Glycyl-L-arginyl-glycyl-L-alanyl-glycin*

Von H. ZAHN, J. F. DIEHL ** und W. L. HAAS ***

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforsch. 16 b, 149—153 [1961]; eingegangen am 18. Dezember 1960)

Glycyl-L-arginyl-glycin-acetat wurde nach der Carbodiimid- und der Anhydrid-Methode synthetisiert. Die Anhydrid-Methode wurde ebenfalls bei der Synthese von Glycyl-L-arginyl-glycyl-L-alanyl-glycin-acetat angewandt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der dargestellten Peptide werden beschrieben und die Röntgendaten mit denen des Seidenfibroins verglichen.

Im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten über Aminosäuresequenzen des Fibroins¹ interessierte, wie der Einbau von Arginin in ein Peptid, das der von PAULING² geforderten Gly-X-Gly-X-Gly-Aminosäuresequenz entsprach, die vom Schichtebenenabstand abhängigen Röntgenreflexe verändert.

Synthese des Tripeptids

Das schon von BERGMANN³ auf anderem Wege gewonnene Carbobenzoxy-glycyl-nitro-L-arginin wurde aus dem entsprechenden Äthylester durch Verseifung gewonnen. Der Ester wurde mit der Azid-⁴ und der gemischten Anhydrid-Methode⁵ aus Carbobenzoxy-glycinhydrazid bzw. Carbobenzoxyglycin und Nitro-L-argininäthylester dargestellt. Ein Vergleich der nach beiden Verfahren gewonnenen Produkte bezüglich Ausbeute und Schmelzpunkt läßt keinen wesentlichen Vorteil einer der Methoden erkennen. Das Carbobenzoxy-nitro-dipeptid wurde nun einmal mittels der DCC (Dicyclohexylcarbodiimid)-Methode⁶ in 64-proz., zum anderen mittels der gemischten Anhydridmethode in 62-proz. Ausbeute mit Glycinbenzylester zum Carbobenzoxy-nitro-tripeptidbenzylester umgesetzt. Dessen katalytische Hydrierung lieferte das gewünschte Glycyl-L-arginyl-glycin-acetat.

Synthese des Pentapeptids

Der Syntheseweg ist im folgenden SCHWYZER-Schema⁷ wiedergegeben:

Glycyl-L-alanyl-glycin wurde aus dem von BRAND

und Mitarbb.⁸ beschriebenen und mit der Azidmethode synthetisierten Carbobenzoxyd-tripeptidbenzylester durch katalytische Hydrierung gewonnen. Das Natriumsalz dieses Tripeptids wurde mit Carbobenzoxy-glycyl-nitro-L-arginin nach der Anhydrid-Methode gekuppelt. Das ölig anfallende Carbobenzoxy-nitro-pentapeptid mußte durch eine Gegenstromverteilung nach Craig gereinigt werden und wurde nur in geringer Ausbeute (18%) erhalten. Das bei der Hydrierung zum freien Pentapeptid mitentstandene Ammoniumacetat (aus der Nitrogruppe) blieb bei der Zugabe von feuchtem Methanol in Lösung, während das Pentapeptid in röntgenkristalliner Form ausfiel.

Eigenschaften der Argininpeptide

Einige physikalische Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

	Gly-L-Arg-Gly-Acetat (I)	Gly-L-Arg-Gly-L-Ala-Gly-Acetat (II)
Schmp.	177—179°	~ 145°
Kristallwasser	—	1/2 H ₂ O
Stärkste Röntgenreflexe	4,53; 4,07; 3,48	5,74; 4,49; 3,80
$[\alpha]_D^{25}$ (c = 2,5; in Wasser)	— 17,6°	— 47,2°
R_f -Werte in SBA ⁹	0,09	0,07
in 80-proz. Phenol	0,72	0,90

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der Argininpeptide.

* 20. Mitt. über Peptide; 19. Mitt.: vgl. H. ZAHN u. H. SCHÜSSLER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

** Teil der Dissertation von J. F. DIEHL, Universität Heidelberg 1957.

*** Teil der Dissertation von W. L. HAAS, TH Aachen 1959.

¹ Vgl. H. SPOOR u. K. ZIEGLER, Angew. Chem. 72, 316 [1960].

² R. E. MARSH, R. B. COREY u. L. PAULING, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 16, 1 [1955].

³ M. BERGMANN, L. ZERVAS u. H. RINKE, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 224, 40 [1934].

⁴ Th. CURTIUS, J. prakt. Chem. 70, 57, 194 [1904].

⁵ R. A. BOISSONNAS, Helv. chim. Acta 34, 874 [1951].

⁶ J. C. SHEEHAN u. G. P. HESS, J. Amer. chem. Soc. 77, 1067 [1955].

⁷ R. SCHWYZER u. P. SIEBER, Helv. chim. Acta 40, 624 [1957].

⁸ E. BRAND, B. F. ERLANGER, H. SACHS u. J. POLATNICK, J. Amer. chem. Soc. 73, 3510 [1951].

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie* sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Bei dem Versuch einer Zuordnung der beobachteten, oft recht unscharfen Absorptionsbanden hielten wir uns an die Arbeiten von BLOUT¹⁰ und ELLENBOGEN¹¹ sowie an die Bücher von BELLAMY¹² und WEST¹³.

GA _R G (I)	GA _R GAG (II)	
3230 (2030)	3300 (2070)	N—H-Valenzschwingung NH-Deformations- schwingung von NH ₃
1650	1660	Amid I + Guanidyl- gruppe
1560	1545	Amid II
1392	1396	COO-Schwingung, symmetrisch

Tab. 2. Versuch einer Frequenzzuordnung einiger IR-Banden
(Wellenzahlen in cm^{-1}).

Die Peptide ergeben fast identische IR-Diagramme, die das übliche Aussehen von Peptidspektren mit breiten verwaschenen Banden zeigen, deren

* Die IR-Spektren wurden in unserem Laboratorium durch Herrn Dipl.-Chem. G. HEIDEMANN mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, unter Verwendung der KBr-Preßblättchen-Technik und eines NaCl-Prismas aufgenommen.

⁹ SBA=sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser (75 : 15 : 10);
H. ZAHN, *Melliand Textilber.* **35**, 162 [1954].

Form auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, hindeutet.

Die auf eine Zwitterionenstruktur hinweisende NH_3^+ -Deformationsabsorption tritt nur sehr schwach und besonders flach verlaufend auf. Aus den starken Banden bei 1392 bzw. 1396 cm^{-1} kann nicht auf eine Zwitterionenstruktur geschlossen werden, da diese Absorption vor allem von $\omega_s(\text{COO}^-)$ des Acetats herrühren dürfte. Die Bande bei 1650 bis 1660 cm^{-1} wird bei Peptiden im allgemeinen der C=O-Gruppe der Peptidbindung zugeschrieben, sie sollte hier aber auch z. T. durch die Guanidogruppe bedingt sein, wie der Vergleich mit Guanidinhydrochlorid zeigte.

Die saure Partialhydrolyse (10-n. HCl, 40 °C) ist wenig aufschlußreich. Beim Gly-Arg-Gly-Ala-Gly-Acetat wird als erste Aminosäure das carboxylständige Glycin abgespalten; wahrscheinlich hindert die Guanidiniumgruppe die Annäherung eines Protons an die benachbarte Peptidbindung. Das restliche Tetrapeptid wird dann im Verlauf der Hydrolyse recht unspezifisch aufgebrochen, wobei sich die argi-

¹⁰ E. R. BLOUT u. S. G. LINSLEY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1946 [1952].

¹¹ E. ELLENBOGEN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 363, 366 [1956].

¹² L. J. BELLAMY, *Ultrarotspektrum u. chemische Konstitution*, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

¹³ W. WEST, Chemical Applications of Spektroskopy, Interscience Publishers Inc., New York 1956.

Tripeptid		Pentapeptid			Fibroin-Film **		(WARWICKER ¹¹)		
<i>d</i> [Å]	Int.	<i>d</i> [Å]	Int.	Index *	<i>d</i> [Å]	Int.	<i>d</i> [Å]	Int. ***	Index *
		10,3	10	001			9,58	s	001
					7,16	5			
4,53	6	4,49	9		5,42	2	5,59	w	011, 101
4,07	10						4,61	s	002
		3,80	10	012	4,36	10	4,32	vvs	201
					3,87	4	3,81	w	012
3,48	6						3,63	s	211
					3,48	4	3,55	m	020
3,00	2	3,14	3	(003)			3,28	m	021, 120
		2,82	4	022, 221	3,08	4	3,05	ms	003
							2,82	w	022, 221
2,43	1	2,36	5	400	2,69	2	2,78	m	220
		2,21	5		2,38	3	2,36	m	400, 004
		1,99	2	402					
		1,61	2						

Tab. 3. Vergleich der Netzebenenabstände von Röntgenogrammen der Peptide und des Fibroins. *** s = stark; vvs = sehr, sehr stark; w = schwach; m = mittel; ms = mittelstark.

ninhaltigen Peptide am langlebigsten zeigen. Die proteolytische Hydrolyse ergab klare Ergebnisse. Durch Trypsin wurde das Pentapeptid innerhalb von 3 Min. in Gly-Arg und Gly-Ala-Gly gespalten.

Leucinaminopeptidase benötigt zur vollständigen Spaltung des Peptids 14 Stdn., was die Behinderung des Enzyms durch das stark basische Arginin anzeigt. Doch beweist diese Durchspaltung das Vorliegen der beiden optisch aktiven Aminosäuren in der L-Form, d. h. die optische Reinheit des dargestellten Pentapeptids.

Carboxypeptidase dagegen spaltet von dem Pentapeptid selbst nach 24 Stdn. praktisch keine Aminosäure ab, während das Z-nitropentapeptid in der gleichen Zeit bis zum Z-nitro-dipeptid abgebaut wird.

Röntgenstruktur-Untersuchungen

PAULING und Mitarbb.² haben für Seidenfibroin (*Bombyx mori*) nach Messungen am Röntgenspektrum folgende Struktur vorgeschlagen: Die gegenläufig angeordneten Peptidketten werden durch die größtmögliche Zahl von Wasserstoffbrücken zu sogenannten „pleated sheets“ (gefalteten Blättern oder Schichten) zusammengehalten. Werden diese übereinandergestapelt, erhält man die vollständige drei-

dimensionale Struktur. Dabei ragt die Seitenkette jedes zweiten Aminosäurerestes einer Peptidkette nach der gleichen Seite aus dem „pleated sheet“ heraus.

Seidenfibroin besteht zu einem großen Teil aus den Aminosäuren Glycin, Alanin und Serin. Ein von SMITH und Mitarbb.¹⁴ daraus isoliertes Polypeptid enthielt diese Aminosäuren im Verhältnis 3 : 2 : 1. Weitere Untersuchungen ließen auf eine Anordnung dieser Aminosäuren in -Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Einheiten schließen^{15, 16}. Für eine solche Anordnung der Aminosäuren geben PAULING und Mitarbb.² Abstände zwischen den „pleated sheets“ von abwechselnd 3,5 und 5,7 Å an. Die Aminosäuren mit längeren Seitenketten sollen unter Vergrößerung der Schichtabstände ebenfalls im „Kristallgitter“ Platz finden. Einen Hinweis auf diese Unregelmäßigkeiten im Gitter gibt die Beobachtung, daß die den Schichtabständen zugehörigen Röntgenreflexe (001) diffus sind.

Eine Aminosäure mit großer Seitenkette ist Arginin. Die von uns dargestellten Peptide sollten die Aufweitung des Schichtabstandes erkennen lassen, wenn sie in einem dem Fibroin analogen Schichtengitter kristallisieren. In Tab. 3 sind die an unseren

¹⁴ B. DRUCKER, R. HAINSWORTH u. S. G. SMITH, J. Textile Inst. **44**, T 420 [1953].

¹⁵ L. M. KAY u. W. A. SCHROEDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3564 [1954].

¹⁶ M. LEVY u. E. SLOBODIAN, J. biol. Chemistry **199**, 563 [1952].

* Indiziert nach L. PAULING und Mitarbeitern.

** Fibroin wurde in Cupriäthylendiamin gelöst, bis zur Entfärbung dialysiert und die Fibroinlösung eingedunstet. Das Röntgenogramm wurde in einer Seifert-Faserkammer aufgenommen. (Abstand Präparat-Film = 32 mm).

Peptiden beobachteten, auf Netzebenenabstände d in Å umgerechneten Röntgenreflexe aufgeführt.

Sie wurden gewonnen aus Aufnahmen nach Debye-Scherrer mit einem Kammerradius von 28,65 mm und nickelgefilterter Kupferstrahlung. Zum Vergleich sind die von WARWICKER¹⁷ angegebenen Netzebenenabstände aufgenommen, da von PAULING nur die Äquatorreflexe angegeben wurden.

Wie man erkennt, wird beim Pentapeptid ein Reflex hoher Intensität beobachtet, der einem Netzebenenabstand von etwa 10,3 Å entspricht. Er könnte dem 9,58 Å-Reflex des Fibroins (001) entsprechen, wenn angenommen wird, daß durch die sperrige Seitenkette des Arginins der Schichtabstand im Gitter des Pentapeptids vergrößert ist. Eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung besteht ferner bei einigen anderen Reflexen besonders beim 2,36 Å-Reflex, der mit (400) indiziert wird. Dieser Netzebenenabstand sollte bei der Aufweitung der Schichten unverändert bleiben. Das Diagramm des Tripeptids hat nur eine entfernte Ähnlichkeit mit einem Fibroinpulver-Röntgenogramm.

Experimenteller Teil

Glycyl-L-arginyl-glycin-Acetat

1. Carbobenzoxyl-glycyl-nitro-L-arginin-äthylester

6,5 g (0,03 Mol) trockenes Z*-glycin¹⁸ wurden in 100 cm³ abs. Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 4,2 cm³ (0,03 Mol) getr. Triäthylamin auf -5° abgekühlt und gerührt. Nach Zutropfen von 2,9 cm³ (0,03 Mol) Chlorkohlensäureäthylester wurde eine eiskalte Mischung von 8,5 g (0,03 Mol) Nitro-L-arginin-äthylester-hydrochlorid¹⁹ in 170 cm³ trockenem Chloroform und 4,2 cm³ (0,03 Mol) Triäthylamin so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 0° anstieg. Danach wurde unter Weiterrühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, die Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 40° i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 80 cm³ Essigester und 30 cm³ Wasser aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit 1-n. Salzsäure, Wasser, 5-proz. KHCO₃-Lösung und wiederum Wasser gewaschen, kurz über kalz. Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und i. Vak. stark eingeeengt. Nach Zugabe von Petroläther bis zur Trübung fiel nach dem Abkühlen ein Kristallbrei an, der abgutscht und mit Essig-

ester gewaschen wurde. Schmp. 112–113° (Lit. l. c.¹⁹): 112–114°. Ausbeute 7,2 g (54,5% d. Th.).

2. Carbobenzoxyl-glycyl-nitro-L-arginin

3,18 g (7,2 mMole) Z-glycyl-nitro-L-arginin-äthylester wurden in 20 cm³ Methanol gelöst und mit 7,8 cm³ 1-n. NaOH bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stde. verseift. Nach der Neutralisation mit Salzsäure wurde das Methanol i. Vak. abgezogen und das Z-nitrodipeptid durch Ansäuern mit verd. Salzsäure als Öl gefällt, das im Eisschrank erstarrte. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser. Ausbeute 2,7 g (90,7% d. Th.). Schmp. 144–145°; $[\alpha]_D^{25} = +12,8 \pm 0,5^\circ$ ($c = 1,06$ in Äthanol). Lit.: 139–140°²⁰; 145°³; 142–145°²¹. $R_f = 0,2$ (in SBN²², Chlorverfahren²³).

3. Carbobenzoxyl-glycyl-nitro-L-arginyl-glycinbenzylester

a) Synthese nach der Anhydrid-Methode:

Zu der auf -10° abgekühlten gut gerührten Lösung von 2,05 g (5 mMole) Z-glycyl-nitro-L-arginin und 0,51 g (5 mMole) Triäthylamin in 30 cm³ Tetrahydrofuran wurden 0,54 g (5 mMole) Chlorameisensäure-äthylester und 30 Min. später eine Lösung von 2,43 g (7,5 mMole) Glycinbenzylester-benzolsulfonat²⁴ und 0,76 g (7,5 mMole) Triäthylamin in 18 cm³ Chloroform zugetropft. Das Kühlbad wurde anschließend entfernt und die Reaktionslösung nach Erreichen der Raumtemperatur mit 1-n. HCl, KHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die so gereinigte Chloroformlösung hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 2,26 g einer spröden amorphen Masse. Nach mehrfachem Umfällen aus Chloroform/Äther und längerer Aufbewahrung im Eisschrank begann die Kristallisation. Die Umkristallisation erfolgte aus Chloroform/Äther. Schmp. 92–94°. Ausbeute 1,73 g (62% d. Th.).

C₂₅H₃₁O₈N₇ (557,6) Ber. C 53,85 H 5,61 N 17,59.
Gef. C 54,09 H 5,64 N 17,79.

b) Synthese nach der Carbodiimid-Methode:

Die Lösung von 2,05 g (5 mMole) Z-glycyl-nitro-L-arginin in 40 cm³ Tetrahydrofuran wurde mit einer Mischung von 2,43 g (7,5 mMole) Glycinbenzylester-benzolsulfonat²⁴ und 0,76 g (7,5 mMole) Triäthylamin in 15 cm³ Methylchlorid und mit 1,27 g (6,2 mMole) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde zur Zerstörung des überschüssigen Dimids mit Essigsäure geschüttelt, vom Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. verdampft. Der Rückstand wurde in Essigester aufgenommen, die Lö-

¹⁷ J. O. WARWICKER, Shirley Inst. Mem. **33**, 1 [1960]; J. Textile Inst. **51**, T 289 [1960].

* Mit Z wird hier und in der Folge der Carbobenzoxylrest

¹⁸ M. BERGMANN u. L. ZERVAS, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 [1932].

¹⁹ H. ZAHN u. J. F. DIEHL, Z. Naturforschg. **12b**, 85 [1957].

²⁰ H. O. VAN ORDEN u. E. L. SMITH, J. biol. Chemistry **208**, 751 [1954].

²¹ K. HOFMANN, W. G. PECKHAM u. A. RHEINER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 238 [1956].

²² H. ZAHN u. R. KOCKLÄUNER, Biochem. Z. **325**, 339 [1954].

²³ H. ZAHN u. E. REXROTH, Z. analyt. Chem. **148**, 181 [1955].

²⁴ H. K. MILLER u. H. WAELSCH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1092 [1952].

sung filtriert und mit 1-n. HCl, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Häufiges Umfällen aus Chloroform/Äther führte zur Kristallisation. Schmp. 92–93°. Ausbeute 1,78 g (64% d. Th.). Der Mischschmelzpunkt mit dem nach a dargestellten Produkt ergab keine Depression.

4. Glycyl-L-arginyl-glycin-acetat

1,11 g (2 mMole) Z-glycyl-nitro-L-arginyl-glycin-benzylester wurden in Methanol/Eisessig (10 : 1) mit Palladiummohr unter starkem Vibrieren in 10 Stdn. katalytisch hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mehrfach mit Äthanol i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Wasser/Methanol zur Kristallisation gebracht und aus Wasser/Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 582 mg (84% d. Th.). Schmp. 177–179°.

$C_{12}H_{24}O_6N_6$ (348,4) Ber. C 41,37 H 6,94 N 24,12.
Gef. C 41,15 H 6,86 N 24,29.

Debye-Scherrer-Aufnahme (Netzebenenabstände in Å, Intensitäten der Reflexe geschätzt).

4,53 (6); 4,07 (10); 3,48 (6); 3,00 (2); 2,43 (1); 1,61 (2).

Glycyl-L-arginyl-glycyl-L-alanyl-glycin-acetat

1. Carbobenzoxyl-glycyl-nitro-L-arginyl-glycyl-L-alanyl-glycin

3,2 g (7,6 mMole) Z-glycyl-nitro-L-arginin wurden in einer Mischung von 150 cm³ abs. Tetrahydrofuran, 15 cm³ Dimethylformamid und 1,1 cm³ (8 mMole) trockenem Triäthylamin unter Rühren gelöst, auf –8 °C gekühlt und 0,85 cm³ (8,8 mMole) Chlorkohlensäureester in etwas Tetrahydrofuran so eingetropft, daß die Temperatur unter –5° blieb. Nach 20 Min. wurden 1,9 g (9,3 mMole) Glycyl-L-alanyl-glycin⁸ in 9,3 cm³ 1-n. NaOH tropfenweise zugegeben, nach einigen Min. das Kühlbad entfernt und unter Weiterrühren langsam auf Raumtemperatur gebracht, die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 5 cm³ Wasser und

etwas Bicarbonatlösung aufgenommen. Das nach Ansäuern mit verd. Salzsäure ausgefallene Öl wurde in eine multiplikative Verteilung eingesetzt. Es wurde eine vollautomatische Apparatur mit 200 Elementen benutzt, die je 25 cm³ Ober- und Unterphase enthielten. Als Lösungsmittelgemisch diente sek. Butanol/Chloroform/Wasser 2 : 3 : 5. Bei einer Verteilungstemperatur von 12,5° betrug die Verteilungszahl 1,12. Der Verdampfungsrückstand der entspr. Elemente wurde in Methanol gelöst, durch langsames Eindunsten desselben schied sich die Substanz in Flocken ab, die mit Methanol gewaschen wurden. Umkristallisation erfolgte aus Methanol, welches einige Tropfen Wasser enthält. Ausbeute 0,85 g (18% d. Th.). Schmp. 200–207°. $R_f=0,6$ (in SBA, Chlorverfahren).

$C_{23}H_{33}N_9O_{10} \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (604,6)

Ber. C 45,7 H 5,67 N 20,85.

Gef. C 46,0 H 5,89 N 20,82.

2. Glycyl-L-arginyl-glycyl-L-alanyl-glycin-acetat

0,7 g (1,15 mMole) Z-nitropeptid wurden in 100 cm³ 80-proz. Äthanol und 5 cm³ Eisessig gelöst und mit Palladiummohr unter Vibrieren 11 Stdn. hydriert. Die filtrierte Peptidlösung wurde i. Vak. auf 2 cm³ eingeengt und mit 50 cm³ Methanol versetzt. In der Kälte fiel das Pentapeptid-acetat zunächst flockig, dann gallertig aus. Zweimaliges Auswaschen der getrockneten Substanz mit Methanol lieferte ein analysenreines Präparat mit einem Erweichungspunkt von 145 °C. Ausbeute 440 mg (92% d. Th.).

$C_{17}H_{32}N_8O_8 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (485,5)

Ber. C 42,05 H 6,85 N 23,1.

Gef. C 41,91 H 7,11 N 22,96.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium (Forschungsvorhaben A 229), dem Internationalen Wollsekretariat, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.