

**308. Hans Fischer: Notiz zum Verhalten des
d-Leucyl-*l*-tryptophans gegen autolytische Fermente.**

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

In einer kurzen Notiz¹⁾ beschrieb ich das *d*-Leucyl-*l*-tryptophan und erwähnte, daß dieser Körper durch Pankreatin schwach, durch zerhackte Leber stark gespalten wird, nachgewiesen durch die stark positive Tryptophan-Reaktion. (Rotfärbung mit Bromwasser.)

Daß Kontrollproben ohne Zusatz des Körpers angesetzt wurden, ist selbstverständlich, und wurde daher nicht besonders erwähnt. Abderhalden²⁾ macht nun in einer kürzlich erschienenen Arbeit ausführlich auf diese Notwendigkeit aufmerksam und meint, daß meine Angabe über Spaltung von *d*-Leucyl-*l*-tryptophan der Nachprüfung bedürfe, da bei analog zusammengesetzten Dipeptiden durch Zusatz von Hefepreßsaft keine Spaltung erzielt wurde.

Ich habe nun mein analysiertes Präparat nochmals geprüft und bin bei wiederholt angesetzten Versuchen mit Hefeauszug³⁾ zu demselben Resultat gelangt, wie früher, daß durch autolytisches Ferment *d*-Leucyl-*l*-tryptophan unzweifelhaft gespalten wird.

Um nun die gleiche Methode wie Abderhalden anzuwenden, und um Einblick in die quantitativen Verhältnisse der Spaltung zu gewinnen, wandte ich auch die »optische Methode« an, von deren Ausführung damals Abstand genommen wurde, da es sich ja nur um einen ganz kurz orientierenden Versuch handelte.

Als Kontrollversuch für die Wirksamkeit des Hefenauszuges wurde zunächst Glycyl-Tryptophan in 1.2-prozentiger Lösung⁴⁾ angesetzt. Es ergab sich eine unzweifelhafte Abspaltung von Tryptophan, nachgewiesen durch die entstehende Linksdrehung.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4320 [1909].

²⁾ Emil Abderhalden und Josef Schuler, diese Berichte **43**, 907 [1910].

³⁾ Emil Fischer, diese Berichte **27**, 2985 [1894].

⁴⁾ Abderhalden gibt (Zeitschr. für physiol. Chem. **66**, 139) an, daß er mit 10-prozentiger Glycyl-tryptophan-Lösung arbeitet. Bei dieser Konzentration, die man kaum in der Siedehitze erreicht, krystallisiert bei 37° bereits der größte Teil des Glycyl-tryptophans aus. Woran dieser Unterschied der Löslichkeit liegt, vermag ich nicht anzugeben. Es scheint auch eine Differenz im Geschmack zu bestehen; mein Präparat schmeckt süß, während Abderhalden und Kempe (diese Berichte **40**, 2744 [1907]) einen bitteren Geschmack angeben.

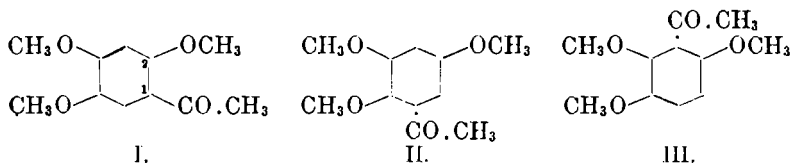
d-Leucyl-*l*-tryptophan wurde nun in 0.6-prozentiger Konzentration angewandt, ohne daß auch nur der geringste Unterschied in der Drehung innerhalb 24 Stunden festgestellt werden konnte. Daß jedoch trotzdem eine Spaltung eingetreten war, bewies die auch hier im Verhältnis zur Kontrollprobe bedeutend verstärkte Bromreaktion.

Es geht daraus hervor, daß die Spaltung des *d*-Leucyl-*l*-tryptophans keine sehr ausgiebige ist, aber durch die stark positive Bromreaktion steht die Spaltung doch unzweifelhaft fest. Auch steht der Anwendung der optischen Methode auf *d*-Leucyl-*l*-tryptophan nicht nur seine Schwerlöslichkeit in Wasser hindernd im Wege, sondern auch der Umstand, daß das Tryptophan die gleiche Drehungsrichtung besitzt, wie das Ausgangsmaterial, während *d*-Leucin kaum dreht.

309. J. Reigrodski und J. Tambor: Synthese des 2.3-Dioxy-flavons.

(Eingegangen am 16. Juni 1910.)

Läßt man auf den Oxyhydrochinon-trimethyläther Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein Monoketon, ein Oxy-chinacetophenon-trimethyläther, für den theoretisch drei Strukturformeln in Betracht zu ziehen sind:



Zwischen diesen 3 Formeln läßt sich die Entscheidung zugunsten der Formel I aus folgendem Grunde treffen:

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole oder deren Alkyläther tritt der Säurerest stets in die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe oder zum Oxalkylreste. Eine Ausnahme bildet, soweit uns bekannt ist, nur der Orcindimethyläther, der, mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, zwei stellungsisomere Monoketone¹⁾ liefert.

¹⁾ Diese Berichte 39, 4040 [1906]; 41, 793 [1908].