

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester aus 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-phenylester durch Oxydation.

Wir oxydierten 5 g 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-phenylester in 150 ccm Eisessig nach Zugabe von 5 g geschmolzenem Kaliumacetat mit 3,2 g  $\text{CrO}_3$  in 200 ccm Eisessig wie beim Äthylester angegeben (s. o.). Der in guter Ausbeute entstandene Methyl-anthrachinon-carbonsäure-phenylester war durch einen lebhaft gelben, hartnäckig anhaftenden Körper verunreinigt, von dem wir ihn durch öfteres Umkrystallisieren abwechselnd aus Benzol, Essigester und Alkohol befreit haben. Er bildete dann blaßgelbe Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ester von Scholl und Renner<sup>18)</sup> lagen bei 218—219°. Der Ester verändert seine Farbe beim Schmelzen nicht.

### 198. Julius v. Braun, Hugo Kröper und Wilhelm Reinhardt: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

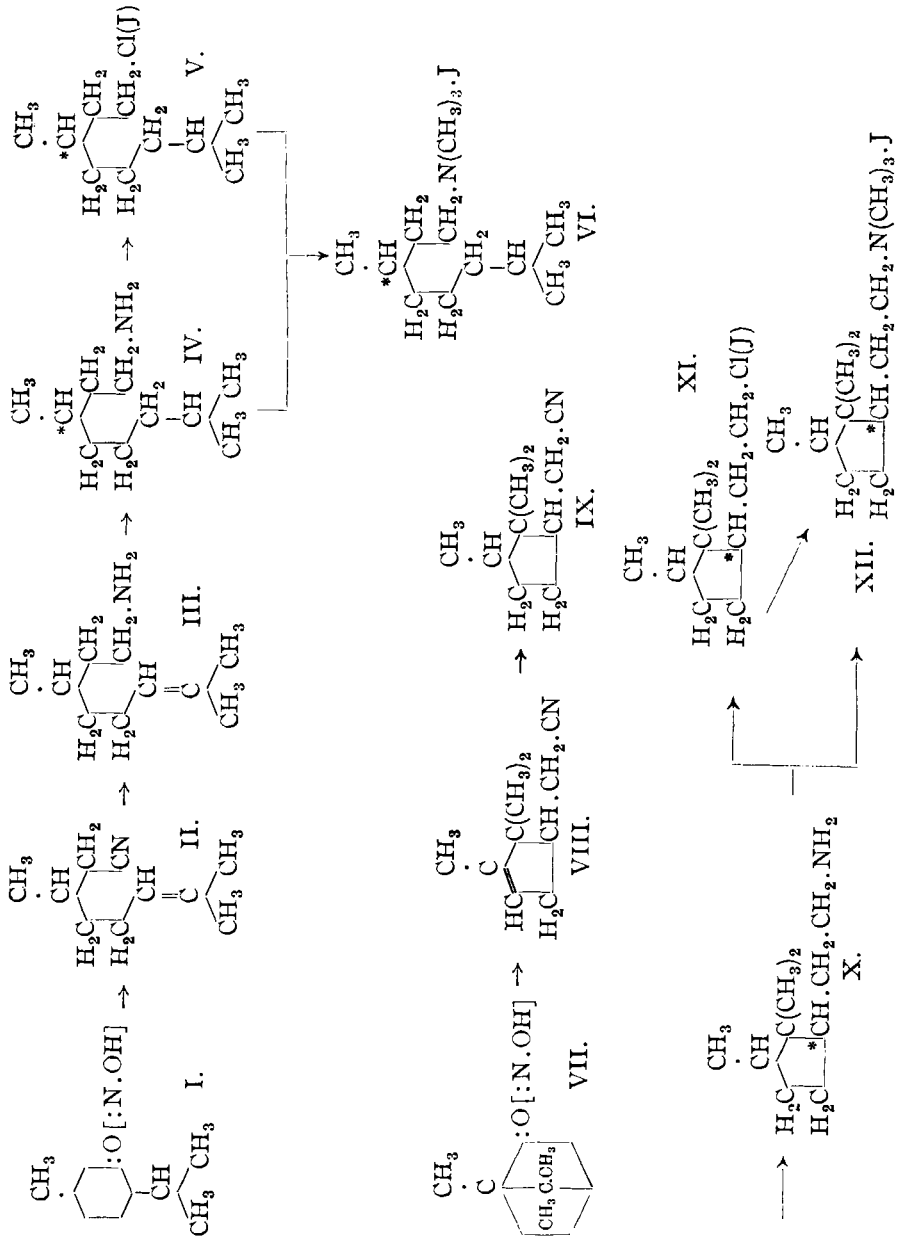
(Eingegangen am 27. März 1929.)

Eine recht wichtige Rolle bei Übergängen von Einzelgliedern der Terpen-Reihe ineinander, und zwar sowohl im offenen wie im cyclischen Gebiet, spielt bekanntlich der Ersatz der Amino-Gruppe durch Hydroxyl bzw. Halogen: er ermöglicht — um nur einige Beispiele herauszugreifen — eine Carbonsäure  $\text{X}.\text{CO}_2\text{H}$  über das ihr entsprechende Nitril  $\text{X}.\text{CN}$  und dessen Reduktionsprodukt  $\text{X}.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  mit einem Alkohol  $\text{X}.\text{CH}_2.\text{OH}$  bzw. Chlorid  $\text{X}.\text{CH}_2.\text{Cl}$  genetisch zu verknüpfen; er gestattet, dank der Möglichkeit, Oxime cyclischer Ketone zu Nitrilen offener Säuren aufzuspalten, die Brücke von einem cyclischen Keton  $\text{X} > \text{C}:\text{O}$  über ein offenes Nitril  $\text{X}'.\text{CN}$  und ein Amin  $\text{X}'.\text{CH}_2.\text{NH}_2$  zu einem offenen Alkohol  $\text{X}'.\text{CH}_2.\text{OH}$  bzw. Aldehyd  $\text{X}'.\text{CHO}$  zu schlagen; er erlaubt, die Verbindung zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, über dessen  $\text{NOCl}$ -Anlagerungsprodukt und die daraus durch  $\text{HCl}$ -Wegnahme und Reduktion der Nitroso-Gruppe entstehende Base mit einem ihr entsprechenden Alkohol herzustellen.

Der gewöhnliche Weg, den man beim Ersatz einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch  $\text{OH}$  einzuschlagen pflegt, die Behandlung einer primären Base mit salpetriger Säure, ist bekanntlich recht unzuverlässig: die Reaktion ist unter Umständen mit intramolekularen Umlagerungen verbunden, die Struktur — und selbstverständlich der räumliche Bau — des Reaktionsproduktes ist oft unsicher, an Stelle eines einheitlichen Stoffes resultiert nicht selten ein Gemisch. Zuverlässig in struktureller Beziehung ist dagegen, wie zahlreiche, in vergangenen Jahren von dem einen von uns ausgeführte Versuche gezeigt haben, die Behandlung der Benzoylverbindung einer primären Base  $\text{X}.\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$  mit  $\text{PCl}_5$  (bzw.  $\text{PBr}_5$ ), die zu einem Gemisch von Benzonitril,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ , und leicht in einen Alkohol  $\text{X}.\text{OH}$  verwandelbarem Chlorid  $\text{X}.\text{Cl}$  (bzw. Bromid  $\text{X}.\text{Br}$ ) führt. Die für Konfigurations-Bestimmungen innerhalb der Terpen-Reihe wichtige Frage, wie

<sup>18)</sup> Siehe die voranstehende Mitteilung.

weit diese Reaktion auch in stereochemischer Beziehung zuverlässig ist, wie weit sie ein im Molekül vorhandenes Asymmetrie-Zentrum un-



einflußt läßt, ist dagegen noch wenig geklärt, denn sie ist nur in einem und dazu verhältnismäßig einfachen Fall geprüft worden: J. v. Braun und F. Jostes<sup>1)</sup> konnten zeigen, daß das aktive β-Methyl-tetramethylen-

<sup>1)</sup> B. 59, 1091 [1926].

diamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , ohne konfigurative Änderung des mit einem Sternchen bezeichneten Kohlenstoffatoms in aktives  $\beta$ -Methyl- $\alpha, \delta$ -dichlor-butan,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  (bzw. -dibrombutan), verwandelt werden kann.

Um für unsere, im Titel dieser Arbeit gekennzeichnete Untersuchungsreihe eine breitere, zuverlässigere Grundlage zu gewinnen, haben wir uns entschlossen, die Frage noch an einigen weiteren, kohlenstoff-reicheren Beispielen zu prüfen, und zwar wählten wir zu diesem Zweck einerseits das aus Menthon entstehende offene Dihydro-menthonylamin und andererseits das genetisch mit dem Campher verknüpfte cyclische Dihydro-camphylamin.

Beide Basen (IV und X), die aus Menthon- bzw. Campher-oxim (I und VII) gewonnen werden können, lassen sich nach der Benzoylierung mit  $\text{PCl}_5$  glatt spalten<sup>2)</sup>; daß der Spaltungsvorgang die mit Sternchen bezeichneten asymmetrischen C-Atome nicht beeinflußt, konnten wir auf folgendem Wege zeigen: die Chloride V und XI wurden einerseits in die entsprechenden Jodide verwandelt, diese mit Trimethylamin zu den quartären Salzen VI und XII umgesetzt und diese letzteren andererseits aus den zwei Basen direkt durch erschöpfende Methylierung dargestellt. Auf beiden Wegen resultierten quartäre Jodide von völlig gleichem Drehungsvermögen, so daß die zwei Übergänge: IV in V und X in XI in der Tat die außerhalb der  $\text{NH}_2$ -Gruppe liegenden Teile des Moleküls völlig intakt lassen.

Wir glauben, daß das nunmehr in drei Fällen festgestellte Resultat mit größter Wahrscheinlichkeit auch für viele andere Fälle Geltung haben wird, und daß man sich der Reaktion als zuverlässigen Mittels bei Konfigurations-Bestimmungen wird bedienen können. Sie ist darüber hinaus in präparativer Beziehung wichtig, weil sie optisch aktive organische Halogenverbindungen, die bisher nur sehr spärlich zugänglich waren und vielfach benötigt wurden, aus unschwer zugänglichem basischen Material zu gewinnen gestattet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dihydro-menthonylamin (IV)

wurde aus nach Wallach<sup>3)</sup> dargestelltem Menthonylamin gewonnen. Die Vorstufen dieses letzteren, das aus Menthon-oxim mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhältliche Lactam (Isoxim) und dessen mit  $\text{PCl}_5$  resultierendes Umwandlungsprodukt II (Menthonitril) zeigten in ihrer Drehung fast vollständige Übereinstimmung mit Wallachs Angaben ( $[\alpha]_D^{20}$  für II fanden wir gleich  $-12.23^\circ$ , statt  $-11.49^\circ$ ). Die Reduktion des Nitrils mit Natrium-Alkohol lieferte uns dagegen bei mehreren Ansätzen ein ungesättigtes, analysenreines Amin (Sdp.<sub>18</sub> 96–98°), dessen optische Aktivität sich nicht unerheblich geringer als bei Wallachs Versuchen erwies ( $+0.55^\circ$  bis  $+0.6^\circ$ , statt  $+1.1^\circ$  im 1-dm-Rohr); es ist sehr wahrscheinlich, daß die Einwirkung von Alkali in gewissem Ausmaße eine Racemisierung am asymmetrischen C-Atom bewirkt, so daß ein optisch völlig einheitliches Amin auf diesem Wege vielleicht überhaupt kaum erhalten werden kann. Für unsere folgenden

<sup>2)</sup> Die glatte Spaltung des ungesättigten Menthonyl- und Camphylamins bietet, wie zu erwarten war, Schwierigkeiten.

<sup>3)</sup> A. 278, 302 [1894].

Versuche, bei denen es sich nur um einen Vergleich der auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen quartären Jodide VI handelte, war natürlich die Einheitlichkeit bzw. Uneinheitlichkeit von III und IV ohne Bedeutung.

Das Chlorhydrat des Menthonylamins, dessen Schmp. wir bei 127—129° fanden, und das in 15.76-proz. wäßriger Lösung eine spezif. Drehung von rund +0.5° zeigte, nimmt in wäßriger Lösung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle langsam, aber restlos 2 Atome Wasserstoff auf. Nach dem Eindampfen, Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man das luft-beständige, farblose Chlorhydrat der gesättigten Base, das bei 123—124° schmilzt (Mischprobe mit dem Chlorhydrat von III 117—119°) und sofort analysenrein ist.

0.1181 g Sbst.: 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.1340 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NCl. Ber. C 61.97, H 12.49. Gef. C 62.19, H 12.69.

Es zeigt eine viel stärkere Drehung als das Chlorhydrat von III, und zwar fanden wir für eine 19.83-proz. Lösung in Wasser  $[\alpha]_D^{25} + 5.74^\circ$ , für eine 17.94-proz. +5.84°. Das Dihydro-menthonylamin selber siedet unter 13 mm konstant bei 85°, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und wird von Wasser kaum aufgenommen.

0.1384 g Sbst.: 0.3878 g CO<sub>2</sub>, 0.1838 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 76.34, H 14.75. Gef. C 76.42, H 14.83.

Für die Drehung im 1-dm-Rohr fanden wir +2.5°. Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann liefert eine ölige Benzoylverbindung, die auch nach tagelangem Abkühlen nicht erstarrt, sich aber in stark luftverdünntem Raum unzersetzt destillieren läßt: sie geht unter 0.3 mm konstant bei 201—202° als dicke Flüssigkeit über.

0.1314 g Sbst.: 0.3740 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON. Ber. C 78.09, H 10.42. Gef. C 77.63, H 10.53.

$d_4^{17} = 0.9595$ ,  $[\alpha]_D^{17} = -1.73^\circ$ .

#### Dihydro-menthonylchlorid und Dihydro-menthonyljodid (V).

Vermischt man die Benzoylverbindung mit 1 Mol. PCl<sub>5</sub>, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines gelben, homogenen Öls und destilliert im Vakuum, so verflüchtigt sich das zunächst gebildete Imidchlorid zum größten Teil ohne Veränderung; destilliert man aber bei gewöhnl. Druck, so tritt fast vollständige Spaltung ein: es geht erst etwas über 100° Phosphoroxchlorid über, dann steigt die Temperatur schnell auf über 200°, und es destilliert bis gegen 250° (Hauptmenge 220—230°), einen nur geringen Rückstand hinterlassend, ein gelbrotes Öl über, das nach der Behandlung mit Wasser, Ausäthern und Trocknen sich im wesentlichen unter 10 mm bei 75—80° farblos verflüchtigt. Wenn man es bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur im Rohr 5 Stdn. mit konz. HCl behandelt, so ist die Verseifung des darin enthaltenen Benzonitrils zur Benzoesäure vollständig. Man entfernt sie mit Soda und gewinnt mit ca. 40% Ausbeute reines Dihydro-menthonylchlorid als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85—87° unter 10 mm und schwachem, terpen-artigem Geruch.

0.1097 g Sbst.: 0.2726 g CO<sub>2</sub>, 0.1187 g H<sub>2</sub>O. — 0.1902 g Sbst.: 0.1576 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Cl. Ber. C 67.94, H 11.99, Cl 20.10. Gef. C 67.79, H 12.11, Cl 20.45.

$d_4^{12} = 0.8752$ ,  $\alpha = -2.24^\circ$  (1-dm-Rohr),  $[\alpha]_D^{12} = -2.56^\circ$ .

Die Umsetzung des Chlorids mit Jodnatrium in Aceton-Lösung führt zu einem unter 10 mm von 90–112° siedenden Produkt, dessen niedriger siedender Teil noch etwas Cl-haltig ist, während die von 108–112° siedende Hauptfraktion reines Dihydro-menthonyljodid darstellt. Es ist farblos und sehr geruchsschwach.

0.1503 g Sbst.: 0.1328 g AgJ. —  $C_{10}H_{21}J$ . Ber. J 47.37. Gef. J 47.76.  
 $d_4^{14} = 1.1533$ ,  $\alpha = -11.18^\circ$  (1-dm-Rohr),  $[\alpha]_D^{14} = -9.69^\circ$ .

Dihydromenthonyl-trimethyl-ammoniumjodid (VI).

Bei der erschöpfenden Methylierung von Dihydro-menthonylamin mit Jodmethyl und NaOH in der Kälte und Ausfällen mit konz. Lauge erhält man das quartäre Jodid sofort fest. Nach scharfem Absaugen, längerem Liegenlassen an der Luft und Umlösen aus Alkohol-Äther resultiert es als farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, nicht hygroskopische Krystallmasse vom Schmp. 236°.

0.1232 g Sbst.: 0.2134 g  $CO_2$ , 0.1020 g  $H_2O$ .  
 $C_{13}H_{30}NJ$ . Ber. C 47.68, H 9.24. Gef. C 47.24, H 9.26.

Eine 14.33-proz. Lösung in Alkohol von der Dichte 0.8347 zeigte eine Drehung von +0.52° im 1-dm-Rohr, woraus für  $[\alpha]_D^{18}$  der Wert +4.35° folgt.

Um das quartäre Jodid aus dem Dihydro-menthonyljodid zu gewinnen, wurde dieses in der Kälte mit benzolischem Trimethylamin einige Tage stehen gelassen. Der abgeschiedene Krystallbrei zeigte nach dem Waschen mit Äther die genaue Zusammensetzung  $C_{13}H_{30}NJ$ :

0.1302 g Sbst.: 0.0940 g AgJ. —  $C_{13}H_{30}NJ$ . Ber. J 38.79. Gef. J 39.04.

Das Salz schmolz bei 235–236° und ergab beim Polarisieren einer 13.6-proz. Lösung in Alkohol von der Dichte 0.8365 im 1-dm-Rohr den Drehwert +0.47°, woraus sich  $[\alpha]_D^{15}$  ganz übereinstimmend mit der beim ersten Präparat gefundenen optischen Aktivität zu +4.13° ergibt.

### Dihydro-camphylamin (X)

stellten wir aus dem vom Campher-oxim aus zugänglichen  $\alpha$ -Campholensäure-nitril (VIII) dar, indem wir es zunächst zum Dihydro-nitril IX und in einer zweiten Stufe zum gesättigten Amin reduzierten.

Das Dihydro- $\alpha$ -campholensäure-nitril bildet sich, wie schon Pohle<sup>4)</sup> unter Wallachs Leitung fand, sehr langsam, so daß tagelanges Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd notwendig ist, um die Doppelbindung abzusättigen. Die Drehung fanden wir bei Präparaten verschiedener Darstellung, übereinstimmend mit Pohle<sup>5)</sup>, im Durchschnitt gleich +25.5°.

Die Cyan-Gruppe in IX kann entweder mit Natrium und Alkohol oder katalytisch in Gegenwart von Ni in Dekalin-Lösung bei 150° und einem Wasserstoffdruck von ca. 25 Atmosphären reduziert werden. Die Hydrierung verläuft unter diesen Bedingungen sehr schnell, und das Produkt, das in der üblichen Weise isoliert werden kann, erweist sich in Bezug auf Dichte und Drehung mit dem Produkt der Ladenburg-Reduktion völlig identisch. Man kann daraus mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß in beiden Fällen die Konfiguration am asymmetrischen C-Atom von IX unangetastet bleibt.

<sup>4)</sup> Dissertat., Göttingen 1912.

<sup>5)</sup> vergl. Wallach, Terpene und Campher (2. Aufl.), S. 566.

Das Dihydro-camphylamin stellt eine farblose, stark basisch riechende Flüssigkeit dar, die unter 13 mm bei 88° siedet.

0.1560 g Sbst.: 0.4427 g CO<sub>2</sub>, 0.1938 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 77.40, H 13.66. Gef. C 77.39, H 13.90.

$d_4^{20} = 0.8640$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +34.72^\circ$ .

Das Chlorhydrat ist luft-beständig und schmilzt unt. Zers. bei 255°, das gut krystallisierende Pikrat zeigt den Schmp. 197°, der mit Phenylsenföl entstehende Phenyl-sulfoharnstoff kommt aus verd. Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 116° heraus.

Wie in der Dihydro-menthylamin-Reihe ist die nach Schotten-Baumann erhältliche Benzoylverbindung dickkölig, nicht krystallisierbar, läßt sich aber im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Sdp. 190° unter 0.2 mm.

0.1830 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>ON. Ber. N 5.41. Gef. N 5.45.

Für eine 12.45-proz. Lösung in Alkohol, von der Dichte 0.7830 fanden wir im 1-dm-Rohr eine Drehung von +2.57°, woraus sich  $[\alpha]_D^{20}$  zu +26.37° ergibt.

#### Dihydro-camphylchlorid und -jodid (XI).

Gegen PCI<sub>5</sub> verhält sich die Benzoylverbindung ganz entsprechend dem Benzoyl-dihydromenthylamin. Das durch Zusammenschmelzen bei Wasserbad-Temperatur gebildete Imidchlorid geht im Vakuum zum größten Teil unverändert über, bei gewöhnlichem Druck erleidet es eine Spaltung, wobei die Spaltprodukte bei etwa 200–250° als hellgelbes Öl überdestillieren. Der dunkle, aus Zersetzungsprodukten bestehende Rückstand ist aber unter diesen Umständen nicht unbedeutend (ca. 25%), so daß es sich vorteilhaft erwies, die Spaltdestillation unter 100 mm vorzunehmen. Das nach dem Weggang des Phosphoroxychlorids bei etwa 150–200° übergehende, fast farblose Destillat wird mit Wasser gut gewaschen, in Äther aufgenommen, getrocknet, noch einmal im Vakuum überdestilliert (Sdp.<sub>13</sub> 75 bis ca. 100°) und im Rohr bei wenig über 100° mit konz. HCl 5 Stdn. lang behandelt. Das von Benzoesäure mit Soda befreite Dihydro-camphylchlorid geht dann unter 13 mm bei 88° analysenrein als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch über. Ausbeute etwas über 50%.

0.1770 g Sbst.: 10.12 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (Baubigny).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Cl. Ber. Cl 20.33. Gef. Cl 20.28.

$d_4^{25} = 0.9983$ ,  $[\alpha]_4^{25} = +46.65^\circ$ .

Das mit NaJ in Aceton dargestellte Jodid siedet von 100–120° (13 mm) und enthält nur ganz wenig Chlor. Der größere, von 115–120° siedende Teil erweist sich analysenrein.

0.1336 g Sbst.: 0.1173 g AgJ. — C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>J. Ber. J 47.73. Gef. J 47.46.

$d_4^{20} = 1.0051$ ,  $[\alpha]_4^{20} = +44.72^\circ$ .

#### Dihydrocamphyl-trimethyl-ammoniumjodid (XII).

Die Vereinigung des Jodids mit Trimethylamin geht ziemlich träge vor sich und wurde durch mehrstündiges Erwärmen im Wasserbade in alkoholischer Lösung zu Ende geführt. Die mit Äther ausgefällte, luft-beständige Krystallmasse zeigte sofort einen scharfen Schmelzpunkt (277–278°), der sich bei nochmaligem Umkrystallisieren — die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich — nicht änderte.

0.1506 g Sbst.: 0.1096 g AgJ. — C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NJ. Ber. J 39.06. Gef. J 39.34.

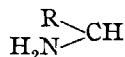
Eine 1.93-proz. Lösung in Wasser, von der Dichte 1.0053 zeigte im 1-dm-Rohr eine Rechtsdrehung von  $0.46^\circ$ , woraus sich  $[\alpha]_D^{20}$  zu  $+23.74^\circ$  berechnet.

Ganz das gleiche Produkt resultierte beim erschöpfenden Methylieren des Dihydro-camphylamins in der auf S. 1305 beschriebenen Weise. Das Präparat (gef. 39.25 J) schmolz bei  $278^\circ$  und drehte in 2.08-proz. wäßriger Lösung von der Dichte 1.0056 im 1-dm-Rohr  $0.5^\circ$  nach rechts, woraus sich  $[\alpha]_D^{20}$  zu  $+23.92^\circ$  ergibt.

### 199. W. Grassmann, H. Dyckerhoff und O. v. Schoenebeck: Über die enzymatische Spaltbarkeit der Prolin-Peptide. (Vorläuf. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akadem. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 3. April 1929.)

Die in den letzten Jahren durch H. v. Euler und K. Josephson<sup>1)</sup>, F. Waldschmidt-Leitz<sup>2)</sup>, sowie von unserer Seite<sup>3)</sup> durchgeführten Untersuchungen haben Übereinstimmung hergestellt in der Auffassung, daß bei einer bestimmten Gruppe von Peptidasen, nämlich bei der Dipeptidase und der Polypeptidase der Hefe, sowie beim Darm-Erepsin — das nach den letzten Befunden von Waldschmidt-Leitz und Mitarbeitern<sup>4)</sup> gleichfalls als ein Gemisch aus Dipeptidase und Polypeptidase zu gelten hat — die Reaktion zwischen Enzym und Substrat wenigstens teilweise durch die freie  $\alpha$ -Aminogruppe des letzteren vermittelt wird. Amino-säuren und Peptide büßen nämlich durch die Acylierung am Amino-Stickstoff — nicht aber durch Substitution an der Carboxylgruppe — die Fähigkeit ein, mit einer dieser Peptidasen in Reaktion zu treten. Auch erfolgt die Hydrolyse von Tripeptiden und höheren Polypeptiden durch die Hefe- und wohl auch die Darm-Polypeptidase nach den bisherigen Erfahrungen stets in der Weise, daß zunächst die am Amino-Ende der Peptid-Kette stehende Amino-säure abgespalten wird<sup>5)</sup>. Die Auffassung, wonach die Gruppierung



×

.CO.NH..... des Substrates für die Angreifbarkeit der Amid-Bindung (×) Voraussetzung sei, ist weiter entwickelt worden zu der Hypothese, daß die Affinitätsgruppe des Enzyms, die mit der Aminogruppe des Substrates in Reaktion treten soll, Aldehyd-Eigenschaften besitze (H. v. Euler und K. Josephson a. a. O.; siehe auch E. Waldschmidt-Leitz und G. Rauchalles<sup>6)</sup>).

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **157**, 122 [1926], **162**, 85 [1926]; B. **60**, 1351 [1927] u. a. and. O.

<sup>2)</sup> E. Waldschmidt-Leitz und Mitarbeiter, B. **60**, 359 [1927], **61**, 299, 640, 645 [1928].

<sup>3)</sup> W. Grassmann und H. Dyckerhoff, Ztschr. physiol. Chem. **175**, 18 [1928]; B. **61**, 656 [1928]. <sup>4)</sup> B. **62**, 956 [1929].

<sup>5)</sup> W. Grassmann und H. Dyckerhoff, Ztschr. physiol. Chem. **175**, 18 [1928]. Siehe dazu auch E. Abderhalden und Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. **51**, 363 [1907/08], **55**, 416, **57**, 342 [1908], **62**, 145 [1909], **66**, 277 [1910], **81**, 1 [1912].

<sup>6)</sup> B. **61**, 645 [1928].