

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.)

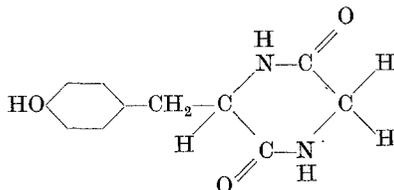
Von

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).

die gleich konzentrierte Lauge nach kurzem Erwärmen auf 60 bis 70° C das Spektrum grundlegend: *Man erhält nun quantitativ das Spektrum des Glycyltyrosinanhydrides bei einem  $p_H$ -Wert von 13.* Bemerkenswert ist, daß die Reaktion unterhalb 40° praktisch nicht eintritt, während sie unmittelbar nach Erreichen der Temperatur von 60° fast augenblicklich vor sich geht.

Daß es sich hierbei tatsächlich um Diketopiperazine handelt, wurde nunmehr an Hand der charakteristischen  $p_H$ -Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Glycyltyrosinanhydrid nachgewiesen.

1. Entfernt man die in den Film eingedrungene Natronlauge durch Auswaschen im fließenden Wasser, so erhält man quantitativ das Spektrum des Glycyltyrosinanhydrids, das einem  $p_H$ -Wert von 6,3 entspricht und die typische Extinktionserhöhung des Absorptionsminimums und Rotverschiebung des kurzwelligen Maximums aufweist.

2. Behandelt man einen solchen Film mit Phosphatpuffer vom  $p_H$  8,8, so ergibt sich ebenfalls das diesem  $p_H$  entsprechende Spektrum des Diketopiperazins.

3. Trocknet man einen mit Natronlauge behandelten Seidenfibroin-film an der Luft, so resultiert das Spektrum von Glycyltyrosinanhydrid, das einem  $p_H$ -Wert von 8,8 entspricht.

Eine weitere Einwirkung von Natronlauge führt nunmehr erwartungsgemäß einen Abbau der Diketopiperazinringe herbei: Nach 24stündiger Einwirkung unter mehrmaligem Erwärmen erhält man wieder quantitativ das normale Spektrum von l-Tyrosin bei  $p_H$  13.

Tabelle 1.

	l-Tyrosin $p_H$ 13	Glycyltyrosin-anhydrid $p_H$ 13	Seidenfibroin, mit 0,5% NaOH behandelt	
			2 Min. bei 65°	nach 24 St.
$\log m_{\max} - \log m_{\min} \dots$	0,30	0,20	0,22	0,30
$\nu'_{\max} \dots \dots \dots$	3400	3440	3430	3400
$\nu'_{\min} \dots \dots \dots$	3720	3660	3670	3710

Wenn auch über die Wirkungsweise des Alkali bzw. den Bildungsmechanismus der Diketopiperazinringe noch keine näheren Aussagen möglich sind, so kann doch bereits gesagt werden, daß die Natronlauge erst sekundär zu einer irreversiblen Bildung solcher Diketopiperazine führt, wie sie auch in der Tat von *Abderhalden*<sup>2</sup> beim Alkaliabbau von Seidenfibroin auf chemisch-präparativem Weg isoliert worden sind.

Allerdings ist hierbei im Gegensatz zu der Ansicht *Abderhaldens* eine

<sup>2</sup> *E. Abderhalden*, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Wien: Urban Schwarzenberg. 1944.

sekundäre Bildung nicht auszuschließen, sondern hier experimentell mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Die Untersuchungen werden weitergeführt und an dieser Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

## Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XIX., vorläufige Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IV.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

Unsere Arbeiten über die Härtung von Phenolen mit Hexa führten zum Ergebnis, daß als Zwischenprodukte dieser Reaktion Poly-(oxy-benzyl-)amine entstehen. Die bisher untersuchten monoreaktiven Phenole, das 2,4-Dimethylphenol<sup>1</sup> und das 2,6-Dimethylphenol,<sup>1, 2</sup> lieferten eine kristallisierbare Di- bzw. Tri-(oxy-benzyl-)aminoverbindung. Diese Zwischenprodukte gehen beim Erhitzen für sich oder glatter beim Erhitzen mit einem Überschuß an Ausgangsphenol unter Abspaltung von Methylamin bzw. Ammoniak in Diphenylmethanverbindungen<sup>1, 2</sup> über. Analog verhalten sich die Zwischenprodukte von polyreaktiven Phenolen.<sup>3</sup>

Um diese Erkenntnisse weiter zu sichern, dehnten wir unsere Versuche auf einige andere Phenole aus. Das 2,4-Dichlorphenol reagiert bei der Härtung mit Hexa analog dem 2,4-Dimethylphenol; es gelang sowohl die entsprechende Dibenzylaminoverbindung zu fassen als auch den Übergang in das Diphenylmethanderivat zu bewerkstelligen. Durch dieses Versuchsmaterial dürfte der Ablauf der Härtingsreaktion mit Hexa bei monoreaktiven Phenolen genügend geklärt sein.

Um den Reaktionsablauf bei polyreaktiven Phenolen näher kennen zu lernen, führten wir Versuche mit 3,4-Dimethyl-, p-tert.-Butyl-phenol und Phenol aus. Die Phenole I und II liefern bei einer Reaktionstemperatur von etwa 130 bis 140° mit Hexa Härtingsprodukte, die aus Lösungsmitteln als mikrokristalline, schwach gelbe Substanzen erhalten werden können. Sie bestehen den Ergebnissen der Mol.-Gew.-Bestimmungen und den N-Werten nach aus Verbindungen, die durchschnittlich aus vier bis fünf durch Dimethylenaminobrücken verketteten Phenolkernen

<sup>1</sup> A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1948).

<sup>2</sup> A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss, Mh. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> A. Zinke und F. Hanus, Mh. Chem. 78, 311 (1948).