

des einen Reaktionsproduktes im Sinne eines vollständigeren Abbaus des Substrats beeinflusst werden.

6. Kaliumcyanid konkurriert mit dem Substrat um die prosthetische Gruppe der Do. Dabei ist seine Eigenschaft als Carbonylreagens und nicht als Schwermetallinhibitor massgebend.

7. Natriumsulfid, Thioharnstoff und Kaliumcyanid schalten die DDR. 2 aus.

8. Es wird eine Theorie der Bindung zwischen Substrat und prosthetischer Gruppe der Do. entwickelt.

Ich danke Fr. *M. Gerber* für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Aus dem physiologisch-chemischen Institut der
Universität Basel.

158. Contribution à l'étude de la constitution de la fibroïne de soie

par Kurt H. Meyer, M. Fuld et O. Klemm.

(24. X. 40.)

On se rappelle que *Bergmann* et *Niemann*¹⁾ ont émis l'hypothèse d'un arrangement périodique des restes d'amino-acides des molécules protéiques. Une étude analytique de la fibroïne de soie faite par ces auteurs²⁾ aboutit à la conclusion que ce protide possède également un arrangement périodique des restes des amino-acides. D'après les analyses de *Bergmann* et *Niemann*, la fibroïne contient 43,8 % de glycolle, 26,4 % d'alanine, 13,2 % de tyrosine; ces chiffres ainsi que ceux d'autres auteurs leur permettent d'affirmer que dans la chaîne polypeptidique de la fibroïne, chaque deuxième reste est constitué par le glycolle, chaque quatrième par l'alanine et chaque seizième par la tyrosine. Comme *Bergmann* et *Niemann* le constatent eux-même, ce résultat est en contradiction avec l'interprétation de l'examen aux rayons X, tel qu'il a été pratiqué par *Meyer* et *Mark*³⁾. La soie donne un diagramme de fibre qui permet de constater, dans les domaines cristallisés, des arrangements identiques se répétant le long de l'axe de la fibre après deux restes d'acides aminés. L'hypothèse la plus simple interprétant ces faits est la suivante: à l'intérieur des cristallites, des restes de glycolle et d'alanine alternent le long d'une chaîne à valences principales, l'alanine pouvant probablement aussi être remplacée par la sérine qui possède à peu près

¹⁾ *M. Bergmann* et *C. Niemann*, *J. Biol. Chem.* **115**, 77 (1936); **118**, 301 (1937).

²⁾ *M. Bergmann* et *C. Niemann*, *J. Biol. Chem.* **122**, 578 (1938).

³⁾ *K. H. Meyer* et *H. Mark*, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, Leipzig 1930.

les mêmes dimensions; les autres restes d'acides aminés ne se trouvent pas compris dans les cristallites proprement dits dont la présence est révélée aux rayons X, mais sont situés en dehors de ceux-ci. Cela n'empêche pas que ces autres restes peuvent appartenir à la même chaîne que les restes de glycocolle et d'alanine, car il est parfaitement possible que dans une chaîne à valences principales, certains chaînons concourent à la formation d'un cristallite (micelles à franges), tandis que d'autres de la même chaîne se trouvent dans des régions amorphes.

Dans les lignes qui suivent, nous relatons quelques essais faits pour élucider l'hypothèse de *Bergmann*.

Nous avons commencé par doser la tyrosine dans de la fibroïne de soie purifiée, à l'aide de la méthode de *Folin et Marenzi*¹⁾, et nous avons suivi la variation de sa teneur au cours de la dégradation du fil de soie. Dans la fibroïne, nous avons trouvé moins de tyrosine que *Bergmann* et *Niemann*, c'est-à-dire seulement 10,8% au lieu de 13,2%. Nous avons pu confirmer ainsi le résultat plus ancien d'*Abderhalden*²⁾ (11%). Nous avons appliqué aussi le mode opératoire de *Bergmann* et *Niemann*; nous avons constaté que le précipité cristallisant d'abord des produits d'hydrolyse, et que ces auteurs ont considéré comme de la tyrosine pure, n'en contient que 87%; il est donc souillé d'impuretés, probablement de phénylalanine et de leucine. A notre avis, il se pourrait que ce fait explique le chiffre élevé que *Bergmann* et *Niemann* ont trouvé pour la teneur en tyrosine.

Le chiffre de 10,8% pour la teneur en tyrosine n'est guère compatible avec la périodicité admise par *Bergmann*, car la tyrosine ne constituerait pas chaque seizième reste, mais chaque vingtième, ce qui ne cadre pas avec son schéma. Signalons ici que d'autres espèces de soie possèdent des teneurs en tyrosine divergeant de celle de la fibroïne de *Bombyx mori*; dans la fibroïne d'*Antherea Mylitta*, nous avons trouvé 8,6% de tyrosine; *Abderhalden*, *Fischer* et d'autres ont donné pour la teneur en tyrosine de diverses espèces de soie des chiffres variant entre 11 et 3,6%³⁾.

Nous avons aussi attaqué la fibroïne de soie par un traitement au bromure de lithium, en dosant dans le résidu la tyrosine et l'azote aminé libre. La teneur en tyrosine n'a pratiquement pas varié, l'azote aminé par contre est tombé à la moitié (cf. la communication suivante).

En outre, nous avons fait des essais en vue d'établir si la tyrosine est comprise dans les parties cristallines et si par exemple elle se substitue parfois à un reste d'alanine. Cette substitution ne

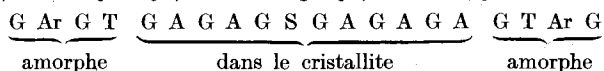
¹⁾ O. Folin et A. J. Marenzi, J. Biol. Chem. **83**, 89 (1929).

²⁾ E. Abderhalden, Z. physiol. Ch. **120**, 207 (1922).

³⁾ E. Abderhalden et collab., Z. physiol. Ch. **58**, 337 (1908); **59**, 236 (1900); **61**, 256 (1909); **62**, 129 (1909); **64**, 460 (1910); **80**, 198 (1912).

paraît pas très probable a priori parce que la molécule de tyrosine est beaucoup plus volumineuse que celle de l'alanine, mais néanmoins certains auteurs l'ont admise. Si les restes de tyrosine font partie du réseau cristallin, le diagramme aux rayons X devrait subir une modification lorsqu'on fixe sur la tyrosine un reste volumineux par copulation. Nous avons constaté que la soie fixe à peu près la quantité de sel diazonium qui correspond à sa teneur en tyrosine. Le diagramme aux rayons X n'en est pas modifié. Or, vu la faible teneur en histidine, seul le reste phénolique de la tyrosine entre en ligne de compte pour la fixation du reste diazoïque. L'observation que nous venons de relater permet donc de conclure à la répartition de la tyrosine hors des cristallites.

La netteté des interférences aux rayons X de la soie montre que les cristallites possèdent une longueur très appréciable et comprennent au moins six périodes d'identité le long de l'axe de la fibre. On pourrait dès lors représenter par le schéma suivant la structure de la chaîne à l'intérieur des cristallites et hors de ceux-ci (G = glycyl, A = alanyl, T = tyrosyl, Ar = arginyl, S = séryl):



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La fibroïne de soie (*Bombyx mori*, soie brute d'origine japonaise) a été dégommée par traitement, jusqu'à poids constant, par de l'eau de savon à 2% à l'ébullition, puis lavée et séchée. Pour le dosage de la tyrosine, nous avons suivi exactement les indications de *Folin* et *Marenzi*¹⁾. Deux déterminations effectuées chaque fois avec environ 50 mgr. de fibroïne nous ont donné:

Tyrosine 10,82% ; 10,64%

Selon les indications de *Bergmann* et *Niemann*²⁾, 70 gr. de fibroïne ont été hydrolysés en milieu acide; après élimination de l'excès d'acide chlorhydrique, on a neutralisé la solution au moyen d'oxyde d'argent jusqu'à un p_H de 2. Cette liqueur, concentrée et conservée à la glacière, a laissé déposer un précipité cristallin qui, lavé et séché, contenait 87% de tyrosine (d'après *Folin* et *Marenzi*).

De la soie sauvage (probablement d'*Antherea Mylitta*) de la «*Tien Cheng Tung Filature*» à Antung (Mandchourie) a été dégommée et analysée comme décrit plus haut, on a trouvé:

tyrosine 8,6%

Modifications chimiques en cours de dégradation.

1 gr. de fibroïne sèche suspendu dans du bromure de lithium aqueux à 60% est chauffé à reflux au bain d'huile pendant 262 heures. On filtre sur *Büchner* et lave à l'eau jusqu'à disparition de la réaction au nitrate d'argent dans les eaux de lavage. Le filtrat rendu alcalin copule immédiatement avec l'acide diazobenzène-sulfonique avec production d'une coloration rouge-foncé. Les fibres ont perdu leur brillant; elles sont beaucoup moins résistantes à la traction; elles ont perdu 68% de poids. Dosage de tyrosine:

¹⁾ loc. cit.

²⁾ J. Biol. Chem. **122**, 588, 589 (1938).

tyrosine 10,24%

Nous avons dosé l'azote aminé libre dans la soie brute, la sérécine et la fibroïne (dans celle-ci avant et après traitement avec du bromure de lithium à l'ébullition) d'après *van Slyke*, à l'aide d'un appareil modifié pour l'analyse de substances insolubles, et dont on trouvera la description dans la communication suivante.

Cocons (<i>Bombyx mori</i>) non dégomés . . .	trouvé	N_{NH_2}	0,46%
„ „ „ dégomés	„	N_{NH_2}	0,19%
Sérécine des cocons	„	N_{NH_2}	0,53%
Fil de soie (<i>Silkworm</i>)	„	N_{NH_2}	0,26%

La solution de gomme obtenue contenait de l'ammoniaque libre. Evidemment, cette ammoniaque est formée aux dépens des fonctions amide des restes d'acides dicarboxyliques, au cours du dégomage.

Soie brute, dégomée, portée à l'ébullition dans du bromure de lithium durant 14 heures (perte de poids 16%) :

tyrosine 0,071; 0,073%

Copulation de la soie avec l'acide diazobenzène-sulfonique. 1 gr. de fibroïne a été suspendu dans 20 cm³ de bicarbonate de sodium à 8% ; on a ajouté ensuite 0,3 gr. d'acide diazobenzène-sulfonique dans 30 cm³ de bicarbonate de sodium à 8%, puis encore 2 gr. de carbonate de sodium solide. La fibroïne se colore lentement en rouge-brun; la solution se colore également. Après 4 semaines de repos à 4°, la fibroïne a été filtrée, lavée à l'eau, l'alcool et l'éther, pesée. Augmentation de poids 0,1040 gr. (10,4%).

Dans un autre essai, on a constaté une augmentation de poids de 13%.

Avec une teneur en tyrosine de 10,7%, et pour le cas d'une copulation quantitative des restes de tyrosine, l'augmentation de poids calculée est de 12,3%.

Après la copulation, le diagramme aux rayons X est le même qu'avant.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique
et organique de l'Université.

159. Appareil de dosage de l'azote aminé dans des substances solides, d'après *van Slyke*

par O. Klemm et Kurt H. Meyer.

(24. X. 40.)

Lors du dosage de l'azote aminé libre au moyen de l'appareil de *P. P. van Slyke*, on introduit la substance à analyser sous forme d'une solution dans le ballon de désamination, rempli d'acide acétique nitrifié, et débarrassé d'air. Sous cette forme, le procédé ne se prête évidemment pas à l'analyse de substances insolubles, notamment de fibres telles que la laine ou la soie. On peut effectuer par contre le dosage dans ces cas en introduisant la substance solide pesée dans le ballon de désamination, en chassant ensuite l'air par du gaz carbonique et en y introduisant finalement l'acide acétique nitrifié. Les modifications à apporter à l'appareil ressortent du dessin: la burette d'introduction est remplacée par une tubulure d'introduction inclinée vers le bas et munie d'une fermeture étanche. Le tube d'écoulement est supprimé.