

**337. Emil Abderhalden: Bemerkung zu der Mitteilung von Stefan Goldschmidt und Christian Steigerwald: Über den Abbau von Proteinen durch Hypobromit<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Physiolog. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 18. Juli 1925.)

Goldschmidt und Steigerwald berichten in der genannten Arbeit über vergleichende Versuche, in denen sie Diketo-piperazine, Dipeptide und bestimmte Eiweißkörper der Wirkung von Hypobromit aussetzten. Sie kommen zum Schlusse, daß Diketo-piperazine und Dipeptide sich gegenüber dem genannten Reagens verschieden verhalten, und daß vor allem Eiweiß ein Verhalten zeigt, das mit großer Wahrscheinlichkeit die Annahme gestattet, daß in ihm Diketo-piperazin-Ringe vorhanden sind. Auffallenderweise gedenken die beiden Autoren nur des Umstandes, daß von mir und meinen Schülern (und auch von anderen Forschern) bei der Hydrolyse von Proteinen Diketo-piperazine erhalten worden sind, wobei sie darauf hinweisen, daß die Bedingungen, unter denen der Abbau der Proteine erfolgt ist, die sekundäre Bildung von Diketo-piperazinen nicht ausschließen. Hierzu ist zu bemerken, daß von uns selbst wohl das eingehendste Material über die Bedingungen, unter denen aus Dipeptiden Diketo-piperazine entstehen, aufgebracht worden ist<sup>2)</sup>. Ferner muß hervorgehoben werden, daß eine ganze Reihe von Verbindungen gewonnen werden konnte, in denen mehr als zwei Aminosäuren enthalten sind, und von denen zwei einen Diketo-piperazin-Ring bilden<sup>3)</sup>. Die beiden Autoren haben vor allen Dingen vollkommen versäumt, mitzuteilen, daß ich mit meinen Schülern schon vor einiger Zeit umfassende Untersuchungen über das Verhalten von Diketo-piperazinen, Dipeptiden bzw. allgemeiner Polypeptiden und Eiweißstoffen gegenüber verschiedenen Eingriffen ausgeführt habe, um auf diesem Wege Einblick in die Struktur der Proteine zu erhalten. Die Arbeit der genannten Autoren schließt sich an dieses Arbeitsgebiet vollkommen an. So sind Diketo-piperazine, Dipeptide und Eiweißstoffe der Reduktion und Oxydation ausgesetzt worden. Es ergaben sich dabei zum Teil ganz charakteristische Unterschiede<sup>4)</sup>. So konnten aus Dipeptiden bestimmte Umwandlungsprodukte bei der Reduktion erhalten werden und ebenso bei derjenigen von Diketo-piperazinen. Im letzteren Falle entstanden die zu erwartenden Piperazine. Aus Eiweiß und auch aus Peptonen konnten gleichfalls Piperazine gewonnen werden, und zwar vermochten wir einige davon zu identifizieren. Durch Oxydation mit Permanganat erhielten wir aus Eiweiß Oxamid neben anderen Produkten. Dieselbe Verbindung ließ sich aus Diketo-piperazinen gewinnen, nicht aber aus

1) B. 58, 1346 [1925].

2) Emil Abderhalden und Ernst Komm, H. 139, 147 [1924].

3) Emil Abderhalden und H. Suzuki, H. 127, 281 [1923]; Emil Abderhalden, H. 128, 119 [1923], 131, 286 [1923]; Emil Abderhalden und Ernst Komm, H. 129, 106 [1923], 132, 1 [1924].

4) Emil Abderhalden und W. Stix, H. 132, 238 [1924]. — Emil Abderhalden und Ernst Schwab, H. 139, 68, 169 [1924], 143, 290 [1925]. — Emil Abderhalden, Emil Klarmann und Ernst Schwab, H. 135, 180 [1924]; Emil Abderhalden, Emil Klarmann und Ernst Komm, H. 143, 128 [1924], 144, 234 [1925]; vergl. auch Emil Abderhalden und Ernst Komm, H. 139, 181 [1924], 140, 99 [1924].

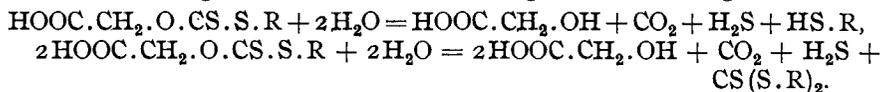
Dipeptiden (mit Ausnahme von Glycyl-glycin). Die erwähnten vergleichenden Untersuchungen werden auf breiter Basis nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Der Zweck dieser Mitteilung ist, darauf hinzuweisen, daß von mir und meinen Mitarbeitern nicht nur aus Eiweiß Diketo-piperazine isoliert worden sind, vielmehr die Arbeitsrichtung, die Goldschmidt und Steigerwald eingeschlagen haben, bereits seit einiger Zeit im hiesigen Institut verfolgt wird. Selbstverständlich ist es außerordentlich wünschenswert, wenn die so wichtige Frage nach der Struktur der Proteine von möglichst vielen Seiten in Angriff genommen wird, und je mehr eindeutiges Material für die Annahme einer bestimmten Struktur zusammengetragen wird, umso wertvoller ist das, und umso fruchtbarer werden die Ergebnisse auf biologische Probleme übertragen werden können. Es geht aber nicht an, sich über zahlreiche vorhandene Forschungen, die genau in der gleichen Richtung liegen, kurzerhand hinwegzusetzen. Es handelt sich ja nicht nur um eine reine Spekulation, sondern es liegen mühevoll experimentelle Untersuchungen vor. Der einzelne Forscher kann sich mit der Deutung der erhaltenen Ergebnisse in verschiedener Weise auseinandersetzen, er darf sie aber nicht einfach übergehen.

### 338. Bror Holmberg:

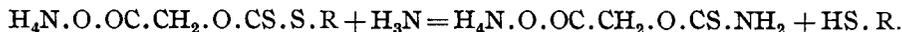
#### Stereochemische Studien, IX.: Über Carbothion-äpfelsäuren.

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Vor längerer Zeit fand der Verfasser<sup>1)</sup>, daß die Glykolsäure in alkalischer Lösung Schwefelkohlenstoff unter Xanthogenat-Bildung addiert und in ein  $\alpha, \Delta$ -dithiocarbon- oder carbothionon-glykolsaures Salz<sup>2)</sup> übergeht. Beim Umsetzen dieses Salzes mit Haloidestern entstehen neue Estersäuren vom Typus I, welche indessen ziemlich unbeständig sind und schon beim Erhitzen in den eigenen wäßrigen Lösungen langsam, in neutralen und noch mehr in alkalischen Lösungen schneller nach den folgenden Gleichungen zerfallen:



Dieses Zerfalls hat sich vor kurzem B. Groth bedient, um Phenacylmercaptan<sup>3)</sup> und auch andere Keto-mercaptane darzustellen; präparativ wertvoller als der Umsatz mit Wasser oder Alkalien ist aber die Einwirkung von Ammoniak und primären oder sekundären Aminen, welche dabei oft nur Mercaptan abspalten unter Bildung einer Amidocarbothion- oder Thiocarbinon-glykolsäure, z. B.:



Die Ester-carbothionon-oxysäuren dürfen demnach ein gewisses Interesse beanspruchen nicht nur als Mittel zur Charakterisierung von Oxy-säuren, sondern auch als Ausgangsmaterialien für die Darstellung anderer Verbindungen, von denen besonders die Amidocarbothion-oxysäuren ihres viel-

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertat., Lund 1906, S. 9 und 34—44; J. pr. [2] **71**, 291 [1905], **75**, 173 [1907], **79**, 257 [1909], **84**, 634 [1911].

<sup>2)</sup> Betreffs der hier gebrauchten Nomenklatur vergl. die in der Fußnote 6 zitierte Abhandlung oder A. Ahlquist, J. pr. [2] **99**, 45 [1919].

<sup>3)</sup> Arkiv för kemi, mineralogi och geologi **9**, Nr. 1 [1924]; C. **1924**, I 1036.