

als saures Sulfat  $C_{28}H_{24}NS_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ . In Farbe und Eigenschaften zeigt es sehr starke Ähnlichkeit mit dem Kristallviolett.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen haben wir Dithiobrenzcatechin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Dimethylaminostyrylbenzodithiol kondensiert und kamen in guter Ausbeute zu den leicht oxydablen Leukoverbindungen Dimethylaminophenylbenzodithiol (II)  $C_{15}H_{15}NS_2$ , F. 116°, und Dimethylaminostyrylbenzodithiol  $C_{17}H_{17}NS_2$ , F. 132 bis 134°. Beim Durchleiten von Luft durch Lösungen derselben und Behandeln mit Säuren entstehen die entsprechenden Farbstoffe. Sie stimmen in ihren Eigenschaften weitgehend mit den kürzlich von WIZINGER und SODER<sup>2)</sup> beschriebenen Homologen aus 4-Methyldithiobrenzcatechin und Dimethylaminobenzoesäure bzw. Dimethylaminostyrylsäure überein.

Bei Cyaninanalogen ist die Anwesenheit eines Stickstoffatoms, das zu einer Ammoniumgrenzstruktur Anlaß geben könnte, nicht notwendig. Dithiobrenzcatechin gibt mit Chlormalondialdehyd Bis-[benzodithioly]-chlormethan  $C_{15}H_{11}S_4Cl$ , das beim Durchleiten von Luft durch die feuchte Chloroformlösung in ein rotes Farbsalz  $C_{15}H_9S_4Cl \cdot 2H_2O$  übergeht. Brommalondialdehyd reagiert analog.

II. Chem. Institut der Humboldt-Universität, Berlin

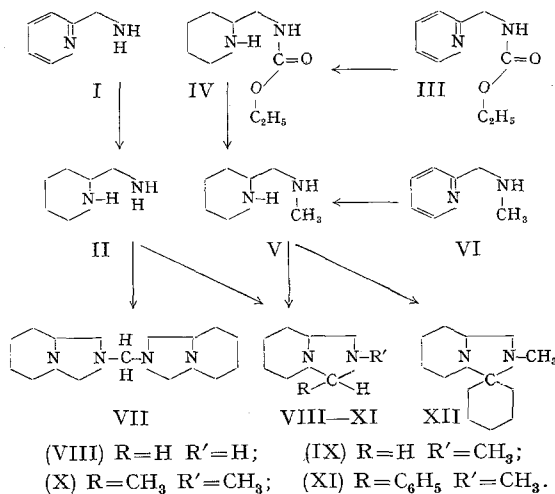
OTTO NEUNHOEFFER und ALOIS NOWAK

Eingegangen am 31. Juli 1958

<sup>1)</sup> BRAND, K., u. O. STALLMANN: J. prakt. Chem. 107, 358 (1924). — <sup>2)</sup> WIZINGER, R., u. L. SODER: Chimia 12, 79 (1958).

#### Synthese von 2-Azaindolizidin und 2,3-substituierten Abkömmlingen

Einen bequemen Weg zur Darstellung von 2-Azaindolizidinen stellt, wie wir fanden, die Kondensation von Pipecolylamin (II) bzw. Pipecolylmethylamin (V) mit Carbonylverbindungen dar. Abweichend von T. R. NORTON<sup>1)</sup> konnten wir (II) durch katalytische Hydrierung von Picolylamin (I) bei Normaldruck und 50° mit Pt/Eisessig erhalten. Kp: 66 bis 67°/12 Torr. (Lit. Kp: 80 bis 81°/18 Torr). Ausbeute: 64% d. Th.



(V) ließ sich auf zwei Wegen gewinnen: 1. durch katalytische Hydrierung von Pipecolylmethylamin (VI) mit Pt/Eisessig (Ausbeute 74% d. Th.); 2. durch  $LiAlH_4$ -Behandlung von Pipecolylamin-carbonsäureäthylester (IV) (Ausbeute 41% d. Th.), der durch katalytische Reduktion von Pipecolylamin-carbonsäureäthylester (III) leicht zugänglich ist.

(IV) stellt ein farbloses Öl dar, das beim Stehen zu einer kristallinen Masse erstarrt. Schmp.: 58,5 bis 59,5° (aus Xylol). Ausbeute: 81% d. Th. —  $C_9H_{18}N_2O_2$  (186,25). Ber.: C 58,04; H 9,74; N 15,04. Gef.: C 58,30; H 9,70; N 15,08.

(V) bildete eine farblose Flüssigkeit. Kp: 70 bis 71°/12 bis 13 Torr.  $C_7H_{16}N_2$  (128,2). Ber.: C 65,57; H 12,58; N 21,85. Gef.: C 65,51; H 12,92; N 21,75.

(II) ergab mit einem Mol Formaldehyd 2-Azaindolizidin (VIII). Wasserhelle Flüssigkeit, Kp: 70°/12 Torr. Ausbeute: 59% d. Th.  $C_7H_{14}N_2$  (126,20). Ber.: C 66,62; H 11,18; N 22,2. Gef.: C 66,46; H 11,49; N 22,49.

Mit überschüssigem Formaldehyd entstand Di-(2-azaindolizidin)-methan (VII), farbloses Öl, Kp: 140°/0,3 Torr, das

beim Stehen zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte. Schmp.: 32 bis 33°. Ausbeute: 74% d. Th.  $C_{18}H_{26}N_4$  (264,40). Ber.: C 68,13; H 10,68; N 21,2. Gef.: C 67,69; H 11,02; N 21,50.

Mit (V) wurden folgende Kondensationen durchgeführt: 1. mit Formaldehyd zum 2-Azamethylindolizidin (IX), wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 62,5 bis 63°/12 bis 13 Torr. Ausbeute: 79% d. Th.  $C_8H_{16}N_2$  (140,22). Ber.: C 68,52; H 11,50; N 19,98. Gef.: C 68,71; H 11,57; N 19,75.

2. mit Acetaldehyd zum 2-Aza-2,3-dimethylindolizidin (X), farblose Flüssigkeit. Kp: 75°/16 Torr. Ausbeute: 80% d. Th.  $C_9H_{18}N_2$  (154,25). Ber.: C 70,07; H 11,76; N 18,16. Gef.: C 69,54; H 11,75; N 18,62.

3. mit Benzaldehyd zum 2-Azamethyl-3-phenylindolizidin (XI), farbloses Öl. Kp: 143 bis 144°/12 Torr. Ausbeute: 61% d. Th.  $C_{14}H_{20}N_2$  (216,32). Ber.: C 77,73; H 9,32; N 12,95. Gef.: C 77,99; H 9,59; N 13,15.

4. mit Cyclohexanon zum spiranartig verknüpften 2-Azamethyl-3-cyclopentamethylenindolizidin (XII), farblose Flüssigkeit. Kp: 102°/0,4 bis 0,5 Torr bzw. 157 bis 158°/27 Torr. Ausbeute: 35% d. Th.  $C_{18}H_{24}N_2$  (208,35). Ber.: C 74,94; H 11,61; N 13,45. Gef.: C 74,72; H 11,71; N 13,62.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Bonn

KARL WINTERFELD und HORST SCHÜLER

Eingegangen am 28. Juli 1958

<sup>1)</sup> NORTON, T. R., A. A. BENSON, R. A. SEIBERT u. F. W. BERGSTRÖM: J. Amer. Chem. Soc. 68, 1330 (1946).

#### Quelques particularités des protéines du maïs révélées par l'analyse polarographique

La valeur alimentaire des protéines est déterminée non seulement par leur contenu en acides aminés mais aussi par leur macrostructure. Le fait est explicable parce que l'attaque enzymatique est précédée par la formation d'un complexe enzyme-protéine. Or, les centres actifs enzymatiques se couplent spécifiquement avec certains groupements du substratum pour former ce complexe, les liaisons résultantes en conditionnant la vitesse et la nature de la démolition que l'édifice protidique subit et donc les possibilités d'utilisation par l'organisme animal.

Parmi les méthodes employées pour préciser certaines particularités de la structure des protéines et leur comportement envers des enzymes spécifiques, l'analyse polarographique peut fournir des indications intéressantes, que nous avons déjà mentionnées<sup>1)</sup>. Dans le présent travail nous signalons quelques particularités des protéines du maïs, céréale qui occupe une place de plus en plus importante dans l'alimentation de l'homme et des animaux.

TROPP et STOYE<sup>2)</sup> sont les premiers qui ont remarqué que les protéines d'origine végétale (gliadine et glutéline du blé et du seigle) se comportent différemment des protéines animales du point de vue polarographique. Nous avons enregistré les vagues catalytiques selon Brdicka (avec  $Co^{II}$ ) d'une solution de zéine de maïs (dans KOH 1%) isolée par la méthode de OSBORNE<sup>3)</sup>. On peut utiliser même les extraits bruts aqueux ou alcooliques de la farine de maïs car l'aspect et la hauteur des vagues dépendent seulement de la nature et de la concentration en protéine, fait établi par TROPP et STOYE<sup>2)</sup>.

Dans la Fig. 1 sont tracées les courbes catalytiques des extraits obtenus à l'aide de différentes solutions. On remarque que l'alcool éthylique, surtout concentré, dénature la structure macromoléculaire de la zéine jusqu'au point d'annuler complètement l'action catalytique sur le potentiel de réduction de la solution test de BRDICKA. Il faut remarquer que l'alcool est l'agent utilisé le plus fréquemment pour l'extraction de la zéine. La solution saline de NaCl n'altère pas la macrostructure de la protéine comme il ressort de la même figure (tracé 3).

L'échauffement à l'ébullition provoque l'accroissement de la hauteur des vagues (Fig. 2). Le même effet est produit aussi par la digestion trypsique, avec la pancréatine de porc (Fig. 3). Ces constatations peuvent être attribuées soit à la précipitation d'un certain inhibiteur à l'ébullition, soit à la décomposition des complexes protidiques natifs, qui provoquent la libération des groupements prototropiques. Contrairement au maïs l'extraction par l'alcool de la farine du blé ne provoque aucune modification sur l'activité polarographique des protéines extraites (Fig. 4).