

l-Alanin dreht in salzsaurer Lösung nach rechts, die Polypeptide drehen dagegen alle nach links. Beim Übergang vom *l*-Alanin zum *l*-Alanyl-*l*-alanin ergibt sich ein Unterschied im Drehungsvermögen, der größer ist als derjenige zwischen der spezif. Drehung des Di- und Tripeptids. Es ist dies verständlich, ändert sich doch durch Anfügung des *l*-Alanyl-Restes an das *l*-Alanin der gesamte Charakter der Verbindung. Die aus der Reihe fallende Differenz zwischen dem Tetra- und dem Pentapeptid erklärt sich offenbar dadurch, daß das letztere z. T. in kolloidem Zustand vorhanden war.

Eine Regelmäßigkeit im Verhalten von aus optisch-aktiven Aminosäuren aufgebauten Polypeptiden ließ sich bereits bei den von dem einen von uns (E. Abderhalden) gemeinsam mit Fleischmann⁵⁾ untersuchten, aus *l*-Leucin bestehenden Polypeptiden erkennen, wie die folgende Übersicht zeigt. Die Drehung wurde in normaler Natronlauge bestimmt.

		Unterschied
<i>l</i> -Leucyl- <i>l</i> -leucin	— 13.95°	} 37.41°
Di- <i>l</i> -leucyl- <i>l</i> -leucin	— 51.36°	
Tri- <i>l</i> -leucyl- <i>l</i> -leucin	— 89.95°	

Von Interesse ist, daß bei der Leucin-Kette schon das Tripeptid in Wasser unlöslich ist.

Die Versuche werden fortgesetzt, und zwar interessiert uns einerseits die Frage, in welchem Ausmaße sich auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und auf das optische Verhalten die abwechselnde Einführung von andersartigen Bausteinen geltend macht. Wir hoffen, auf diesem Wege einen Beitrag zur Frage des Wesens des Auftretens kolloider Eigenschaften erbringen zu können. Schon die vorliegenden Ergebnisse verdienen Beachtung. Es ist gewiß von Interesse, daß Verbindungen von relativ niedrigem Molekulargewicht schon kolloide Eigenschaften aufweisen. Ferner ist die Steigerung des Assoziationsvermögens mit der Zunahme der Molekulargröße des einzelnen Bausteines von Interesse. Von besonderem Interesse wird es sein, den Einfluß von isomeren Aminosäuren mit verzweigter und nicht verzweigter Kette auf die Eigenschaften von Polypeptiden festzustellen.

327. F. Arndt und L. Lorenz: Zur Einwirkung von Brom auf substituierte Äthylene.

(Eingegangen am 9. Juli 1931.)

E. Bergmann hat soeben¹⁾ seine vor kurzem²⁾ aufgestellte Formulierung des Dixanthylen-hexabromids seinerseits der von dem einen von uns früher³⁾ gegebenen und neuerdings von uns⁴⁾ nochmals besprochenen Formulierung gegenübergestellt. Das Formelbild, das Bergmann dabei als das unsrige bezeichnet, unterscheidet sich von letzterem aber dadurch, daß es der Frage nach dem Bindungszustand in den Pyronringen

⁵⁾ Emil Abderhalden u. R. Fleischmann, *Fermentforschung* **9**, 524 [1928].

¹⁾ E. Bergmann, *B.* **64**, 1481 [1931].

²⁾ E. Bergmann u. v. Christiani, *B.* **63**, 2559 [1930].

³⁾ Arndt, Scholz, *Nachtway*, *B.* **57**, 1903 [1924].

⁴⁾ Arndt u. Lorenz, *B.* **63**, 3121 [1930].

ganz aus dem Wege geht. Der wesentlichste Unterschied zwischen beiden Auffassungen kommt aber auch bei dieser Art der Gegenüberstellung zum Ausdruck, und er ist keineswegs, wie Bergmann meint, eine Frage der „Feinstruktur“, sondern ein grundsätzlicher: Nach Bergmann würde das Brom an die Kohlenstoffatome der Äthylen-Doppelbindung gebunden; nach unserer Auffassung handelt es sich um polare Brom-Aufnahme, indem dem organischen System zwei Elektronen ganz entzogen werden und dafür 2 Br zu 2Br^- reduziert werden, von denen dann jedes noch ein Br_2 addiert; diese Anionen bilden mit dem entstandenen organischen Kation ein Ionen-gitter, bei dem man von einem Bindungsort des Anions nicht reden kann. Für das im Titel genannte Gebiet, zu dem auch die Abhandlung von Bergmann und v. Christiani gehörte, ist dieser Unterschied durchaus nicht „belanglos“:

Bei der Einwirkung von Brom auf substituierte Äthylene sind nämlich drei verschiedene Fälle zu unterscheiden, worauf schon Wizinger⁵⁾ hinwies: 1. Bindung von je 1 Br an die Kohlenstoffatome der Äthylen-Doppelbindung. Hierdurch werden im allgemeinen gefärbte Äthylene entfärbt, und es wird niemals weiteres Brom an das bereits gebundene addiert. 2. Fehlen jeder Einwirkung (Tetraphenyl-äthylen, Dithioxanthylendisulfon, ferner die „charakteristische Doppelbindung“ der Fulvene). 3. Polare Brom-Aufnahme wie oben geschildert. Nach Pfeiffer und Wizinger geht dem Fall 1 als labiles Vorstadium der Fall 3 voran. Dagegen bleibt die Reaktion bei Fall 3 stehen, d. h. die polaren Salze sind mehr oder weniger stabil, wenn in konjugierter Stellung zur Äthylen-Doppelbindung sich Atome befinden, die zur Onium-Bildung fähig sind, d. h. ein „einsames Elektronen-Paar“ besitzen: also Amin-Stickstoff, Hydroxyl- bzw. Alkoxyl-Sauerstoff oder sulfidischer Schwefel. Zu Fall 3 gehören daher die Dipyrylene und Dixanthylene, ferner die Amino- und Oxy-Derivate des *asymm.* Diphenyl-äthylens und des Tetraphenyl-äthylens. Von letzteren hat Wizinger⁵⁾ gezeigt, daß sie durch polare Brom-Aufnahme farbige Salze bilden.

Die Abhandlung von E. Bergmann und v. Christiani handelte nun davon, daß die „charakteristische Fulven-Doppelbindung“ im allgemeinen zu Fall 2 gehört, sich aber bei kondensierten Fulvenen, wie z. B. Di-biphenylen-äthylen, dem Fall 1 nähert, indem 2 Br addiert werden, aber sehr locker. Bis hierhin waren wir einverstanden. Weiterhin hatten aber die Autoren die Brom-Aufnahme des Dixanthylens in Parallele gestellt zu der des Di-biphenylen-äthylens: Die Aufnahme von zwei weiteren Br_2 an die bereits addierten 2 Br sollte auf derselben „mangelnden Affinitäts-Beanspruchung“ der ersten 2 Br beruhen, die sich auch in der Lockerheit der Brom-Bindung an Di-biphenylen-äthylen äußert. Hiergegen wandten wir uns, weil es eine Verwechslung des Falles 3 und seiner inneren Ursachen mit den Fällen 1 und 2 bedeutet.

Bei all diesem ist von der Feinstruktur der Brom-Additionsprodukte noch gar nicht die Rede. Die Frage nach dieser wird erst angeschnitten, wenn es sich um das Bindungs-System innerhalb des Kations handelt. Wizinger hat, im Anschluß an die Theorie von Dilthey, seine oben erwähnten Salze als reine Di-carbenium-salze formuliert und würde zweifellos für die *holo*-Dipyrylium-salze ebenfalls eine Di-carbenium-formel befürworten. Danach würde sich die Veränderung des organischen Systems auf den Entzug zweier Elektronen der Äthylen-Doppelbindung beschränken; der entscheidende

⁵⁾ R. Wizinger, B. 60, 1377 [1927].

Einfluß der Substituenten mit „einsamem Elektronen-Paar“ wird von der Diltheyschen Schule nur dadurch zum Ausdruck gebracht, daß solche Substituenten eben als „positivierend“, d. h. die Bildung von Kation (die Elektronen-Entziehung) erleichternd, klassifiziert werden.

Viele andere Fachgenossen würden die Wizingerschen Salze als zweifach chinoide Di-onium-salze formulieren, ebenso die *holo*-Dipyrylium-salze als Di-oxonium-salze mit benzoiden Pyronringen, wie es ja auch von dem einen von uns³⁾ zuerst geschewn ist. Dadurch wird der Einfluß der sog. „positivierenden Substituenten“ formelmäßig dargestellt, nämlich als Mitwirkung ihres „einsamen Elektronen-Paares“ an einer allgemeinen Umgruppierung des gesamten konjugierten Systems, die mit dem Entzug der zwei Äthylen-Elektronen Hand in Hand geht und ihn dadurch erleichtert. Da aber die reine Di-onium-formel die Farbe vieler *holo*-Dipyrylium-salze nicht erklärt, so haben wir neuerdings⁴⁾ eine vermittelnde Stellung eingenommen: dahin, daß der wahre Zustand des Kations zwischen dem Di-carbenium- und dem Di-onium-zustand liegt. Hierauf bezog sich unsere Bemerkung, daß die frühere reine Di-onium-formel „dem tatsächlichen Zustand der Stoffe nicht vollständig entspricht.“ Auf die jetzt von Bergmann uns zugeschriebene Formel hat dieser Satz dagegen keine Anwendung, weil diese Formel die Frage nach dem Bindungs-System offen läßt.

Unsere Annahme eines Zustandes zwischen extremem Carbenium- und extremem Onium-zustand gilt natürlich nicht nur für die Dipyrylium-salze, sondern für große Gebiete⁵⁾, z. B. die Wizingerschen Salze, die Triphenylmethan-Farbstoffe usw. Zwischen den *holo*-Dipyrylium-salzen und den Wizingerschen Tetraphenyl-äthan-Farbstoffen besteht aber ein wesentlicher Unterschied: Bei letzteren würden beide extremen Formeln einen Chromophor enthalten, während bei den Dipyrylium-salzen die extreme Onium-formel Farblosigkeit erwarten läßt, und daher aus der Farbigkeit oder Farblosigkeit der Salze gewisse Anhaltspunkte über die Annäherung an den einen oder den anderen Extrem-zustand gewonnen werden können, wie in unserer Abhandlung⁴⁾ dargelegt.

Bergmann wendet sich endlich in Fußnote 6 seiner neuen Mitteilung¹⁾ gegen unser Argument, daß, bei Gültigkeit seiner Parallele zwischen der Brom-Aufnahme von Dixanthylen und Di-biphenylen-äthylen, auch die nicht-kondensierten Dipyrylene sich wie die nicht-kondensierten Fulvene verhalten müßten, also an sämtlichen Ring-Doppelbindungen Brom addieren oder substituieren müßten, während sie sich in Wirklichkeit genau wie Dixanthylen verhalten. Bergmann meint, wir hätten hier „übersehen, daß hochsubstituierte Äthylene im allgemeinen nicht zur Halogen-Aufnahme befähigt sind“ und „in nebenstehender Formel seien die Ring-Äthylen-Kohlenstoffatome doch vollkommen substituiert“. Die in der Fußnote „nebenstehende Formel“ ist aber die eines Okta-phenyl-dipyrylens. Ein solches haben wir weder in Händen gehabt noch diskutiert. Unser Argument bezog sich auf Tetra-phenyl-dipyrylen, in welchem also jede Ring-Doppelbindung nur an einem Ende ein Phenyl trägt. Ein solches System würde zweifellos an alle diese Doppelbindungen Brom addieren, wenn eben nicht die Ring-Sauerstoffatome da wären, deren „einsame Elektronenpaare“, unter cyclischer Konjugation, die Einwirkung des Broms in eine ganz andere Richtung lenken. Unser Argument bleibt also voll gültig.

⁴⁾ vergl. ~~Mann~~ A. Burawoy, B. 64, 465 [1931].