

Für Flavoxanthin-monoacetat berechnen sich: C 80,45, H 9,33 %. Für Flavoxanthin-triacetat wären die entsprechenden Werte: C 77,62, H 8,82 %.

Die Analyse spricht somit eindeutig für das Vorliegen des Diacetats. Eine zweite Acetylierung von Flavoxanthin ergab ein Diacetat, das nach Eigenschaften und Analyse genau mit der Verbindung der ersten Herstellung übereinstimmte.

Dass das Acetylierungsprodukt des Flavoxanthins ein freies Hydroxyl enthält, geht weiterhin aus dem positiven Ausfall der *Zerewitinoff*-Bestimmung hervor und ferner aus dem Verteilungsquotienten der Substanz im Methanol-Petroläther-Gemisch. Verteilt man die Verbindung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol, so werden beide Schichten annähernd gleich stark angefärbt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

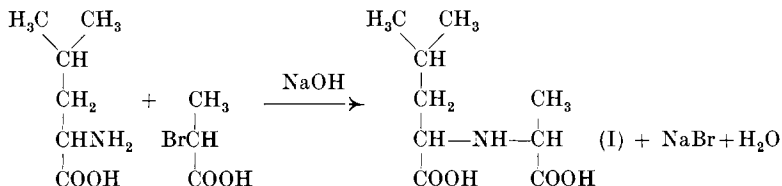
123. Weitere Versuche über die Einwirkung von Fermenten auf α, α' -Imino-dicarbonsäuren

von P. Karrer und R. Appenzeller.

(25. VII. 42.)

In Fortführung früherer Versuche¹⁾ haben wir weitere α, α' -Imino-dicarbonsäuren hergestellt und ihr Verhalten gegen die *d*-Aminosäure-oxydase und *l*-Aminosäure-oxydase aus frischem Leber- und Nierenbrei untersucht. Die betreffenden Verbindungen sind die folgenden:

1) Racemische α, α' -Imino-isocaproinsäure-propionsäure (Formel I), dargestellt aus *d, l*-Leucin und *d, l*- α -Brompropionsäure, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



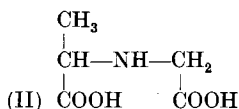
2) (+) α, α' -Imino-*l*-caproinsäure-propionsäure (Formel I), erhalten aus (–) *l*-Leucin und *l*- α -Brompropionsäure. In dieser Verbindung ist die Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms, das dem Propionsäurerest angehört, unbekannt.

3) α, α' -Imino-*l*-caproinsäure-propionsäure (Formel I) erhalten aus (–) *l*-Leucin und *d*- α -Brompropionsäure. Diese Säure liess

¹⁾ P. Karrer und R. Appenzeller, Helv. **25**, 595 (1942).

keine messbare optische Drehung erkennen. Auch sie hat im Capronsäureanteil *l*-Konfiguration, während die Konfiguration des Propionsäurerestes unbekannt ist.

4) α, α' -Imino-essigsäure-propionsäure (Formel II), dargestellt aus Glykokoll und *d, l*- α -Brompropionsäure.



5) N-Methyl-*d, l*-alanin und N-Butyl-*d, l*-alanin.

Alle vier genannten α, α' -Iminodicarbonsäuren wurden weder durch *d*-Aminosäure-oxydase noch durch die in frischem Leber- und Nierengewebe vorhandenen Fermente (*l*-Aminosäure-oxydase und andere) oxydiert. Sie schliessen sich damit in ihrem Verhalten den 3 stereoisomeren α, α' -Imino-dipropionsäuren¹⁾, sowie dem Octopin²⁾ an. Auf Grund dieser Erfahrungen erscheint es wenig wahrscheinlich, dass sich andere α, α' -Imino-dicarbon-säuren anders verhalten werden. Auch *F. Cedrangolo* und *F. Villano* konnten kürzlich zeigen, dass in der Leber und im Muskel von Ratten und Octopus keine Octopin abbauenden Fermente nachweisbar sind³⁾.

Umso auffallender ist es, dass nach den Befunden von *Keilin* und *Hartree*⁴⁾ *d, l*-N-Methyl-alanin, das wie die α, α' -Imino-dicarbon-säuren ein sekundäres Amin ist, durch *d*-Aminosäure-oxydase oxydativ desaminiert wird. Wir haben diese Angabe nachgeprüft und können sie bestätigen. Diese Empfindlichkeit gegenüber dem Ferment ist aber nicht beliebigen anderen N-Alkyl-alaninen eigen; N-Butyl-*d, l*-alanin, das wir in dieser Hinsicht prüften, verhielt sich gegen *d*-Aminosäure-oxydase beständig.

Experimenteller Teil.

Racemische α, α' -Imino-capronsäure-propionsäure
(Formel I).

Eine Lösung von 5 g *d, l*-Leucin und 6 g *d, l*- α -Brompropionsäure in 150 cm³ n. Natronlauge blieb 5 Tage bei 37° stehen. Hierauf wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Das zurückgebliebene Salzgemisch haben wir gut ge-

¹⁾ *P. Karrer* und *R. Appenzeller*, *Helv.* **25**, 595 (1942).

²⁾ *P. Karrer*, *H. Koenig*, *R. Legler*, *Helv.* **24**, 127 (1940). — *P. Karrer*, *R. Appenzeller* *Helv.* **25**, 595 (1942).

³⁾ *Archivio di Scienze biologiche* Bd. **28**, No. 3 (1942). Von dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis durch ein Separatum, das dem einen von uns durch Hrn. Prof. *Cedrangolo* zugesandt wurde.

⁴⁾ *Proc. Roy. Soc. [B]* **119**, 114 (1936).

trocknet und hernach 3 mal mit je 50 cm³ absolutem Alkohol heiss extrahiert. Nach dem Vertreiben des Alkohols im Vakuum blieb ein zäher Sirup zurück, der die Hydrochloride nicht umgesetzter Aminosäure und der gebildeten Iminosäure enthielt. Er wurde in heissem Wasser gelöst, mit derselben Gewichtsmenge Bleioxyd aufgeköcht und die Flüssigkeit heiss filtriert. Das nach dem Einengen des Filtrates erhaltene Bleisalz krystallisierte man einmal aus kochendem Wasser um. Es war dann frei von Leucin (negativer Ausfall der *van Styke*-Bestimmung), enthielt aber noch anorganische Bleiverbindungen. Die erhaltenen 5 g dieses Bleisalzgemisches wurden in 200 cm³ heissem Wasser gelöst bzw. aufgeschlämmt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Abfiltrieren des Bleisulfids und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs fällte man die in der Lösung vorhandenen Chlorionen mit Silbercarbonat, hierauf die in Lösung gegangenen Silberionen durch Schwefelwasserstoff und dampfte die Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in wenig heissem Wasser gelöst, heisser Alkohol zugesetzt, eine sofort auftretende Trübung abfiltriert und das Filtrat wieder stark eingengt. Beim Aufbewahren im Kühlschrank krystallisierte die racem. α, α' -Iminocapronsäure-propionsäure in feinen Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 239⁰ (unkorr.).

Ausbeute 165 mg Reinprodukt und 575 mg etwas tiefer schmelzende Säure.

C ₉ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C	53,17	H	8,43%
	Gef. „	53,47	„	8,25%

(+) α, α' -Imino-*l*-capronsäure-propionsäure aus *l*-Leucin und *l*- α -Brompropionsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte wie die vorbeschriebene. Ausgangsprodukte waren 6 g *l*-Leucin und 7 g *l*- α -Brompropionsäure und 200 cm³ n. Natronlauge. Ausbeute 370 mg reinste, in farblosen Nadelchen krystallisierte (+) α, α' -Imino-*l*-capronsäure-propionsäure und 330 mg mit etwas tieferem Schmelzpunkt.

Die Verbindung ist leicht wasserlöslich, etwas weniger in Alkohol. Smp. 214⁰ (unkorr.).

C ₉ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C	53,17	H	8,43%
	Gef. „	53,19	„	8,33%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,12 \times 11,2735}{1 \times 1 \times 0,0845} = +16^0$$

α, α' -Imino-*l*-capronsäure-propionsäure aus *l*-Leucin und *d*- α -Brompropionsäure.

Die Verbindung wurde durch Kondensation von 5,5 g *l*-Leucin mit 7 g *d*- α -Brompropionsäure in 200 cm³ n. Natronlauge hergestellt

und wie üblich über das Bleisalz gereinigt. Sie ist in Wasser und in Alkohol mässig löslich. Smp. 233° (unkorr.) unter Zersetzung. In wässriger Lösung konnte keine optische Drehung wahrgenommen werden.

Ausbeute 310 mg reinstes Präparat und 570 mg einer Fraktion mit etwas tieferem Schmelzpunkt.

$C_9H_{17}O_4N$	Ber. C 53,17	H 8,43%
	Gef. „ 52,89	„ 8,15%

d, l- α, α' -Imino-propionsäure-essigsäure¹⁾.

Eine optisch aktive Form der α, α' -Imino-propionsäure-essigsäure haben *E. Abderhalden* und *Edgar Haase*²⁾ aus *l*(+)-Alanin und Chloressigsäure dargestellt. Ferner beobachteten die Autoren, dass auch *l*(-)- α -Brompropionsäure in Natronlauge mit Glykokoll reagiert, wobei der nach *van Slyke* bestimmbare Aminostickstoff abnimmt; dieser letztere, qualitative Versuch wurde nicht weiter verfolgt.

Zur Herstellung der *d, l*- α, α' -Imino-propionsäure-essigsäure liessen wir 12 g *d, l*- α -Brompropionsäure und 6 g Glykokoll in 390 cm³ n. Natronlauge 5 Tage bei 37° stehen. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit unter vermindertem Druck verdampft, der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, der alkoholische Extrakt im Vakuum zur Trockene gebracht, das zurückgebliebene Produkt in Wasser aufgenommen und mit Bleiglätte gekocht. Hierbei bildet sich das Bleisalz der *d, l*- α, α' -Imino-propionsäure-essigsäure. Dieses ist in Wasser schwer löslich und kristallisiert auch aus verdünnten wässrigen Lösungen beim Erkalten aus; durch Einengen der Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen gewinnen. Ausbeute 9 g Bleisalz, vermengt mit anorganischen Bleiverbindungen.

Die Isolierung der α, α' -Imino-propionsäure-essigsäure aus dem Bleisalz erfolgte in gewohnter Art: Zerlegung des Salzes mit Schwefelwasserstoff, Ausfällen der in Lösung befindlichen Chlorionen mit Silbercarbonat, Abscheidung in Lösung gegangener Silberionen durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässrigen Lösung. Die Imino-dicarbonensäure wurde aus einer Mischung von wenig Wasser und viel Alkohol wiederholt umkristallisiert. Ausbeute 1 g. Smp. 217° (unkorr.) unter Zersetzung.

$C_5H_9O_4N$	Ber. C 40,79	H 6,19%
	Gef. „ 40,79	„ 6,39%

¹⁾ Diese Verbindung hat Hr. cand. phil. A. Kugler für uns hergestellt.

²⁾ Z. physiol. Ch. **202**, 49 (1931).

d, l-N-Methyl-alanin haben wir aus *d, l*- α -Brompropion-
säure und Methylamin nach *E. Fischer* und *v. Mechel*¹⁾ dargestellt.
Die Verbindung erwies sich bei der *van Styke*-Bestimmung frei von
primären Aminogruppen.

d, l-N-n-Butyl-alanin, käufliches Präparat, enthielt eben-
falls keinen primären Amino-stickstoff.

Fermentative Versuche.

1. Mit *d*-Aminosäure-oxydase aus Schweinenierenpulver²⁾.
Versuchsordnung (*Warburg*-Apparatur).

- a) im Reaktionsgefäß 10 mg Substanz in 1 cm³ 0,067 m. Phosphatpuffer gelöst, p_H = 7,6;
2,0 cm³ Fermentlösung³⁾. — Blindversuch mit Pufferlösung auf 3 cm³ ergänzt.
b) im Seitenansatz: 6 Tropfen Kalilauge von 40%.
c) im Gasraum: Luft.

Temperatur des Thermostaten 38°.

Fermentative Dehydrierungen mit Nierenextrakt, gemessen durch O₂-Absorption.

Zeit	<i>d, l</i> -Alanin		<i>d, l</i> -N-Methyl- alanin		<i>d, l</i> -N-Butyl- alanin		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	14 mm ³	11 mm ³	13 mm ³	14 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	1 mm ³
20'	29 mm ³	23 mm ³	26 mm ³	28 mm ³	1 mm ³	1 mm ³	0 mm ³	1 mm ³
30'	42 mm ³	32 mm ³	38 mm ³	40 mm ³	3 mm ³	3 mm ³	1 mm ³	2 mm ³
45'	62 mm ³	48 mm ³	55 mm ³	59 mm ³	4 mm ³	5 mm ³	1 mm ³	2 mm ³
60'	78 mm ³	61 mm ³	70 mm ³	73 mm ³	6 mm ³	6 mm ³	1 mm ³	3 mm ³

Zeit	Racem. α, α' -Imino- capronsäure- propionsäure		(+) α, α' -Imino- capronsäure- propionsäure		<i>d, l</i> - α, α' -Imino- essigsäure- propionsäure		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	3 mm ³	3 mm ³	3 mm ³	4 mm ³	2 mm ³	3 mm ³	1 mm ³	1 mm ³
20'	4 mm ³	3 mm ³	4 mm ³	5 mm ³	4 mm ³	4 mm ³	1 mm ³	2 mm ³
30'	6 mm ³	8 mm ³	6 mm ³	6 mm ³	7 mm ³	8 mm ³	5 mm ³	4 mm ³
45'	9 mm ³	10 mm ³	9 mm ³	7 mm ³	12 mm ³	12 mm ³	7 mm ³	6 mm ³
60'	9 mm ³	11 mm ³	9 mm ³	7 mm ³	14 mm ³	13 mm ³	7 mm ³	7 mm ³

2. Mit *l*-Aminosäureoxydase aus frischem Leber- oder
Nierenbrei. Versuchsordnung (*Warburg*-Apparatur).

- a) im Reaktionsgefäß: 10 mg Substanz in 1 cm³ 0,067-m. Phosphatpuffer (p_H = 7,6),
0,5 g frischer Rindsleberbrei in 2 cm³ 0,067-m. Phosphatpuffer aufgeschlämmt. —
Blindversuch mit Puffer auf 3 cm³ ergänzt. — Etwas Thymol.
b) im Seitenansatz: 7 Tropfen 40-proz. Kalilauge.
c) Im Gasraum: Luft.

¹⁾ B. 49, 1357 (1916).

²⁾ Dargestellt nach *H. A. Krebs*, Biochem. J. 29, 1620 (1935).

³⁾ Genaue Herstellung vgl. *Helv.* 24, 863 (1941).

Temperatur 38,7°.

Zeit	<i>d,l</i> -Alanin		<i>d,l</i> -N-Methyl-alanin		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	12 mm ³	12 mm ³	10 mm ³	11 mm ³		6 mm ³
20'	25 mm ³	26 mm ³	24 mm ³	24 mm ³		20 mm ³
30'	38 mm ³	40 mm ³	39 mm ³	39 mm ³	16 mm ³	31 mm ³
45'	55 mm ³	59 mm ³	58 mm ³	56 mm ³	26 mm ³	41 mm ³
60'	68 mm ³	71 mm ³	72 mm ³	70 mm ³	34 mm ³	46 mm ³

Zeit	α,α' -Imino- capronsäure- propionsäure ¹⁾		α,α' -Imino- essigsäure- propionsäure		Blindversuche	
0'	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³	0 mm ³
10'	9 mm ³	8 mm ³	11 mm ³	11 mm ³	13 mm ³	11 mm ³
20'	19 mm ³	18 mm ³	23 mm ³	20 mm ³	27 mm ³	20 mm ³
30'	25 mm ³	25 mm ³	32 mm ³	27 mm ³	35 mm ³	24 mm ³
45'	31 mm ³	33 mm ³	42 mm ³	33 mm ³	41 mm ³	29 mm ³
60'	37 mm ³	40 mm ³	48 mm ³	38 mm ³	49 mm ³	34 mm ³
90'	50 mm ³	53 mm ³	61 mm ³	52 mm ³	66 mm ³	47 mm ³

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

124. Zur Kenntnis der Löslichkeit von Silicium in Aluminium

von W. D. Treadwell und R. Walti.

(29. VII. 42.)

Die Löslichkeit des Siliciums in Aluminium beansprucht im Hinblick auf die Vergütungsvorgänge der Aluminiumlegierungen besonderes Interesse. Von verschiedenen Autoren sind Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden. Besonderes Gewicht kommt den Bestimmungen von *E. H. Dix* und *A. C. Heath*²⁾ und von *W. Koester* und *F. Müller*³⁾ zu, welche ihre Proben sehr ausgiebig getempert haben.

Bei den Versuchen von *E. H. Dix* und *A. C. Heath* wurden Aluminiumproben mit genau bekanntem Siliciumgehalt bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes auf der Versuchstemperatur gehalten und nun diejenige Temperatur ermittelt, bei welcher die erste Ausscheidung des Siliciums im Schliffbild eben zu erkennen war.

¹⁾ Dargestellt aus *l*-Leucin und *d*- α -Brompropionsäure.

²⁾ Am. Inst. Mining Met. Eng., Tech. Publ. **30**, 31 pp. (1927), vgl. den Auszug in Z. Metallkunde **20**, 223 (1928).

³⁾ Z. Metallkunde **19**, 52 (1927).