pH 8 gegeben. In dieser Lösung wurden 0,2 g Mo-

hair 48 h bei Raumtemperatur unter Rühren behandelt. Dann wurde die Probe abgesaugt, gewaschen und anschließend 24 h mit Äthanol extrahiert. Es zeigte sich, daß bei der Tetranitromethan-Behandlung ein Drittel des Tyrosins dinitriert, ein Drittel mononitriert und ein Drittel nicht nitriert worden war (vgl. auch BEYER und SCHENK³). Diese nitrierte Mohairprobe ergab ein scharfes, nahezu unverändertes Röntgendiagramm: alle Reflexe waren mit unveränderter Intensität vorhanden, und keine Langperiode war kontrahiert worden. Deshalb wurde Mohair zusätzlich auch noch mit verdünnten Salpetersäure-Lösungen nitriert, um zu sehen, ob hier der Kontraktionseffekt auftrat. Die wichtigsten Ergebnisse mit den entsprechenden Versuchsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Auf keinem Diagramm konnte eine Kontraktion der 3. Ordnung festgestellt werden. Wenn die Proben aber anschließend 18 h bei Raumtemperatur mit einer 0,2-n. Natrium-Decylsulfat-Lösung von pH 2 behandelt wurden, beobachtete man auf den Diagrammen der beiden letzten Proben eine Kontraktion der 3. Ordnung von 66 Å auf 63 bzw. 61 Å. Der Cystingehalt (SS+SH) dieser beiden Proben betrug 240 bzw. 142 µMol/g im Vergleich zu 515 µMol/g im unbehandelten Mohair. Bemerkenswert ist, daß auf dem Diagramm der letzten Probe die 3. Ordnung nach der Tensidbehandlung wieder photometrisch ausgewertet werden konnte. Die Kontraktion der 3. Ordnung scheint nur bei einem sehr „gezielten“ Cystinabbau kurz vor der gänzlichen Zerstörung der Faserstruktur aufzutreten. KRATKY et al.¹ beschrieben den Effekt bei einer Roßhaarprobe, die 24 h bei 90 °C mit einer 0,15-n. Salpetersäure-Lösung nitriert worden war. Als der Versuch mit Pferdemenhaaar wiederholt wurde, waren auf dem entsprechenden Kleinwinkeldiagramm bereits alle Meridianreflexe verschwunden, während bei Pferdeschweifhaar noch keine Reflexkontraktion eingetreten war. Wenn Pferdeschweifhaar unter den gleichen Bedingungen aber 26,25 h behandelt worden war, wurde auf den entsprechenden Diagrammen eine kontrahierte, sehr schwache 3. Ordnung bei 59 Å beobachtet.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN danke ich für sein Interesse, Herrn Dr. H. KLOSTERMEYER für die Aminosäureanalyse, Herrn Dipl.-Chem. H. KNITTEL für die Cystinanalysen und Frl. A. AUGENADEL für ihre Mitarbeit. Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise vom amerikanischen Landwirtschaftsministerium unterstützt.

HNO ₃ -Konz. [-n.]	Reaktions- zeit [h]	Temperatur [°C]	Änderung im Diagramm
0,5	20	40	7. Ordnung verstärkt
1,0	8	60	6., 7. und 8. Ordnung verstärkt
1,5	20	60	6. und 8. Ordnung verstärkt; 7. Ordnung sehr schwach Ein schwacher 198 Å Reflex wird beobachtet
2,0	20	60	Fast alle Meridian- reflexe abwesend; 3. Ordnung nicht mehr photometrisch auswertbar

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse von nitrierten Mohairproben.

¹ O. KRATKY, A. SEKORA, H. ZAHN u. E. R. FRITZE, Z. Naturforsch. 10 b, 68 [1955].

² M. SOKOLOVSKY, J. F. RIORDAN u. B. L. VALLEE, Biochem. J. 5, 3582 [1966].

³ H. BEYER u. U. SCHENK, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 233, 890 [1969].