

gruppe, aber auch durch eine verschieden starke Beeinflussung der Aldehydgruppe durch das Lösungswasser bedingt sein. Die Bildung von Polyoxymethylenhydraten in wäßrigen Formaldehydlösungen läßt erkennen, daß zwischen der Aldehydgruppe des Formaldehyds und dem wäßrigen Anteil Wechselwirkungen bestehen, in deren Folge es zur Entwicklung einer Alkoholfunktion<sup>9</sup> kommt. Letztere dürfte der Grund für das abweichende Verhalten des Formaldehyds sein, da eine ähnliche Beeinflussung der Aldehydgruppe beim wenig löslichen Furfuraldehyd nicht anzunehmen ist.

#### Zusammenfassung.

Die Formaldehyd- und Furfurolaufnahme von isolierten Säureligninen aus verdünnten wäßrigen Lösungen erfolgt in verschiedener Weise, und zwar entspricht erstere annähernd Lösungsgleichgewichten (*Henry'sches Gesetz*), letztere dagegen reinen Adsorptionsgleichgewichten.

### Richtungsabhängige UV-Absorption und Chromophore in höher orientiertem\* Seidenfibroin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein, J. O. Fixl und O. Kratky.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 27. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Mißt man das ultraviolette Absorptionsspektrum von Seidenfibroin, das dem Spinnschlauch spinnreifer Raupen entnommen und noch im nativen Zustand mittels eines Gefriermikrotoms in  $4\mu$  dicke Blättchen geschnitten wurde, so erhält man eine Bande, die mit dem u. a. von *Holiday*<sup>1</sup> gemessenen Lösungsspektrum des Tyrosins bei  $p_H = 8,8$  quantitativ übereinstimmt. Eine Messung des  $p_H$ -Wertes der Hämolymphe der Raupe unter Stickstoff mittels Glaselektrode und Ultra-Jonograph ergab den Wert von  $p_H = 8,7$ .

Es absorbiert somit im Spektrum des Seidenfibroins im Gebiet zwischen 3200 bis  $4500\text{ mm}^{-1}$  praktisch nur der Tyrosinchromophor, dessen Absorption durch die Peptidbindung in keiner Weise beeinflusst wird. Wie bei Aktomyosin<sup>2</sup> können demnach auch beim Seidenfibroin die Angaben

<sup>9</sup> *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 248 und 235. Berlin: Springer-Verlag. 1932.

\* Unter „höherer Orientierung“ ist eine Ausrichtung der Mizellen nach Längsachse und Querdimensionen gemeint (*Kratky* und *Kuriyama*<sup>5</sup>).

<sup>1</sup> *E. R. Holiday*, *Biochem. J.* **30**, 1803 (1936).

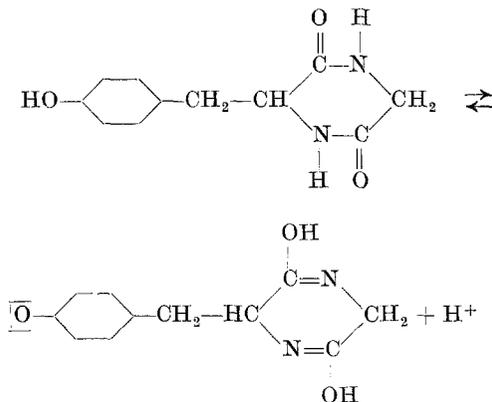
<sup>2</sup> *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, *J. Polymer Science* (im Druck).

von *Anslow* und *Nassar*<sup>3</sup> sowie *Mohler*<sup>4</sup> bezüglich einer Eigenabsorption der Peptidbindung im Gebiet von zirka  $3600 \text{ mm}^{-1}$  ( $280 \text{ m}\mu$ ) in keiner Weise bestätigt werden.

Legt man die native Spinnrüse wenige Sekunden in 2%ige Essigsäure, so werden die Präparate dehnbar.<sup>5</sup> Der Einfluß dieser Säure äußert sich im Absorptionsspektrum von analog geschnittenen ungedehnten Folien in einer Senkung um 0,04 in  $\log m$  bei der Wellenzahl des Minimums und einer hypsochromen Verschiebung um  $30 \nu$ .<sup>6</sup> Dies bedeutet eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes des phenolischen OH im Tyrosin entsprechend einer  $p_H$ -Änderung von 8,8 auf 8,6. Dehnt man die mit 2%iger Essigsäure behandelte Spinnrüse unter gleichzeitigem Walzen, so verflacht sich die Absorptionskurve durch Heben des Minimums ohne Veränderung der Wellenzahl. Dabei ergeben sich nun Kurven, die sich durch etwaige Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes des phenolischen OH im Tyrosin sicher *nicht* interpretieren lassen. Die flachen Absorptionskurven lassen sich vielmehr nur mit dem Auftreten einer zusätzlichen Absorption erklären. Durch Subtraktion der Absorption des nativen Seidenfibroins bzw. Tyrosins bei  $p_H = 8,8$  von der gedehnten Fibroinfilme erhält man eine Differenzkurve mit einem scharfen Maximum bei  $4050 \text{ mm}^{-1}$ .

Wenn auch eine endgültige Zuordnung dieser Differenzbande noch nicht möglich ist, so erscheint die Annahme naheliegend, daß sie der

chromophoren Gruppe  $> \text{C} \begin{array}{l} \text{C}=\text{N}- \\ \text{N}=\text{C}< \end{array}$  angehört, zumal die gleiche Bande im Spektrum des Glycyl-tyrosinanhydrids



<sup>3</sup> G. A. *Anslow* und S. C. *Nassar*, J. opt. Soc. Americ. **3**, 118 (1941).

<sup>4</sup> H. *Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena: Gustav Fischer. 1943.

<sup>5</sup> O. *Kratky* und S. *Kuriyama*, Z. physik. Chem., Ser. B **11**, 363 (1931).

<sup>6</sup> Der Extinktionsmodul  $m$  ist definiert als der Quotient  $E/d$  ( $E$  = Extinktion,  $d$  = Schichtdicke in cm).

<sup>7</sup> E. *Bürgermeister* und E. *Schauenstein*, bisher unveröffentlichte Versuche.

bei  $p_H = 8,8$  auftritt<sup>7</sup> und andererseits eine Absorption der  $\text{>C=N-}$  Gruppe bei  $\nu' = 4000 \text{ mm}^{-1}$  durchaus möglich erscheint.<sup>8</sup>

Die Hebung des Minimums schwankt zwischen den Werten von  $\Delta \log m = 0,03$  bis  $0,16$  unter noch nicht geklärten Bedingungen, wobei es jedoch auf ein ganz bestimmtes Verhältnis von Walzung zu Dehnung anzukommen scheint, während bloßes Walzen oder Dehnen allein zu keinem meßbaren Effekt führt.

Untersucht man derart gewalzt-gedehnte Präparate mit polarisiertem UV-Licht<sup>9</sup> (d. h. mit nur zwei jeweils normal aufeinander schwingenden Vektoren), so zeigt sich:

1. Ist die Schwingungsebene eines Vektors parallel zur Dehnungsrichtung des Filmes, erhält man das Tyrosinspektrum ohne meßbare Beteiligung der Zusatzabsorption. Der parallel zur Dehnungsrichtung schwingende Vektor wird stärker absorbiert als der normal dazu schwingende (Tabelle 1) ( $\Delta \log m \simeq 0,1$ ).

2. Bei einem Winkel von  $25$  bis  $65^\circ$  zwischen Dehnungsachse und Schwingungsebene des Lichtvektors tritt das flache überlagerte Band auf, wobei die Absorptionsintensität der beiden zueinander normal schwingenden Vektoren innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0,03 \log m$ ) übereinstimmt.

3. Bei Winkeln von  $0$  bis  $25^\circ$  zwischen Dehnungsachse und Schwingungsebene des Lichtes zeigt das Spektrum den zu erwartenden Übergangstyp.

Tabelle 1.

Seidenfibroinfilm gewalzt, gedehnt	Extinktionser- höhung in $\log m$ $\nu' = 3950 \text{ mm}^{-1}$
Präparat I. . . . .	0,15
„ II. . . . .	0,06
„ III. . . . .	0,07
„ IV. . . . .	0,12
„ V. . . . .	0,15

Höher orientierte Seidenfibroinfilme zeigen demnach eine *doppelte* Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption, und zwar — nach 1. — hervorgerufen durch die anisotrope Absorption des bei Dehnung und Walzung orientierten Tyrosinchromophors, und — nach 2. — durch das Auftreten einer neuen Absorption innerhalb eines bestimmten Winkelbereiches zur Kettenachse.

In Anbetracht der noch nicht erschöpfend untersuchten Verhältnisse bei der Anregung auch der einfachen Chromophore, wie  $\text{>C=C<}$ ,  $\text{>C=N-}$ ,  $\text{>C=O}$ , durch polarisiertes Licht erscheint es derzeit noch

<sup>8</sup> G. Kortüm, Z. physik. Chem., Ser. B **43**, 271 (1939).

<sup>9</sup> Die bisher angewendete Messmethode beruht im wesentlichen auf den Angaben von G. Scheibe, Z. Elektrochem. **49**, 372 (1943).

nicht möglich, die beobachteten Erscheinungen endgültig und quantitativ zu interpretieren. Alle bisherigen Ergebnisse sprechen jedoch dafür, daß daraus neue Erkenntnisse über die Struktur der Faserproteine und die Energiefortleitung in Eiweißkörpern erwartet werden dürfen.<sup>10</sup>

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

## Spektrographischer Nachweis von Diketopiperazinen im Seidenfibroin.

(Vorläufige Mitteilung.)

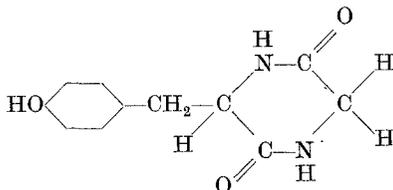
Von

J. O. Fixl und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Wie in der vorangegangenen kurzen Mitteilung<sup>1</sup> dargelegt wurde, erweist sich das ultraviolette Absorptionsspektrum von nativem Seidenfibroin als quantitativ identisch mit dem Tyrosinspektrum in wäßriger Lösung. Dieses Ergebnis beweist, daß die Absorptionsbande des Tyrosins durch die Peptidbindung nicht meßbar beeinflusst wird. An Hand des aufgenommenen Spektrums von Glycyl-tyrosinanhydrid



kann damit aber auch als erwiesen gelten, daß im nativen Seidenfibroin kein meßbarer Anteil der Tyrosinmoleküle an Diketopiperazinringe gebunden vorliegt. So weit also die Bindung der Tyrosinmoleküle pars pro toto als Maß für den Bindungszustand im Gesamtprotein angesehen werden darf, ist nach unseren Messungen die primäre Anwesenheit von Diketopiperazinen im nativen Protein auszuschließen.

Dieser Sachverhalt ändert sich jedoch bei einer Alkalibehandlung von Seidenfibroin wesentlich: Während kalte, 0,5%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur das Spektrum von Fibroinfilmen in das Lösungsspektrum von Tyrosin bei einem  $p_H$ -Wert von 9,2 überführt, verändert

<sup>10</sup> K. Wirtz, Z. Naturforsch. II b, H. 3/4 (1947).

<sup>1</sup> E. Schauenstein, O. Fixl und O. Kratky, Mh. Chem. 80, 143 (1949).